

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université du 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : électrochimie et corrosion

Présenté par :

CHABANE CHAHINEZ & CHENIKHER ZINEB

**Dosage d'un antibiotique par méthodes électrochimiques en vue
d'application anticorrosive**

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le jury :

<i>P^r</i> . K. BELMOKRE	Professeur .Univ. 20 Août 1955 Skikda	Présidente
<i>D^r</i> . H.FERKOUS	MCA Univ. 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice
<i>D^r</i> .N.BENACHOUR	MCB Univ. 20 Août 1955 Skikda	Rapportrice

Année Universitaire : 2021 / 2022

Remerciements

En premier lieu, on remercie Dieu le tout puissant qui nous a donné la force de mener a terme ce travail.

Nous remercions Monsieur **K.BELMOKRE**, responsable du parcours de Master professionnel électrochimie-corrosion et professeur a l'université du 20 Aout 1955 Skikda.

Ma gratitude a mon enseignante, docteur a l'université 20 aout 1955 Skikda, **Dr. NAIMA BENACHOUR** pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses judicieux conseils assez utile et fructueux, qu'elle n'a pas hésité à nous accorder pour la réalisation de ce travail.

Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, qu'elle reçoit l'expression de nos remerciements les plus sincères.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à l'équipe des différents laboratoires du département de Chimie : Mme **NOURA ABDENOURI**, Mme **KHAWLA FLIGHA** et Mme **SAMIRA CHANNIKI** pour leurs disponibilités et leurs aides.

Nous tenons à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury **Pr. K. BELMOKRE** et **Dr. H. FERKOUS** de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail a fin d'en améliorer le contenu.

On ne pourra terminer ces remerciements sans y associer nos très chers parents, nos sœurs et frère et nos amis pour leurs encouragements.

A toutes et a tous leurs dis merci.

Dédicaces

Je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force, la santé et la volonté pour réaliser ce travail avec joie, fierté et respect, J'ai le grand plaisir de dédier ce mémoire :

A ma mère **Farida**, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices.

A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

A mes frères **Abdelkrim** et **Hichem**

A mes sœurs **Khaoula** et **Imen**

A tous mes amis

A tous ceux qui m'aiment ...

Et à l'ensemble des étudiants de la promotion mastère 2 LMD/SM de l'année 2021/2022.

CHAHINEZ

Dédicaces :

Je dédier ce mémoire

A mes chers parents pour leurs soutien, leur patience, leurs encouragement
durant mon parcours scolaire.

A mes sœurs et mon frère

A mes grands parents

A tous mes oncles et tantes

A tous mes proches

A tous mes amis

ZINEB

Résumé

L'étude du comportement électrochimique de l'acier inoxydable et acier au carbone dans un milieu fortement acide avec la présence d'un inhibiteur à base de l'orapen périmé, a montré qu'un antibiotique périmé peut être exploité comme un inhibiteur de corrosion. Cette étude a été conduite au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires: évolution du potentiel libre en fonction du temps, tracé des courbes de polarisation et par une méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans un premier temps on a constaté une dégradation des propriétés électrochimiques du matériau, cette dégradation est accompagnée du phénomène de corrosion par piqûre dans l'acide chlorhydrique (HCl). Ce comportement a été amélioré en présence d'orapen à 400ppm ou l'efficacité a atteint une valeur maximale de 99.72%.

Les résultats obtenus en milieu HCl 1M ont permis de mieux comprendre l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'orapen.

Mots clés : Acier au carbone, Acier inoxydable, antibiotique, HCl, Corrosion.

ملخص

أظهرت الدراسة التي أجريت على السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ والكربون في بيئة حمضية شديدة في وجود مثبط يعتمد على الأورابين، أنه يمكن استغلال المضاد الحيوي القديم كمثبط للتآكل. تم إجراء هذه الدراسة عن طريق الطرق الكهروكيميائية الثابتة: تطور الإمكانيات الحرة كدالة للزمن، ورسم منحنيات الاستقطاب وطريقة عابرة: التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية. في الخطوة الأولى، لوحظ تحلل الخصائص الكهروكيميائية للمادة، مصحوباً بظاهرة تآكل الحفر في حمض الهيدروكلوريك (HCl). تم تحسين هذا السلوك في وجود أورابين عند 400 جزء في المليون حيث وصلت الكفاءة إلى قيمة قصوى تبلغ 99.72%.

سمحت النتائج التي تم الحصول عليها بوسيط 1M HCl بفهم أفضل للتآكل الذي يثبط كفاءة أورابين. **الكلمات الرئيسية:** فولاذ الكربون، الفولاذ المقاوم للصدأ، المضادات الحيوية، HCl، التآكل.

Sommaire

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

CHAPITRE I:Notions théoriques (Corrosion- Aciers)

Introduction.....	2
I.1.LaCorrosion.....	2
I.1.1.Définition.....	2
I.1.2. Importance de l'étude de la corrosion	3
I.1.3. Les facteurs de corrosion.....	3
I.1.4. Types de la corrosion.....	5
I.1.4.1. Corrosion Uniforme (généralisée).....	5
I.1.4.2. La corrosion localisée.....	6
I.1.4.2.a. Corrosion galvanique.....	6
I.1.4.2.b. Corrosion caverneuse.....	7
I.1.4.2.c. Corrosion par piqûres.....	7
I.1.4.2.d. Corrosion sélective.....	8
I.1.4.2.e. Corrosion inter granulaire.....	8
I.1.4.2.f. Corrosion-érosion.....	8
I.1.4.2. j. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion.....	9
I.1.4.2.h. Corrosion frottement (tribo-corrosion).....	9
I.1.5. Les modes de corrosion.....	10
I.1.5.1. Corrosion chimique.....	10
I.1.5.2. Corrosion électrochimique.....	10
I.2. Les aciers.....	10

I.2.1. Acier inoxydable.....	10
I.2.1.a. Définition	10
I.2.1.b. Corrosion par piqûres	10
I-2-1-c- Principales applications de l'acier inoxydable.....	11
I.2.2. Acier au carbone.....	11
I.2.1.a. Définition	11
I.2.1.b. Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides	12
I.2.1.c. Application de l'acier de carbone	13

CHAPITRE II : préventions (inhibiteur)

Introduction	16
II.1. Les inhibiteurs	16
II.1.1. Conditions d'utilisation	16
II.1.2. Fonctions essentielles	16
.....	17
II.1.4. Méthodes D'étude des inhibiteurs de corrosion	17
II.2. Les inhibiteurs à base des antibiotiques	17
II.2.1 Généralités sur les antibiotiques.....	17
II.2.2.Définition.....	17
II.2.3. Familles d'antibiotiques	18
II.2.4. Les pénicillines V	18
II.2.4.1. Définition de pénicillines	18
II.2.4.2.Structure des pénicillines	19
II.3. Les inhibiteurs à base des médicaments	19
II.3.1.Définition d'un médicament.....	19
II.3.2.Composition des médicaments.....	19
Conclusion	20

Chapitre III : les méthodes expérimentales

Introduction.....	22
III.1.Les méthodes de vérification des concentrations dans les médicaments.....	22
III.1.1.Courbes de polarisation intensité-potentiel.....	22
III.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	25
III.1.2.1.Principe du phénomène.....	26
III.1.2.2.Phénomènes de l'interface.....	26
III.1.2.3.Principe de mesure.....	27
III.1.2.4.Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique.....	30
III.1.2.5.Réaction faradique (transfert de charge pur).....	30
III.1.2.6.Diffusion.....	31
III.1.2.7.Adsorption a l'électrode.....	32
III.1.2.8.Application de la SIE.....	32
III.1.2.9.Les avantages et les inconvénients de la SIE.....	32
III.1.2.10.Compositions chimiques.....	33
III.1.2.11.Montage électrochimique.....	33
III.1.2.12.Cellule électrochimique.....	34
III.1.3.Analyses colorimétriques par spectrophotométrie (UV-visible).....	35
III.1.3.1.La spectrophotométrie.....	35
III.1.3.2.Analyses quantitatives.....	36
III.1.3.3.Détermination de la concentration des composés actifs.....	37
III.4.La perte de masse.....	37
III.4.1.Dispositifs.....	37
III.4.2.Préparation du milieu corrosif.....	38
III.4.3.Extraction d'antibiotique orapen.....	38
III.4.4.Préparation des solutions acides.....	38
III.4.5.Protocoles de la mesure gravimétrique.....	38
III.4.5.1.Matériel.....	39
III.4.5.2.Préparation de l'échantillon d'acier.....	39
III.4.5.3.Calcul de la vitesse de corrosion sans inhibiteur.....	39
III.5.1.L'étude de L'efficacité des courbes de Tafel.....	39
III.5.2.L'étude de l'efficacité de l'impédance.....	39
Conclusion.....	40

Chapitre IV : Résultats et discussions

Introduction	43
IV. Résultats et discussions	43
IV.1. Les méthodes électrochimiques	43
IV.1.1.Acier au carbone	43
IV.1.1.1.les courbes de potentiel.....	43
IV.1.1.2.Les courbes polarisation de résistance (Droites de Tafel)	44
IV.1.1.3.Les courbes de la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	45
IV.1.2.Acier inoxydable	46
IV.1.2.1.Les courbes de potentiel.....	46
IV.1.2.2.Les courbes polarisations de résistance (Droite de Tafel).....	48
IV.1.2.3.Les courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E).....	50
IV.1.3 Comparaison des efficacités inhibitrices des deux échantillons étudiés.....	52
IV.1.3 Dosage spectrométrique	53
Conclusion	54
Conclusion générale	55

Liste des tableaux

Tableaux	Pages
Tableau I.1: Les principaux facteurs de corrosion.	4
Tableau III.1 : Composition chimique d'acier au carbone.	33
Tableau III.2 : Composition chimique d'acier inoxydable.	33
Tableau IV.1 : Paramètre efficacité inhibitrice de polarisation pour corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M	44
Tableau IV.2 : Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans	46
Tableau IV.3 : Paramètre de polarisation et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier inoxydable dans HCl 1M	48
Tableau IV.4 : Paramètre et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier inoxydable dans HCl 1M	50

Liste des figures

Figures	Pages
Figure I.1 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.	5
Figure I.2 : Variation du taux de corrosion en fonction du pH.	6
Figure I.3:Corrosion localisée.	6
Figure I.4:Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [14].	7
Figure I.5:Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion cavernueuse [14].	7
Figure I.6:Corrosion par piqûre de l'aluminium [12].	8
Figure I.7:Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc) [14].	8
Figure I.8:Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [14].	8
Figure I.9:Corrosion-érosion dans une zone turbulente [16].	9
Figure I.10:La corrosion sous contrainte [14].	9
Figure I.11:La tribo-corrosion	10
Figure II.1:Le mode d'action des Antibiotiques-Antibiotique. [8]	18
Figure II.2: structure générale des pénicillines. [9]	19
Figure II.1 : médicament-composition, origine et formes [11]	20
Figure III.1 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.	22
Figure III.2 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).	24
Figure III .3 : Détermination de la résistance de polarisation.	25
Figure III.4 : présentation graphique de spectroscopie d'impédance électrochimique [5].	25
Figure III.5 : schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique [7].	26
Figure III.6 Processus de l'interface métal/solution. [5]	27

Figure III.7 : (a) : Principe de la EIS ; [10]	27
Figure III.8 : Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique [13].	29
Figure III.9 : (a) : Représentation simplifié d'une interface électrochimique de transfert de charge.(b) : diagramme d'impédance correspondant. [18]	31
Figure III.10 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique d'une réaction de diffusion ; diagramme d'impédance correspondant [18].	31
Figure III.11: Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.[18]	32
Figure III.12 : la chaine électrochimique utilisée	34
Figure III.13 : Cellule électrochimique a trois électrodes.	34
Figure III.14: spectrophotométrie UV-Visible1800.	35
Figure.15 : Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.	36
Figure III.16 : Un bain marie et les solutions préparées.	37
Figure III.17 : Une balance de précision	38
Figure IV.1 : Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier au carbone en milieu HCl 1M a différences concentrations à base d'antibiotique « orapen ».	43
Figure IV .2 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone en milieu HCl 1M à différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».	44
Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist d'impédance de l'acier au carbone dans en milieu HCl (1M) a différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».	45
Figure IV.4 : Circuits équivalents de l'acier au carbone en présence d'orapen 400ppm.	46
Figure IV.5 : Courbe de potentiel de l'acier inoxydable en milieu HCl 1M a différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».	47
Figure IV.6 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable en milieu HCl 1M a différentes concentrations à base antibiotique « Orapen ».	48
Figure IV.7 : Diagramme Nyquist de l'acier inoxydable en milieu HCl (1M) a différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».	50
Figure.IV8 : Circuits équivalents de l'acier inoxydable en présence d'orapen 400ppm.	51
Figure.IV.9 : évolution de l'efficacité en fonction des concentrations de l'orapen	52

pour L'acier au carbone.	
Figure.IV.10 : évolution de l'efficacité en fonction des concentrations de l'orapen pour l'acier inoxydable.	52
Figure IV .11: Spectres d'absorption de l'orapen périmé.	53
Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de l'orapen.	54

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	mol/l
T	Temps	S
ΔE	Différence de potentiel	V
Δi	Différence de densité de courant	A
E_{corr}	Potentiel de corrosion	mV
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	mA/cm ²
η	Efficacité inhibitrice	%
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	mV
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	mV
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	Rad/s
R ²	Coefficient de corrélation	-
PH	Potentiel d'hydrogène	-
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
c_{cd}	Capacité de la double couche	mF/cm ²
A	Absorbance de composé actifs	-
Z	Impédance	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
M	Masse	Mg
M	La masse molaire	g/mol
Log	Logarithme décimal	-
T	Transmittance	-
j_{corr}	Densité de courant de corrosion	A/cm ²
R	Résistance	Ω
Cr	Corrosion rate	mm/year
Z_w	Impédance de Warburg	Ω/cm^2
σ	Coefficient de Warburg	-
$b_a \text{ et } b_c$	Les coefficients de Tafel	mv/dec ⁻¹
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{cm}^2$

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
Co ₂	Dioxyde de carbone
Zn	Zinc
Cu	Cuivre
Cr	Chrome
Fe	Fer
C	Carbone
S	Soufre
Mo	Molybdène
Ni	Nickel
Mn	Manganèse
P	Phosphore
Si	Silicium
V	Vanadium
Mg	Magnésium
Hcl	L'acide chlorhydrique
[1],[2] ,[3]	Désignation mentionné dans la partie bibliographique
1M	Une fois molaire
UV-vis	Ultraviolet -visible
Ppm	Partie par million
Ag-AgCl	Electrode d'argent
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
CEE	Circuit Electrique Equivalent
ml	millilitre
mg	milligramme

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'inhibiteur de la corrosion des aciers est un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtements, protection cathodique ...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu.

Il n'existe pas de critère unique pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon : Leur nature chimique minérale ou organique, mécanisme d'action électrochimique ;inhibiteur cathodiques, anodique ou mixtes et le mode d'action et mécanisme d'interface : adsorption ou formation d'un film.

On appelle corrosion métallique tout processus de dégradation des métaux et alliages faisant intervenir, au moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

En d'autres termes on peut dire que la corrosion d'un métal est la destruction de celui-ci sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques, lorsqu'il est contact avec un électrolyte.

Plusieurs facteurs facilitent et favorisent la corrosion de l'acier à l'instar de l'acide chlorhydrique qui est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel, par exemple dans le nettoyage industriel, détartrage acide , décapage à l'acide, etc...

Ce manuscrit s'articule sur quatre chapitres comme suit :

Le premier est consacré à des rappelles théorique sur la corrosion.

Le deuxième chapitre comporte les inhibiteurs à base des antibiotiques et les inhibiteurs à base des médicaments.

Le troisième chapitre vise les méthodes utilisées pour étudier les inhibiteurs de corrosion et la procédure expérimentale (UV-Visible, les courbes de Tavel, L'impédance, la perte de masses et l'étude de l'efficacité) ainsi un rappel de certaines définitions et concepts qui sont nécessaire à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenu et l'interprétation des courbes.

Enfin ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus .

CHAPITRE I

Notions théoriques (Corrosion –Aciers)

Introduction

Le phénomène de corrosion se produit lorsqu'un métal est soumis à un milieu agressif, la plupart du temps il s'agit de la combinaison de l'humidité et de l'oxygène. Le matériau s'altère, quitte son état métallique pour se transformer en sels (oxydes, sulfures, carbonates) et revient ainsi à son état naturel. La conséquence première, et la plus préjudiciable, est la perte de ses caractéristiques mécaniques. Le fer possède une forte réactivité dans ce processus électrochimique et les échanges ioniques à sa surface sont multiples. De plus, des facteurs aggravants peuvent augmenter le pouvoir corrosif d'une atmosphère, comme par exemple le degré de salinité dans l'air ou l'érouissage du métal. L'application de moyens de protection apporte des solutions pour enrayer ce phénomène, du moins le retarder.

Ainsi, traitement de surface, revêtement organique ou métallique, électrodéposition, galvanisation, et même transformation de la surface du métal, permettent à un grand nombre de produits en acier de résister à des conditions d'utilisation en extérieur [1].

I.1. La Corrosion

I.1.1. Définition :

Le terme corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques). Ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830[2].

La corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [3].

I.1.2. Importance de l'étude de la corrosion :

L'importance de l'étude de la corrosion est double [4].

- La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ... etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes.
- La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie, et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques.
- **Pertes directes** : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs... etc.
- **Pertes de produits** : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
- **Pertes de production** : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.

Pertes par contamination des produits : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.

- **Pertes indirectes** : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.

I.1.3. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I.1: Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions D'emploi	Facteurs dépendant de temps
- Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -température -pression	-composition de l'alliage -procédés d'élaboration -impuretés -traitement thermique -traitement mécanique	-état de surface -forme des pièces -emploi d'inhibiteur -procédés d'assemblage	-vieillessement -tension mécanique -modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [5,6].

➤ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [7].

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de 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 de pH du milieu [8].

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction dans l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [9].

➤ **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité une influence sur la conductivité du milieu [7].

I.1.4. Types de la corrosion

I.1.4.1. Corrosion Uniforme (généralisée)

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu (figure I.1). On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques.



Figure I.1 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (figure I.2) [10].

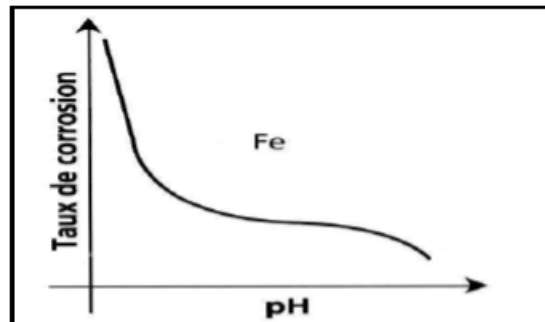


Figure I.2 : Variation du taux de corrosion en fonction du pH.

I.1.4.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (figure I.3).

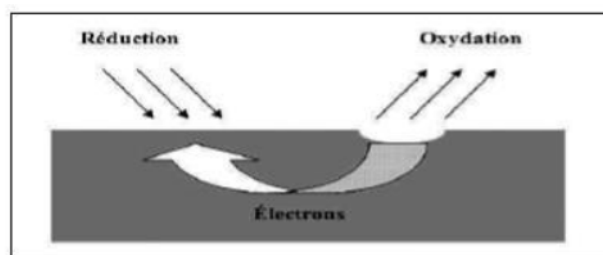


Figure I. 3: Corrosion localisée.

En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [10].

Ainsi les chercheurs ont classé ce type de corrosion en huit catégories les plus courants en pratique [11]:

I.1.4.2.a. Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Figure I.4). Cette

sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [12,13].

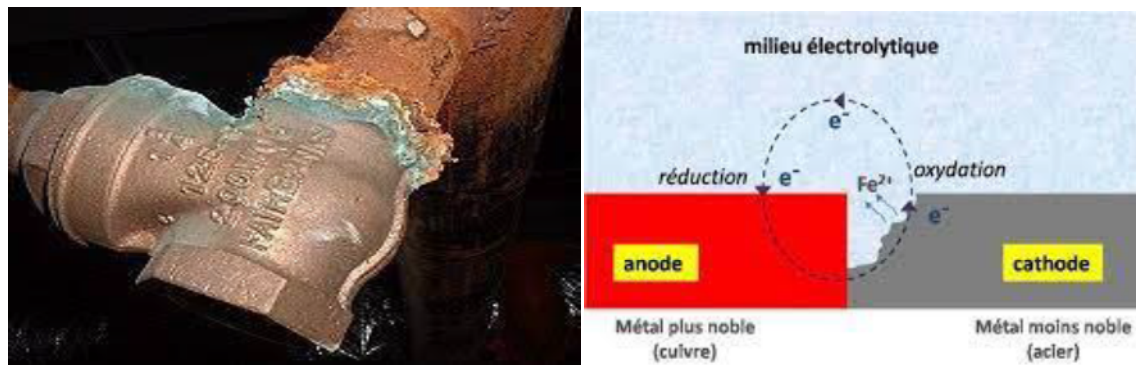


Figure I.4 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [14].

I.1.4.2.b. Corrosion caverneuse

Qui est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique.

Ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).



Figure I.5 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse [14].

I.1.4.c. Corrosion par piqûres

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif.

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne.

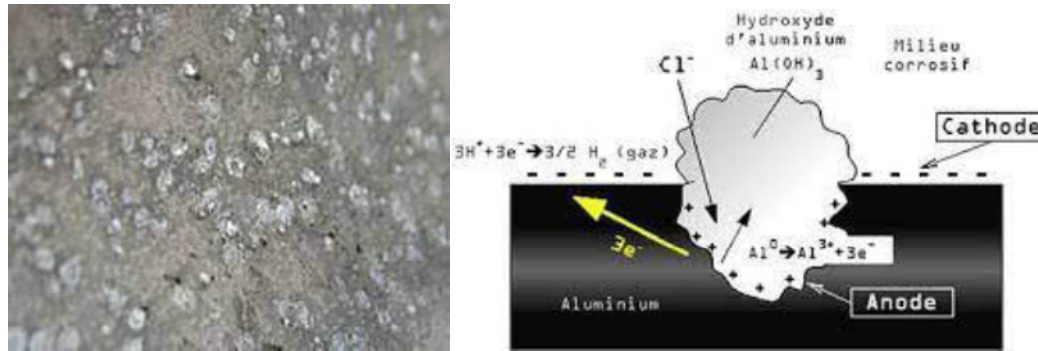


Figure I.6 : Corrosion par piqûre de l'aluminium [12].

I.1.4.2.d. Corrosion sélective C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [15].

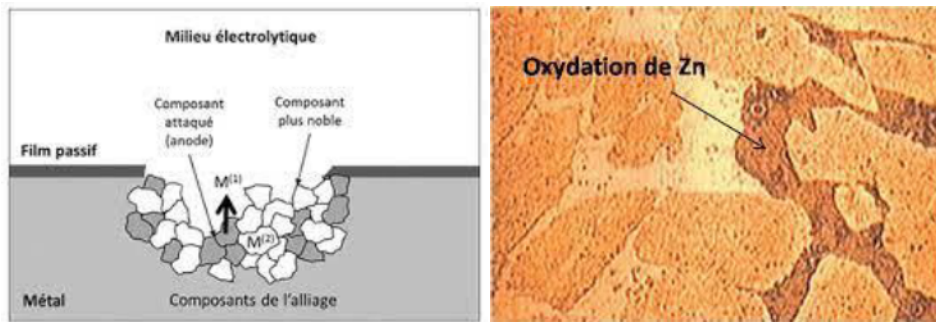


Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc) [14].

I.1.4.2.e. Corrosion inter granulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il y a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [15].

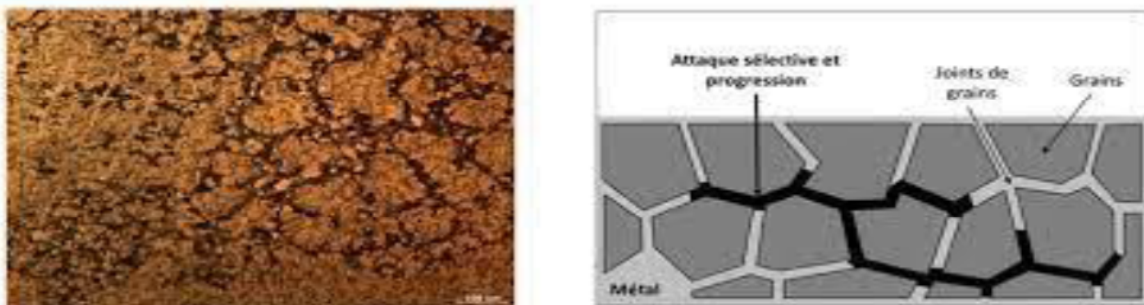


Figure I.8 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [14].

I.1.4.2.f. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière (Figure I.9).



Figure I.9 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente [16].

Elle est souvent favorisée par l'écoulement fort d'un fluide et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté.

I.1.4.2. j. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [17].

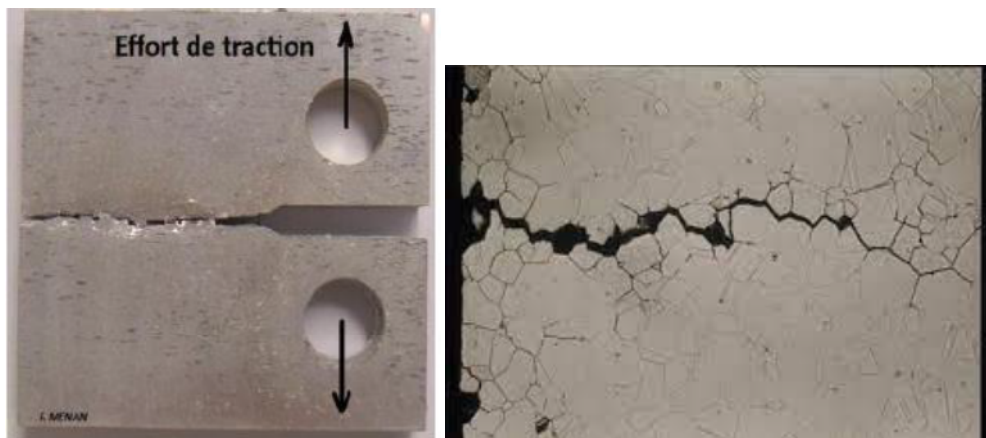


Figure I.10 : La corrosion sous contrainte [14].

I.1.4.2.h. Corrosion frottement (tribo-corrosion)

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribo-corrosion [14].



Figure I.11 : La tribo-corrosion

I.1.5. Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I.1.5.1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [18] ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, ... etc.

I.1.5.2. Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [19].

I.2. Les aciers

I.2.1. Acier inoxydable

I.2.1.a. Définition :

L'**acier inoxydable** est un métal très répandu dans tous les domaines de la vie domestique et industrielle, en raison de ses **grandes qualités** inoxydables, qui est un alliage de **fer**, de **chrome** et de **carbone**. L'**acier inoxydable** résiste très bien à la corrosion [20].

I.2.1.b. Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche protectrice d'oxyde présente sur la surface de l'acier inoxydable se dégrade, le métal pouvant alors perdre des électrons. Cette réaction électrochimique déclenche la formation de petites cavités ou « piqûres ».

Ces piqûres, généralement décelables en procédant à un examen visuel approfondi, peuvent devenir suffisamment profondes pour perforer entièrement la paroi d'un tube. La corrosion par piqûres peut également faciliter l'apparition de fissures dans des composants soumis à des contraintes de traction. Une forte concentration en ions chlorures – créée notamment par l'évaporation de gouttelettes d'eau salée déposées sur une surface – favorisent la corrosion par piqûres, en particulier à des températures élevées.

Lorsque l'on examine un tube métallique pour y trouver les signes d'une corrosion par piqûres, on recherchera des dépôts bruns rougeâtres d'oxyde de fer ainsi que la présence éventuelle de cavités qui auront pu se former sur la surface du métal [21].

I.2.1.c. Principales applications de l'acier inoxydable

Toutes ces caractéristiques font de l'acier un matériau très demandé dans différents domaines d'activité. En voici quelques exemples :

– Technologie médicale : en raison de sa facilité de nettoyage et de sa faible corrosion, l'acier inoxydable est largement utilisé dans les environnements où des instruments propres et stériles sont nécessaires, par exemple dans la production d'implants et d'instruments chirurgicaux et dentaires.

– Automobile et transports : depuis que Ford a introduit l'acier inoxydable dans l'industrie automobile dans les années 1930, il a été utilisé pour produire une grande variété de pièces telles que des tuyaux d'échappement, des grilles et des garnitures. Ces dernières années, il a également été largement utilisé dans la fabrication de composants structurels.

– Construction de bâtiments : en raison de sa résistance et de sa flexibilité, l'acier inoxydable est devenu un élément clé du secteur de la construction. Il est couramment utilisé à l'intérieur pour les comptoirs, les dossierets et les garde-corps, ainsi qu'à l'extérieur pour le revêtement des bâtiments[22].

I.2.2. Acier au carbone

I.2.1.a. Définition :

Les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégés par des Revêtements. En milieu aqueux, leur résistance à la corrosion dépend du pH. Aux pH bas, il ya réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est acide. En

milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie Pas en fonction du pH. En fin, en milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une Forte réduction de la vitesse de corrosion [23].

I.2.1.b. Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides :

Les milieux acides sont largement utilisés dans les opérations de décapage, détartrage, élimination de dépôts localisés. Dans l'industrie pétrolière, l'emploi de solutions d'acide chlorhydrique est considéré comme le moyen le moins coûteux. Ces environnements sont très corrosifs et constituent des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Malgré les qualités qualifiées de l'acier, il possède l'inconvénient majeur de s'oxyder rapidement lorsqu'il est soumis à un milieu acide et offre une très faible résistance à la corrosion .

La corrosion est aujourd'hui responsable d'un grand nombre de dégâts économiques et environnementaux et touche de nombreux domaines. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui représente environ à 150 millions de tonnes par ans, ou encore 5 tonnes par seconde .

Les pertes entrainées par la corrosion sont importantes. Parmi les pertes directes : le Cout du revêtement protecteur, le remplacement des matériaux corrodés et parmi les pertes indirectes : réparation, perte de production. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel. Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé . Ces pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [24].

I.2.1.c. Application de l'acier de carbone :

Nous serions pas précis, si nous ne présentions pas la division des aciers en fonction de leurs applications, à savoir :

- Acier de construction – très répandu, utilisé dans la création de structures en acier (ponts, squelettes porteurs, poutres), de pièces d'appareils et de machines avec ce qu'on appelle but typique.
- Acier à outils – utilisé pour la production, par exemple, de mèches, de lames, de disques. Une exigence supplémentaire pour cet acier est généralement le soi-disant durcissement peu profond. Il rend la surface de l'outil très durable, tandis que l'intérieur tolère parfaitement les chocs et ne s'émiette pas.
- Les aciers aux propriétés physiques et chimiques spéciales – sont utilisés dans des appareils spécialisés fonctionnant dans des conditions extrêmement difficiles. Ils doivent avoir des propriétés adaptées à un environnement de travail donné [25].

Référence bibliographiques

- [1]. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travauxpublics-th3/techniques-du-batiment>
connaîtrelesmatériauxdelaconstruction43804210/lacorrosiondesacierstba1054/#:~:text=INTR
ODUCTION,peut%20repr%C3%A9senter%20aussi%20une%20menace.
- [2] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2014).
- [3] site officiel de la NACE : www.NAC-engennering.com
- [4] L. Babouri, « étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », mémoire de magister, université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, « (2008).
- [5] L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranki, « Métallique corrosion inhibitors », Pergamon Press, New-York, USA 196, (1960).
- [6] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, Werkst, Corrosion, 24.702, (1973).
- [7] S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [8] E. S. Ivanov, « Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy », Moscow, Russia, (1986).
- [9] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives », Corros. Sci. 45.33, (2003).
- [10] S. SAADOUNE, « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie, (2010).
- [11] H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Mémoire pour l'obtention du

Diplôme d'étude supérieures en enseignement supérieur, Université Mohammed 1 – Oujda, Maroc, (2000).

[12] A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion, 4^{ème} partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse », Dunod, (2010).

[13] C. Defontaine, « Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique, (2011).

[14] H. BENSABRA, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Département de Génie des Procédés – Université de Jijel, Algérie, (2016).

[15] B. Grosogeat, P. Colon, La Corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2009-2010).

[16] S. Kherraf, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister, Université de Skikda, Algérie, (2008).

[17] A. M. Berezzoug, O. Zaoui, « Synthèse des pyrazoles 3,5-disubstitué à partir des chalcones : Application à l'inhibition de la corrosion en milieu acide », mémoire de master, Université de Saida, Algérie, (2018).

[18] R. Perin, J. Pierre, « Chimie industrielle », 2^{ème} édition, 240, (1999).

[19] B. Sutter, « Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion », (1998).

[20]. <https://www.linternaute.fr/dictionnaire/fr/definition/acier-inoxydable/>.

[21]. <http://thesis.univ-biskra.dz/2425/3/Chapitre%2001>. Pdf.

[22]. Corrosion par piqûres et corrosion caverneuse: savoir les différencier /25 juin 2019 | BehramGinwalla, directeur produit.

[23]. <https://quen eau.net/lacier-inoxydable-ses-principales-proprietes-et-applications/>.

[24]. <http://di.univblida.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/10756/1/PFE%20finalis%C3%A9%20%281%29.pdf>

[25]. <https://www.expondo.fr/inspirations/acier-au-carbone-proprietes/>.

CHAPITRE II

Préventions (Inhibiteurs)

Introduction :

Les Inhibiteurs sont des substances capables d'empêcher à faible dose (résidu) le processus vital des microorganismes.

- certains inhibiteurs ne sont pas des résidus : les inhibiteurs naturels secrétés par la vache au niveau du canal du trayon.
- certains résidus ne sont pas des inhibiteurs : antiparasitaires.

Les inhibiteurs ont 2 origines principales :

- Les résidus d'antibiotiques administrés aux animaux dans un but préventif ou curatif.
- Les antiseptiques utilisés pour la désinfection des surfaces en contact avec le lait (matériel de traite, lavettes, peau des trayons, ...)

II.1. Les inhibiteurs :

II.1.1. Conditions d'utilisation :

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme **unique moyen de protection** :

- soit comme protection **permanente** ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose.
- soit comme protection **temporaire** pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement « de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [2]

II.1.2. Fonctions essentielles :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ❖ abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- ❖ être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ❖ être stable aux températures d'utilisation.
- ❖ être efficace à faible concentration.
- ❖ être compatible avec les normes de non-toxicité.
- ❖ être peu onéreux. [2]

❖ **II.1.3. Classe d'inhibiteur :**

Inhibiteurs organiques.

- Inhibiteurs inorganiques.
- Inhibiteurs particuliers. [3]

II.1.4. Méthodes D'étude des inhibiteurs de corrosion :

- Mesure du potentiel de corrosion.
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel.
- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique . [4]

II.2. Les inhibiteurs à base des antibiotiques:

II.2.1 Généralités sur les antibiotiques :

Le mot antibiotique dérive du terme "antibiose" crée en 1889 par VUILLEMIN pour désigner les phénomènes d'antagonisme entre les micro-organismes. En 1944 WAKSMAN définit les antibiotiques comme "toute substance chimique produite par un micro-organisme, champignon ou bactérie pouvant inhiber la croissance ou détruire d'autres micro-organismes". Cette définition est aujourd'hui trop restrictive et doit être abandonnée car des antibiotiques peuvent être obtenus par synthèse ou par héli-synthèse. Un antibiotique est donc actuellement défini comme une substance, d'origine biologique ou synthétique agissant spécifiquement sur une étape essentielle du métabolisme des bactéries. [5]

II.2.2.Définition :

Les antibiotiques sont des substances chimiques naturelles ou de synthèses utilisées pour traiter les infections bactériennes (cystite, pneumonie, angine bactérienne..). Il existe plusieurs

familles d'**antibiotiques**, chacune étant efficace contre une bactérie ou un groupe restreint de bactéries. [6]

II.2.3. Familles d'antibiotiques :

Il existe plusieurs familles d'antibiotiques. Les principales sont les Béta-LACTAMINES (pénicillines et céphalosporines), les macrolides, les aminosides, les cyclines et les quinolones.

Les principales familles d'antibiotique :

- ✚ Inhibiteurs de la synthèse des enveloppes bactériennes.
- ✚ Inhibiteurs de la synthèse des protéines.
- ✚ Inhibiteurs de la synthèse des acides nucléiques.
- ✚ Inhibiteurs de la synthèse de l'acide folique.
- ✚ Mécanismes complexes ou méconnus. [7]

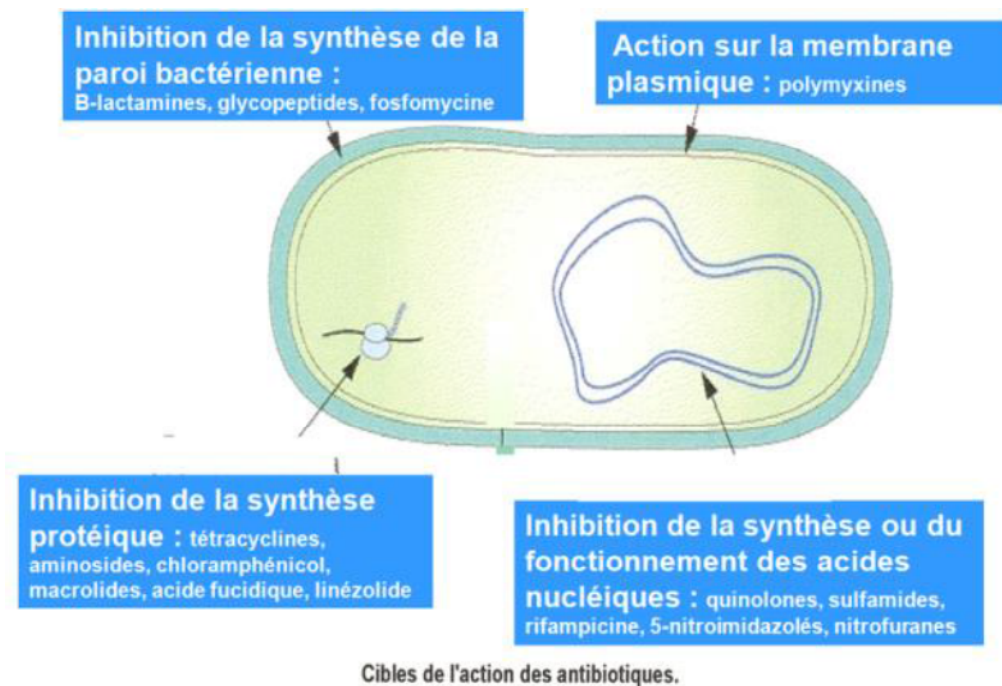


Figure II.1 : Le mode d'action des Antibiotiques-Antibiotique. [8]

II.2.4. Les pénicillines V :

II.2.4.1. Définition de pénicillines :

Les pénicillines naturelles sont des molécules synthétisées par certains champignons microscopiques de la famille des *Penicillium*. Elles ont des propriétés antibiotiques bactériostatiques : elles empêchent la synthèse de la paroi bactérienne et bloquent donc la

Prolifération des bactéries. Ce sont les premiers antibiotiques obtenus à l'échelle industrielle et Leur utilisation pour traiter les infections a entraîné une véritable révolution médicale au cours de la deuxième moitié du vingtième siècle. [9]

II.2.4.2. Structure des pénicillines :

Structure les pénicillines constituent une famille structurale très homogène. Elles possèdent en effet toutes un motif commun et une chaîne latérale qui porte les modifications structurales. (Figure .II .2.4.2).

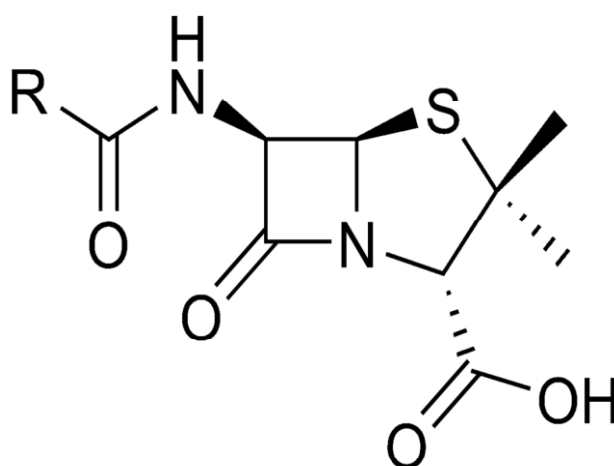


Figure. II.2 : structure générale des pénicillines. [9]

II.3. Les inhibiteurs à base des médicaments :

II.3.1. Définition d'un médicament :

Un médicament est toute substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales. Par extension, un médicament comprend toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou l'animal, ou pouvant être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. [10]

II.3.2. Composition des médicaments :

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain, le principe actif, et le plus souvent, une partie inactive faite d'un ou

Plusieurs excipients (Figure. I. 1) [11].

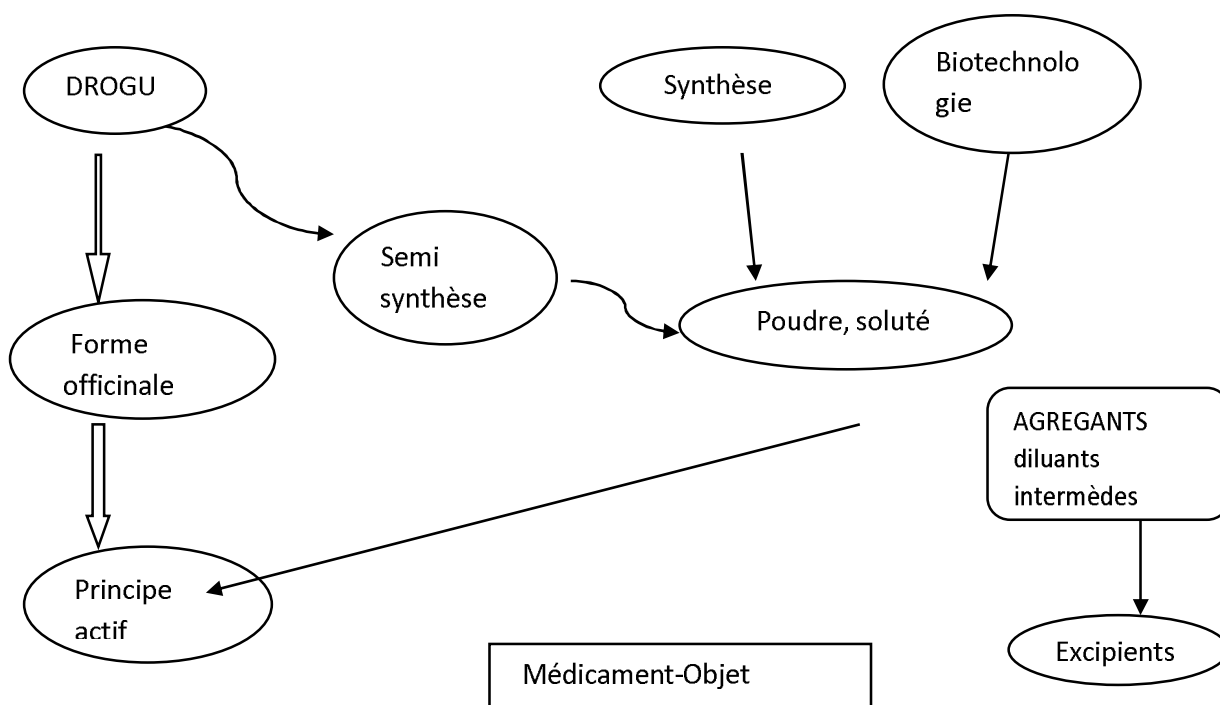


Figure. I.3 : médicament-composition, origine et formes [11]

III .Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Référence :

[1] S. AUDISIO, G. Béranger, F. Derrien, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques, P213-223, (2010).

[2] D. LANDOLT, corrosion et chimie de surface des métaux. Deuxième édition presses polytechniques 1Janv, P 2-463-488, (1997).

- Comptes rendus des symposiums européens de Ferrare sur les inhibiteurs de corrosion - (1962 – 1966 – 1970 – 1975 – 1980 – 1985 – 1990).

[3] - NATHAN (C.C.) - Corrosion Inhibiteurs - NACE (1973

[4] - HEITZ (E.) - Monitoring corrosion inhibition in practice. - 4e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 432 (1975).

[6] HEART T. SHEARS P. Atlas de poche de microbiologie. Médecine-Sciences-Flammarion. 2006.

[7] FLANDROIS JP. Bactériologie Médicale. Coll. AZAY. PUF. 2000.

[8] https://www_antibiotique.eu/uploads/1/1/2/6/1126000/1356622455.jpg .

[9] Dr. TERREUX Raphael, Etude par modélisation moléculaire de l'effet allergène des antibiotiques de la famille des beta-lactimines, tant sur le plan immédiat que retardé. 6 décembre 2010, page : 152.

[10] Peigne J. Le droit du médicament : évolutions récentes. Revue de droit sanitaire et Social 2007 ; 4 : 579-603.

[11] D. FOURRIER-REGLAT KARIN LATRY, D. Jacques DANGOUMAU, D.NICHOLAS MOORE, D .Mathieu MOLIMARD. Pharmacologie générale, EDITION 2006 page : 15-17.

CHAPITRE III

Les méthodes expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les méthodes utilisées pour étudier les inhibiteurs de corrosion et la procédure expérimentale (préparation des surfaces, conditions opératoires, etc.) ainsi un rappel de certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

III.1. Les méthodes de vérification des concentrations dans les médicaments

Les méthodes sont des techniques spectroscopiques qui vérifient la concentration des composés actifs par une longueur d'onde à l'aide des appareils spécifiques.

III.1.1. Courbes de polarisation intensité-potentiel :

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [1].

Les courbes intensités potentielles $E=f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure III.1).

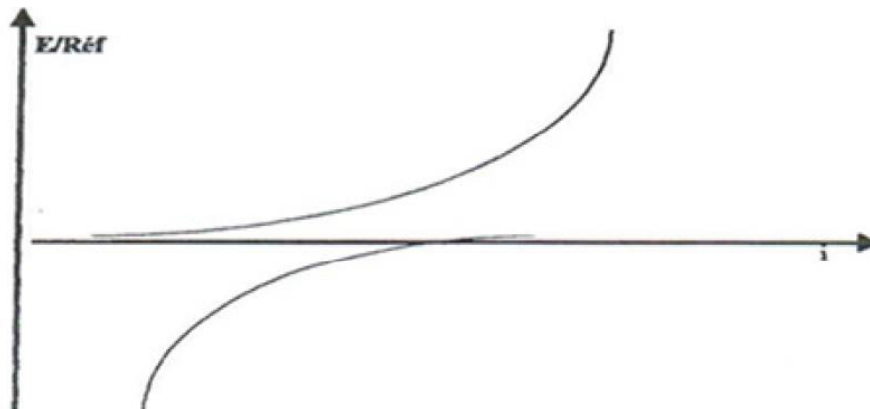


Figure III.1 : Courbe intensité-potentielle : $I = f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur

l'électrode...) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

❖ Droites de Tafel :

Les droites de Tafel Consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [2]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation(α) et en réduction (β). Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.1})$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer. Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [3]. On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{III.2})$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{III.3})$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303 \beta_a \quad (\text{III. 4})$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.5})$$

$$b_c = 2.303 \beta_c \quad (\text{III. 6})$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

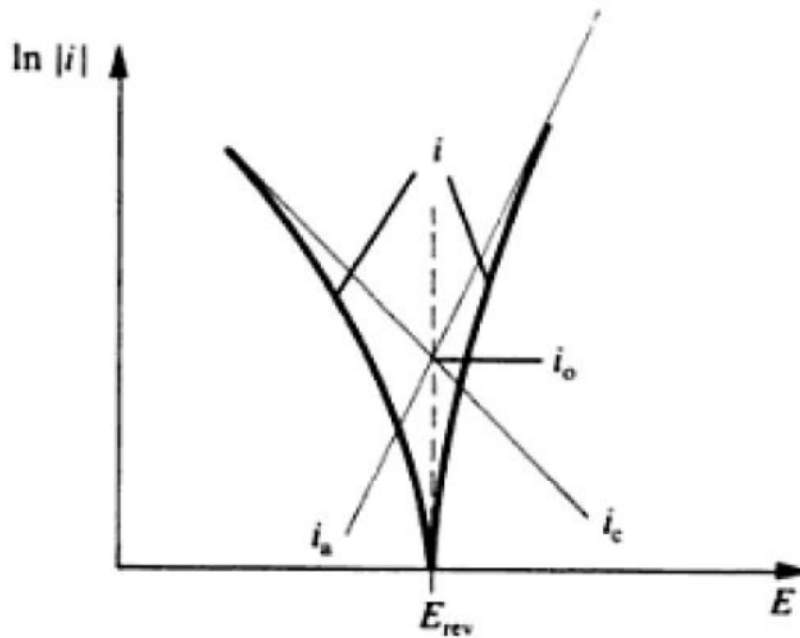


Figure III.2 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr})

❖ **Résistance de polarisation :**

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à ± 200 mV (figure III .3).

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/ cm^2 [3].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_P = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a \beta_c)} \right) \tag{III.7}$$

En posant
$$B = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.3 (\beta_a \times \beta_c)} \tag{III.8}$$

On arrive à l'expression :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \tag{III.9}$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} (figure III.3)

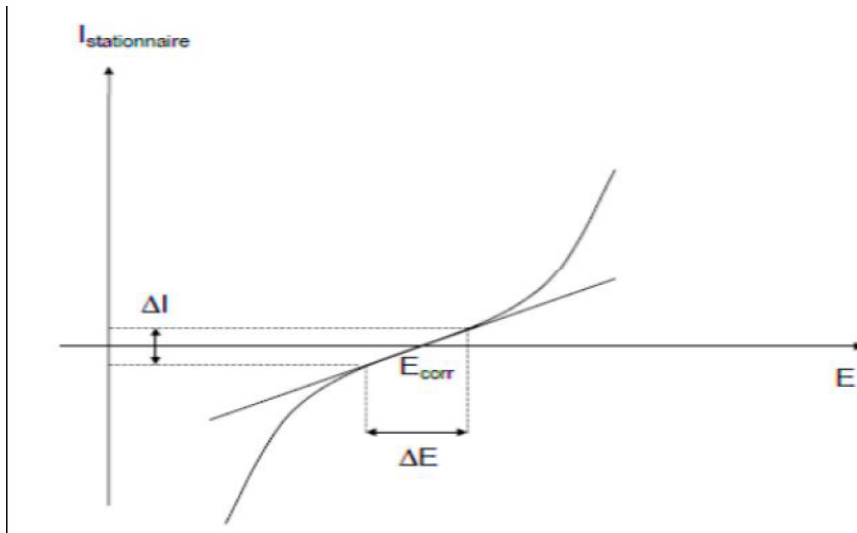


Figure III.3 : Détermination de la résistance de polarisation.

III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal /solution [4]. La SIE permet de suivre l'évolution au cours du temps des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou nu en régime permanent non stationnaire.

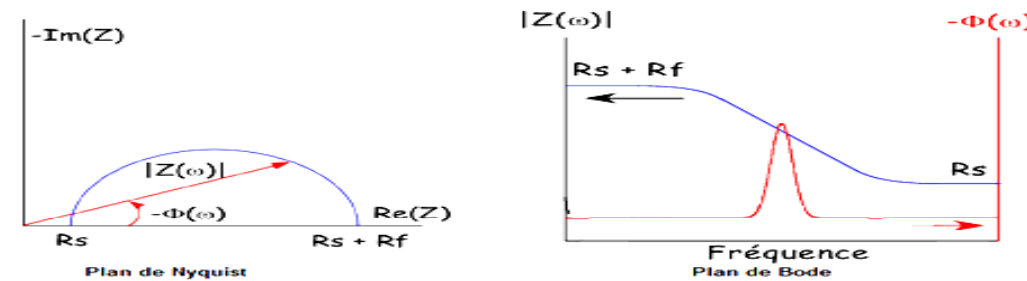


Figure III.4 : présentation graphique de spectroscopie d'impédance électrochimique [5].

III.1.2.1 Principe du phénomène :

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution. Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de résistance d'électrolyte, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. [6]

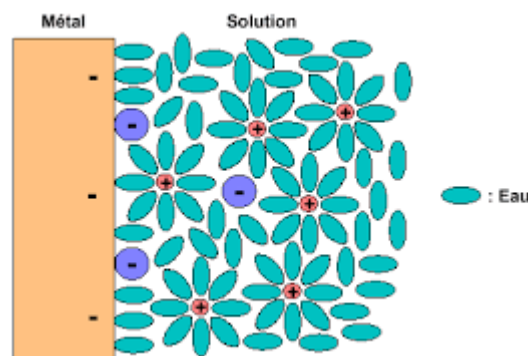


Figure III.5 : schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique[7].

III.1.2.2. Phénomènes de l'interface :

L'interface peut être le siège de différents processus

- ✓ Transfert de charge (processus redox),
- ✓ Transport de matière (par diffusion, migration, convection),
- ✓ Réactions d'électro- sorption ou d'électro- désorption d'intermédiaires réactionnels ou d'espèces en solution,
- ✓ Réactions chimiques superficielles ou en volume [5].

Elles Sont présentées dans la figure III.6 ci-dessous :

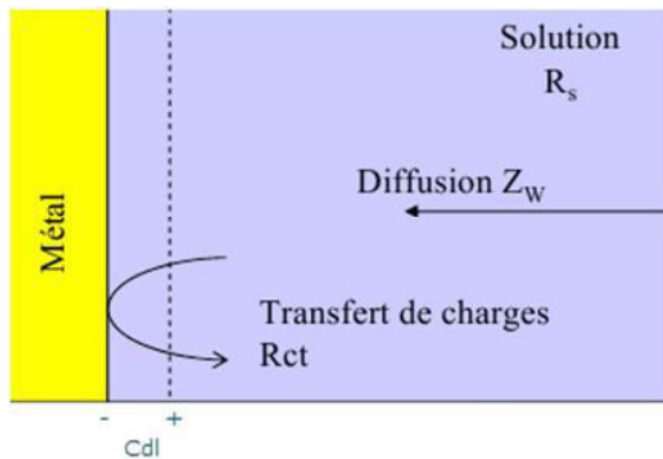


Figure III.6 : Processus de l'interface métal/solution. [5]

III.1.2.3. Principe de mesure :

Le principe de la méthode est le suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal est superposé à un potentiel électrique ou électrochimique (imposé ou libre) de l'électrode de travail (échantillon métallique revêtu ou non). La réponse du système en courant, si la perturbation est une tension, est alors analysée en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...) figure III.7 (a) Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires [5,8,9].

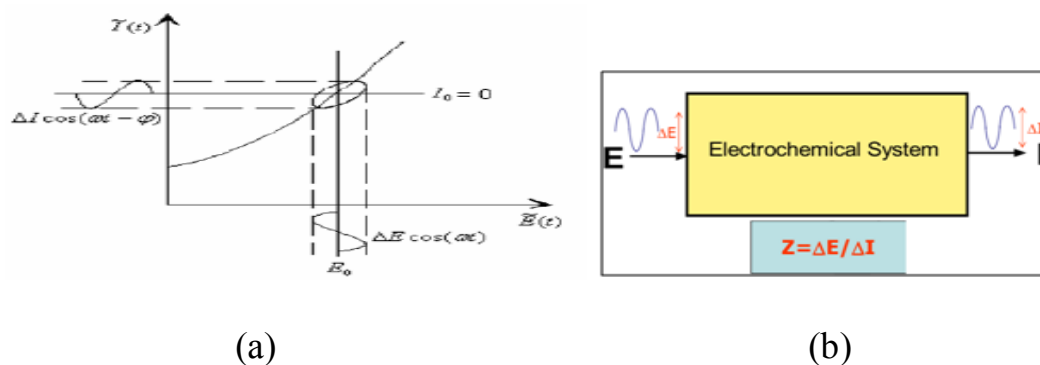


Figure III.7 : (a) : Principe de la EIS [10] ; (b) : schéma d'équation de transfert. [11]

Lorsque on adopte une méthode de perturbation sinusoïdale d'amplitude fixe avec un balayage en fréquence, la perturbation est exprimée par :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t)$$

Avec : $\Delta E(t) = E \sin(\omega t)$.

(E0) est le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé).

(E) est l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïde.

(ω) la pulsation en $[\text{rad.s}^{-1}]$ (avec $\omega=2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

Si l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible, la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire, la réponse en courant peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t)$$

Avec : $\Delta I(t) = I \sin(\omega t + \varphi)$

(φ) est le déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant. Ainsi que l'impédance du système :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E e}{\Delta I} j\varphi$$

On peut représenter l'impédance du système soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes :

En coordonnées polaires :

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\varphi}$$

En coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = \text{Re}Z + j \text{Im}Z$$

Où :

m_z est la partie imaginaire de l'impédance

$R_e Z$ est la partie réelle de l'impédance

Les relations entre ces quantités sont :

- D'une part :

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad \& \quad \varphi = \arctan \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z}$$

- D'autre part :

$$R_e Z = |Z| \cos \varphi \quad \& \quad \text{Im } Z = |Z| \sin \varphi$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur la figure III.8, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de déposition, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j \omega C_d}$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure III.8 (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ($-I_m Z, R_e Z$) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habitué de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité du double couche). Dans la figure III.8 (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme [12].

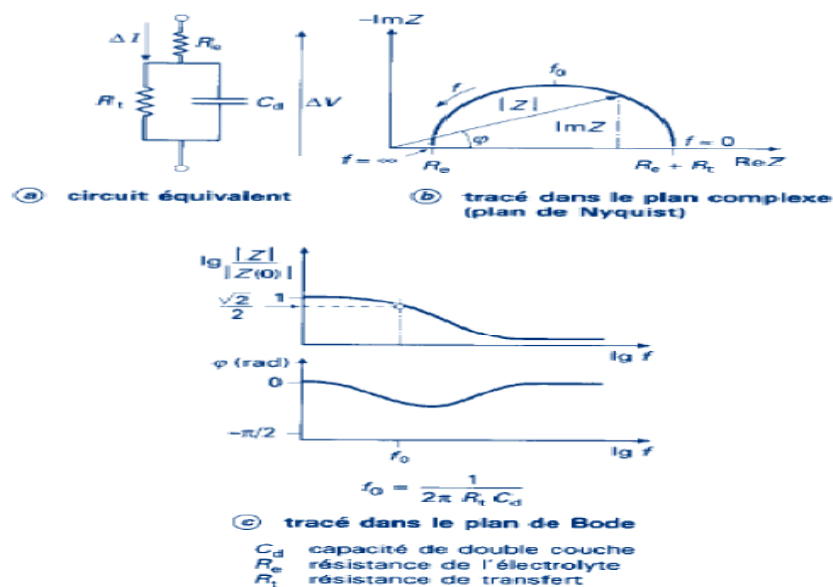


Figure III.8 : Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique [13].

III.1.2.4. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique :

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charge en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion) [14,15], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps) [16].

III.1.2.5. Réaction faradique (transfert de charge pur) :

La capacité de la double couche C_{dc} , et la résistance de transfert de charge R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit figure III.9 (a). En pratique, les valeurs numériques de C_{dc} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle figure III.9 (b). La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La capacité de la double couche C_{dc} est déterminée à partir de la réaction :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c}$$

D'où f_c : La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle. En pratique, la boucle capacitive figure III-9 (b) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause

de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui rendre une distribution de la vitesse de la réaction [17].

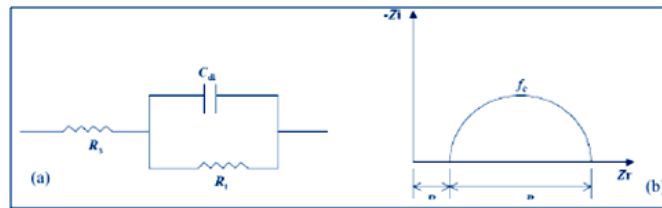


Figure III.9 : (a) : Représentation simplifié d'une interface électrochimique de transfert de charge. (b) : diagramme d'impédance correspondant. [18]

Le circuit de la figure III.9(b) comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte \$R_e\$, de la capacité de la double couche \$C_{dc}\$ et de la résistance de transfert de charge \$R_{tc}\$.

III.1.2.6. Diffusion :

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe \$Z_w\$, dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f_c^{-1/2}$$

Où \$\sigma\$ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à \$45^\circ\$ des axes figure III.10.

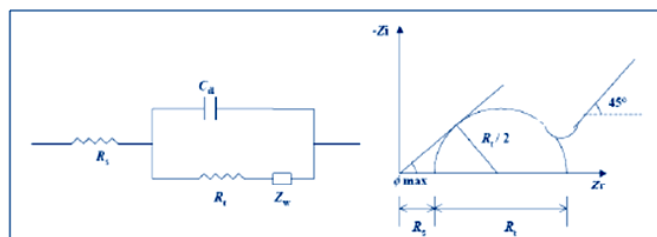


Figure III.10 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique d'une réaction de diffusion ; diagramme d'impédance correspondant [18].

III.1.2.7. Adsorption à l'électrode :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion et de tartre peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un phénomène d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences figure III.11. La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences. [19]

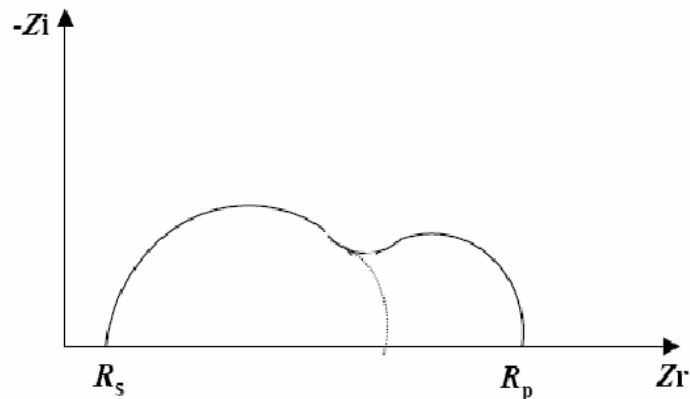


Figure III.11: Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance. [18]

III.1.2.8. Applications de la SIE :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire généralement utilisée pour déterminer les paramètres d'interface (la vitesse de réaction, les constantes de vitesse, la capacité, les capacités de stockage de charge, coefficient de diffusion, constantes de vitesse d'adsorption et mécanismes des réactions) et des matériaux (conductivité, constante diélectrique, mobilités de charge, concentration des espèces chargés à l'équilibre, l'épaisseur des films et la présence des pores et des fissures).

III.1.2.9. Les avantages et les inconvénients de la SIE :

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes. La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des couches déposées sur le métal, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à

l'interface métal/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les systèmes. Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion et tartre, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur. L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système [20,21].

III.1.2.10. Compositions chimiques :

Les aciers utilisés dans ce travail est un acier au carbone et acier inoxydable, leur composition chimique est comme il est illustré dans le tableau III.1 et tableau III.2 respectivement :

Tableau III.1 : Composition chimique d'acier au carbone.

	Teneur des éléments en % massique									
ACIER	C	S	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	P	Si	V
	0.081	0.014	0.023	0.295	0.106	1.288	0.064	0.011	0.222	0.059

Tableau III.2 : Composition chimique d'acier inoxydable.

	Teneur des éléments en % massique								
ACIER	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	C	S	Mg
	Base	17.50	9	0.4	1.7	0.1	0.04	0.02	-

III.1.2.11. Montage électrochimique :

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat / Galvanostat de type AUTOLAB PG STAT 20. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide d'un logiciel de mesures spécifiques qui pilote des séquences expérimentales et le traitement des données numériques, appelé NOVA 2,0. Il a été utilisé pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique sous polarisation

potentiostatique et la résistance de polarisation linéaire. Le schéma de la chaîne électrochimique est donné dans la figure III.12.



Figure III.12 : la chaîne électrochimique utilisée

III.1.2.12. cellule électrochimique :

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre, d'une contenance de 100 ml, et munie de trois orifices, permettant de placer d'une façon fixe et reproductible les différentes électrodes. Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la figure III.13, la cellule électrochimique à trois électrodes: une électrode de travail, une contre-électrode et une électrode de référence.



Figure III.13 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

III.1.3. Analyses colorimétriques par spectrophotométrie (UV-visible) :

III.1.3.1. La spectrophotométrie :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de B er-Lambert.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s).

L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . L'absorbance de la solution est définie comme suit :

$$A = \log_{10} (I_0 / I) \quad (\text{III.1})$$

$$A = - \log T \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Avec } T \text{ (transmittance)} \quad T = I / I_0 \quad (\text{III.3})$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible [22].



Figure III.14: spectrophot mie UV-Visible 1800.

❖ Domaine UV-visible de la spectrophotométrie :

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). On parle de SPETROPHOTOCOLORIMÉTRIE ou plus simplement de colorimétrie. Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrophotométrie UV. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV est illustré dans la (Figure III.15).

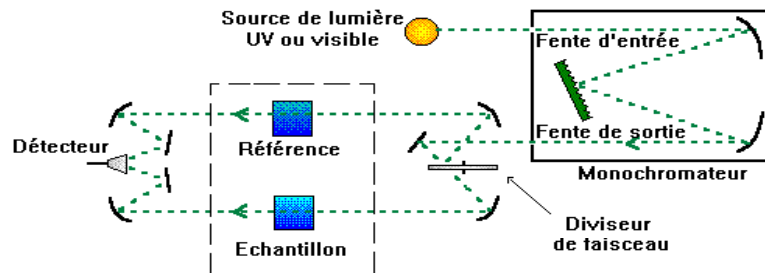


Figure III.15 : Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée.

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies.

III.1.3.2. Analyses quantitatives :

Les méthodes colorimétriques basées sur l'utilisation du spectrophotomètre UV visible, ont été utilisées pour déterminer la concentration des composés actifs, et ont comparé la concentration déclarée par la concentration trouvée.

III.1.3.3. Détermination de la concentration des composés actifs :

On prélève à l'aide d'une pipette 1,8 mg / ml, balance analytique de poids 7.2 g de médicament, on prépare une concentration de 200 mg/ml par la dilution en l'eau distillé, et on le standard par même procédé, on ajoute un volume du solvant pour dilution de la solution chaque fois par concentration et la solution dans l'appareil donne le spectre choisi de pic supérieur prélevé absorbance, trace le courbe absorption en fonction la concentration, dans le cas des médicaments commercialisés les même concentrations les médicaments standards, une ou deux fois pour que le spectre soit le pic remarqué, choisi une valeur l'absorbation et calcule la concentration dans l'équation de la courbe. L'expression de la concentration et donnée par la relation suivante :

$A=f(c)$ A : absorbance de composé actifs.

C : Concentration.

III.4. La perte de masse :

La méthode de perte de masse est basée sur la différence entre la masse de l'échantillon avant et après le traitement de la solution acide par l'extrait d'antibiotique orapen.

III.4.1. Dispositifs :

- un bain marie a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- des béchers de 200ml.
- des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- des papiers abrasifs (Lynx) de granulométrie (SiC#150, SiC#180, SiC#220, SiC#400, SiC#2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- une balance de précision.

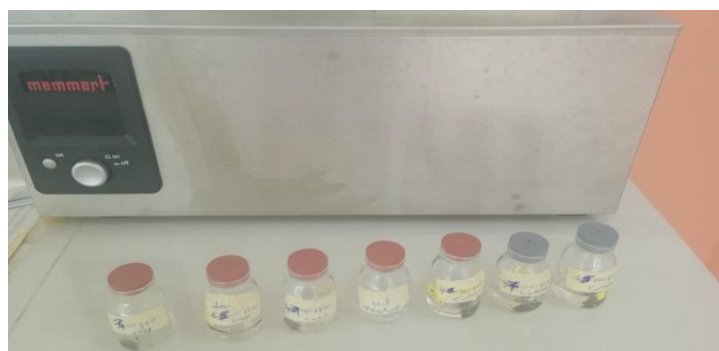


Figure III.16 : Un bain marie et les solutions préparées.*Figure III.17 : Une balance de précision***III.4.2. Préparation du milieu corrosif :**

Pour favoriser la corrosion on utilise l'acide chlorhydrique (HCl) de 1M comme un milieu corrosif.

On ajoute 500 ml d'eau distillée sur 84 ml d'acide chlorhydrique 37% dans un erlenmeyer équipé d'un barreau magnétique.

III.4.3 Extraction d'antibiotique orapen :

On prend 7.2 g de poudre de chaque orapen mélangé avec 1mol/l d'eau distillée, le mélange est resté pendant 24 heures ensuite on procède à une filtration sous vide.

Le filtrat obtenu est soumis à une évaporation pour éliminer l'eau. On obtient ainsi des différents extraits secs qui seront utilisés ultérieurement.

III.4.4 Préparation des solutions acides :

On prépare une solution mère de concentration 1800 ppm :

7.2g de l'extrait sec d'orapen est dissout dans 1mol/l de la solution acide pour donner une concentration de 1800 ppm.

On utilise la loi de dilution pour préparer les autres concentrations.

Par exemple :

On a: $C_1V_1=C_2V_2$

C_1 : la concentration initiale (1800 ppm).

V_1 : le volume à prendre de la solution mère.

C_2 : la concentration qu'on veut obtenir.

V_2 :200 ml.

III.4.5. Protocoles de la mesure gravimétrique :**III.4.5.1. Matériel :**

La méthode de perte de masse est une méthode simple qui ne nécessite pas des techniques Spéciales, dans notre cas on prend un échantillon d'acier au carbone et acier inoxydable.

III.4.5.2. Préparation de l'échantillon d'acier:

Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

III.4.5.3. calcul de la vitesse de corrosion sans inhibiteur:

Après la préparation de l'échantillon on suit la perte de masse pendant le temps d'immersion après 1 heure et après 2 heures pour établir la résistance de l'échantillon à la corrosion. La pièce est introduite dans la solution acide et doit être immergée complètement.

Nous avons observé une couche noire sur la surface de l'échantillon.

III.5.1. L'étude de L'efficacité des courbes de Tafel :

Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_s), la pente de Tafel anodique (b_a) ainsi que l'efficacité d'inhibition ($\mu\%$) qui est définie par :

$$\mu\% = \frac{1 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100$$

Ou I_{corr}^0 et I_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteurs respectivement, déterminé par l'extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

III.5.2.L'étude de l'efficacité de l'impédance :

Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'**efficacité** d'inhibition pour différentes concentrations obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée à partir des valeurs de la capacité selon la relation suivantes :

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Où C_0 et C représentent respectivement les capacités de la double couche en absence et en présence de l'inhibiteur.

Conclusion

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

Références bibliographiques :

- [1] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [2] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [3]. Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, 1993.
- [4] C.GABRIELLI, *Méthodes électrochimiques mesures d'impédances*. Technique d'Ingénieur, PE 2 210.
- [5] K. Mendibide (2003). *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques*, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, p.43.
- [6] S. TOUZAIN. *Spectroscopie d'impédance électrochimique*. LEMMA EA3167 université de la ROCHELLE France.
- [7] J- B. JORCIN(2007). *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la déamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*. Thèse de Doctorat, l'institut national polytechnique de TOULOUSE, p.12, 13.
- [8] N.BOUDIEB (2008), Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques, thème de magister, université de Boumerdes.
- [9] S. Gastaud (2002). Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risqué de corrosion des canalisations entrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [10] M. Bounoughaz (1993). Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et de sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Thèse de maitre de science, Ecole des gradues, Université LAVAL, p. 23-25.
- [11] Bernard N., Nadine P., Caroline R. Martine W. (2004), *Prévention et lutte contre la corrosion*, Coll.sci.appl.de L'INSA. P :692,701.
- [12] Electrochemical Impedances spectroscopy primer. Gamry Instruments, http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_primer.htm, 08/01/2013

- [13] C. GABRIELLI, M KADDAM, H TAKENOUTI, VU QUANG KINH, F. BOURELIER, *The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique*. Electrochimica Acta, 1979 vol. 24, p. 61-65.
- [14] J. Lei, Z. Cai and C.R. Martin (1992), Synthesis Methods. N°46, 53.
- [15] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney and J.Travas Sejdic(2006), Biosensors & Bioelectronics 21, N°9, 1727.
- [16] A. ZEGHLOUL, M. TOUATI. Dégradation du matériel : Action correctives et préventives. PP.90-145.
- [17] F. DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT and M. KEDDAM, J.Electrochem.Soc.N°130,761(18).
- [18] M. LEBRINI(2005). Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Thèse de doctorat, université de sciences et technologies de Lille, p.6, 34.
- [19] K. Hladky, L.M. Callow et J.L. Dawson, *Br. CORROS. J.*, N° 1, 15, 20 (1980).
- [20] L. JAUBERT (2005) *,Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques.*
Thèse de doctorat, INAS de Lyon, PP. 15-31.
- [21] BOUNOUGHAZ MOUSSA. (1993),*Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électro raffinage*. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Univ. LAVAL, PP. 23-25.
- [22] GONZLEZ-Gomez D, LAZANO, M, Fernandez-LEON MF, BERNALT MJ, AYUZU MC, RODREGUEZ AB. Sweet cherry phytochemicals : identification and caractérisation by HPLC DAD/ESI-MS in six sweet-cherry cultivars grown in valle Del Jerte (Spain). *Of Food Composition and Analysis* 2009 ; p : 533-539.

CHAPITR IV

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre les méthodes électrochimiques (Polarisation et la SIE) seront appliquées pour étudier l'inhibition de l'acier au carbone et l'acier inoxydable. Par un antibiotique « Orapen » périmé ainsi qu'un dosage spectrophotométrique de ce dernier.

IV. Résultats et discussions

IV.1. Les méthodes électrochimiques

IV.1.1. Acier au carbone

IV.1.1.1. les courbes de potentiel :

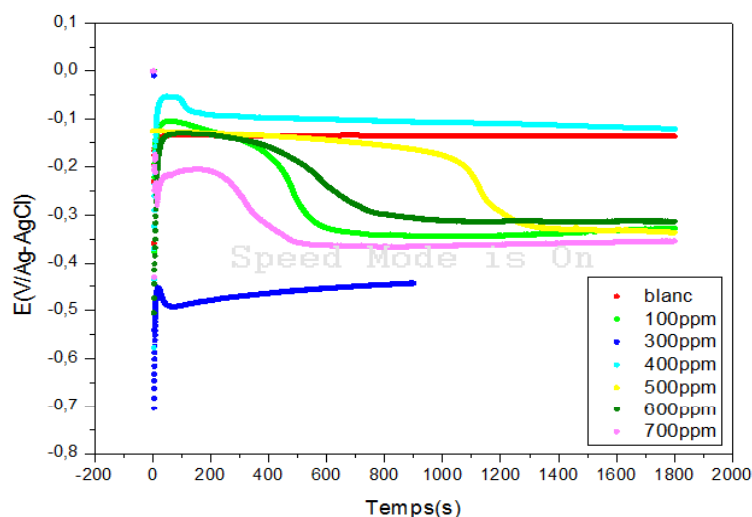


Figure IV.1 : Evolution du potentiel en fonction du temps de l'acier au carbone en milieu HCl 1M à différentes concentrations à base d'antibiotique « orapen ».

En absence d'inhibiteur on remarque que pendant la première minute on note une augmentation du potentiel, à partir de la 2^{ème} minute on note une augmentation du potentiel jusqu'à sa stabilisation à -0.25 V. On peut dire que notre échantillon se corrode rapidement à l'immersion mais il se passive ensuite.

IV.1.1.2. Les courbes polarisation de résistance (Droites de Tafel) :

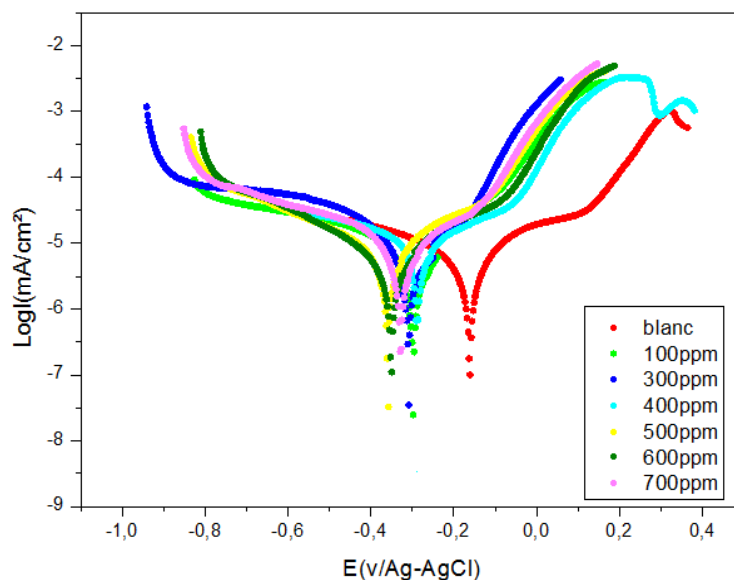


Figure IV .2 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone en milieu HCl 1M à différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».

Tableau IV.1 : Paramètre efficacité inhibitrice de polarisation pour corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M.

paramètres [C]ppm	J_{corr} 10^{-6} (A/cm ²)	I_{corr} 10^{-6} (A)	R (Ω)	E_{corr} (V)	Corrosion Rate (mm/year)	η (%)
HCL blanc	3.896	3.896	12667	-0.164	0.045	-
100	6.017	6.017	8399.7	-0.297	0.069	87.04
300	3.512	3.512	8364	-0.307	0.040	84.46
400	3.274	3.274	6099.8	-0.286	0.038	84.26
500	3.189	3.189	875.2	-0.362	0.037	84.2
600	1.982	1.982	11832	-0.349	0.023	85
700	1.964	1.964	7859	-0.328	0.022	85.7

Les courbes de polarisation potentiodynamique sont présentées dans la Fig. 2 pour les l'acier au carbone testé dans un milieu de corrosion à 1 M des différentes concentrations de l'orapen, et les valeurs des paramètres de corrosion sont listées dans le tableau 1. La figure indique que l'acier est soumis à une corrosion active avec l'apparition d'une piquration. On n'observe que la disparition des piques pour les concentrations moyennement élevé au-dessus de 500ppm.

D'une autre part les paramètres de corrosion évoluent d'une manière raisonnable, on distingue une diminution de I_{corr} jusqu'à $1.964.10^{-6}A/cm^2$ pour 700ppm.

Il est évident que I_{corr} dans les inhibiteurs diminuait au fur et à mesure que le processus de corrosion diminue. Cependant à 400ppm E_{corr} est le plus noble par rapport aux autres potentiels, Mais Il n'y a pas eu de changements significatifs dans la valeur I_{corr} . Ceci peut être attribué à une piquration dans l'échantillon.

IV.1.1.3. Les courbes de la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) :

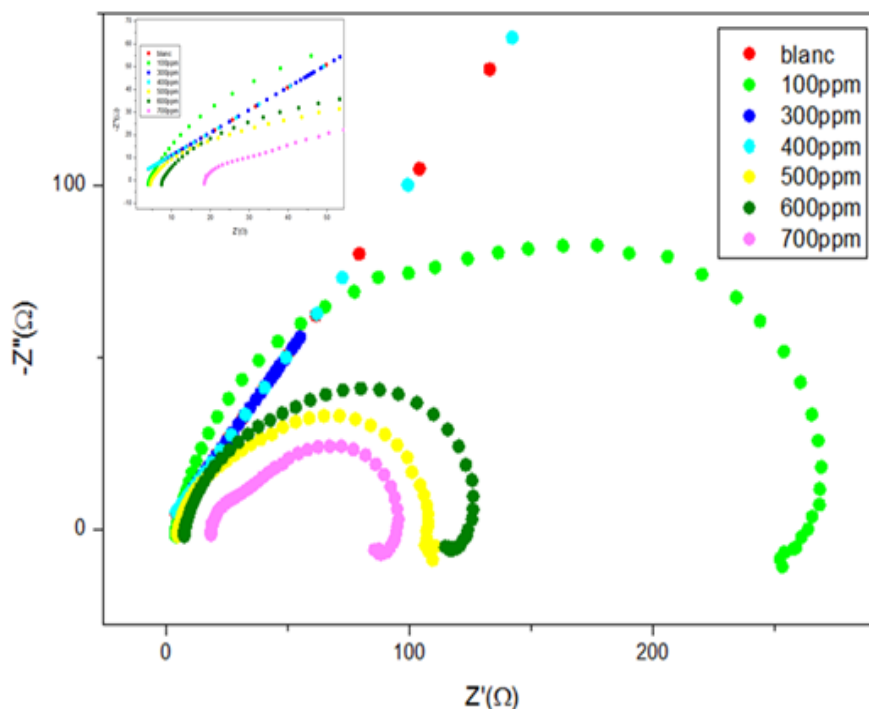


Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist d'impédance de l'acier au carbone dans un milieu HCl (1M) à différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».

Tableau.IV.2 : Paramètres d'impédance et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M

Paramètres [C]ppm	Re $\Omega.cm^2$	Rtc $\Omega.cm^2$	C (10^{-5})	$\eta(\%)$
HCl blanc	4.754	206.12	1.463	-
100	4.678	206.12	1.463	97.73
300	6.006	30.892	0.00015	85.01
400	4.723	4779.5	1.092	97.70
500	5.450	83.289	2.998	59.60
600	8.399	98.196	4.195	52.35
700	19.027	17.776	1.6029	91.37

Le tracé dans le plan de Nyquist obtenus est illustré dans **la figure 3** pour les différentes concentrations en orapen et l'ajustement du circuit équivalent des données expérimentales est donné à **la Fig.4**. Une courbe d'angle de phase présentée à la Fig3 suggère la constante de temps unique pour essais .Le diamètre du demi-cercle significativement plus grand à 400ppm est une indication de la plus grande résistance par rapport aux d'autres concentrations.

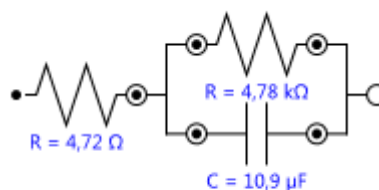


Figure IV.4 : Circuits équivalents de l'acier au carbone en présence d'orapen 400ppm.

Le modèle de circuit ajusté était R (CR(QR)) où les paramètres de circuit sont la résistance de solution R_s , la résistance de transfert de charge de transfert de charge R_{ts} , la résistance poreuse R_{pore} , la capacitance C_{dl} .

Les résultats des paramètres de circuit obtenus sont énumérés dans le tableau 2. R_s est obtenu dans le circuit par la conductance de la solution de HCl +ORAPEN ;

Que R_s présente une différence significative pour 700ppm. Un autre facteur contribuant à la compréhension du comportement à la corrosion c'est la résistance de transfert de charge, ce dernier est très important à 400 ppm, ceci confirme la bonne inhibition.

IV.1.2.Acier inoxydable

IV.1.2.1.Les courbes de potentiel :

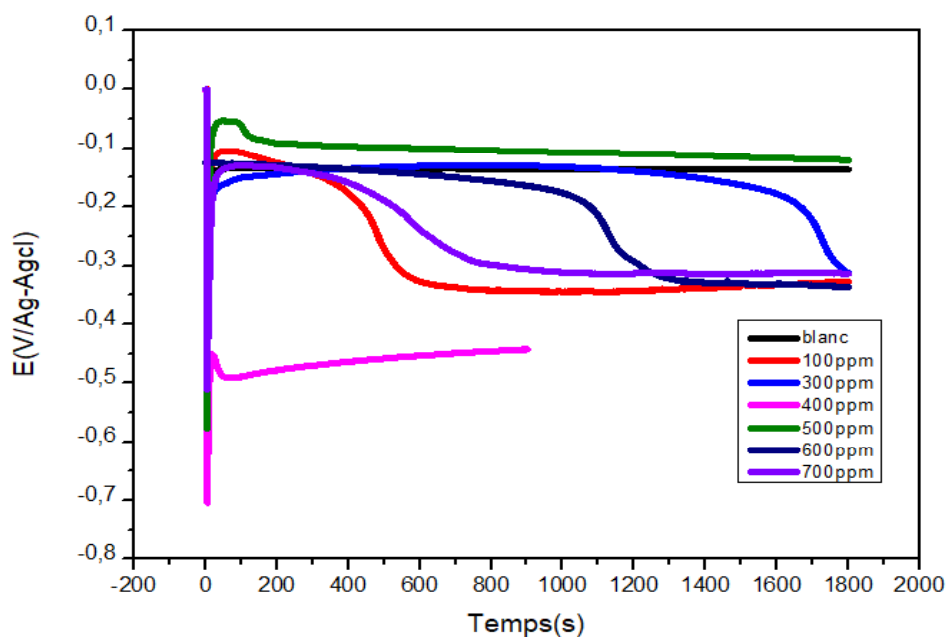


Figure IV.5 : Courbe de potentiel de l'acier inoxydable en milieu HCl 1M à différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé à blanc, nous notons une diminution du potentiel de la première seconde jusqu'à -0.15 v/ (Ag/AgCl) où il commence à se stabiliser. Au-delà de cette durée, nous pouvons dire que l'électrode se trouve au potentiel d'abandon.

IV.1.2.2. Les courbes polarisations de résistance (Droite de Tafel) :

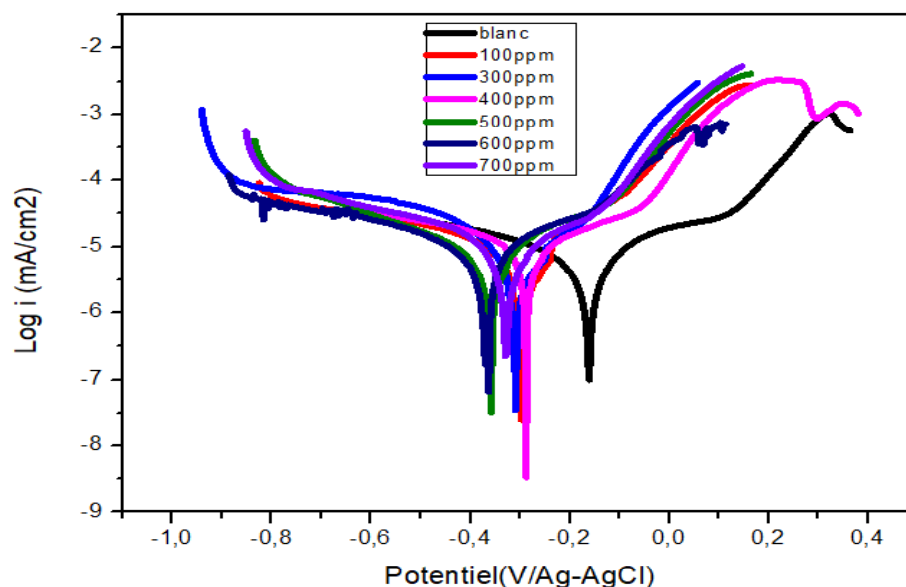


Figure IV.6 : Courbe de polarisation de l'acier inoxydable en milieu HCl 1M à différentes concentrations à base antibiotique « Orapen ».

Tableau IV.3 : Paramètre de polarisation et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier inoxydable dans HCl 1M.

paramètres	J_{corr} 10^{-6}	I_{corr} 10^{-6}	R (Ω)	E_{corr} (V)	Corrosion Rate (mm/year)	η (%)
[C]ppm	(A/cm ²)	(A)				
HCL blanc	5.563	5.563	9288.8	-0.314	0.064	-
100	4.985	4.985	10800	-0.374	0.057	86
300	4.045	4.045	9917.7	-0.188	0.047	84.99
400	3.454	3.454	8722.7	-0.147	0.040	84.41
500	3.336	3.336	5230.2	-0.397	0.038	84.31
600	3.056	3.056	8656.9	-0.367	0.035	84.12
700	2.424	2.424	11608	-0.179	0.028	84.13

La figure 4 montre des courbes potentiodynamiques $i(E)$, caractéristiques des aciers inoxydables dans HCl (1M) plus différentes concentrations en inhibiteurs. Elles sont

obtenues par balayage de l'intervalle des potentiels mV à mV avec une vitesse de balayage de $1mV/s$.

Les caractéristiques électrochimiques : potentiel de corrosion (E_{corr}), résistance de polarisation (RP) et densité de courant de corrosion (I_{corr}) déduites de ces courbes permettent de prévoir en général le comportement à la corrosion dans ces concentrations en orapen. Pour des potentiels supérieurs au potentiel de corrosion, le courant augmente rapidement entraînant une dissolution plus élevée et l'échantillon devient anodique. Puis, la surface de l'échantillon se passive par la croissance des phénomènes d'adsorption et en même temps le courant diminue. D'après les courbes de la figure 4, Nous observons que les caractéristiques électrochimiques évoluent, dans l'ensemble, d'une manière tout à fait similaire. Cependant le potentiel de corrosion (E_{corr}) des concentrations 300 et 400 ppm est décalé vers des valeurs plus nobles de potentiels par rapport à celui des échantillons à blanc (tableau 2). Il apparaît que la présence de l'orapen à 400ppm améliore le comportement à la corrosion dans la solution HCl à 1M, car Cet anoblissement du potentiel indique un recouvrement de la surface de notre échantillon avec des produits ou avec certain composé de l'inhibiteur vert, qui diminuent le taux de corrosion.

L'autre paramètre de suivi du comportement à la corrosion est le courant de corrosion i_{corr} diminue, pour cette concentration ; cela indique que la vitesse de dissolution de l'échantillon diminue. Ce fait confirme que la couche orapen à 400 ppm est passivant et que c'est un inhibiteur bénéfique dans l'amélioration de la résistance à la corrosion.

IV.1.2.3. Les courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) :

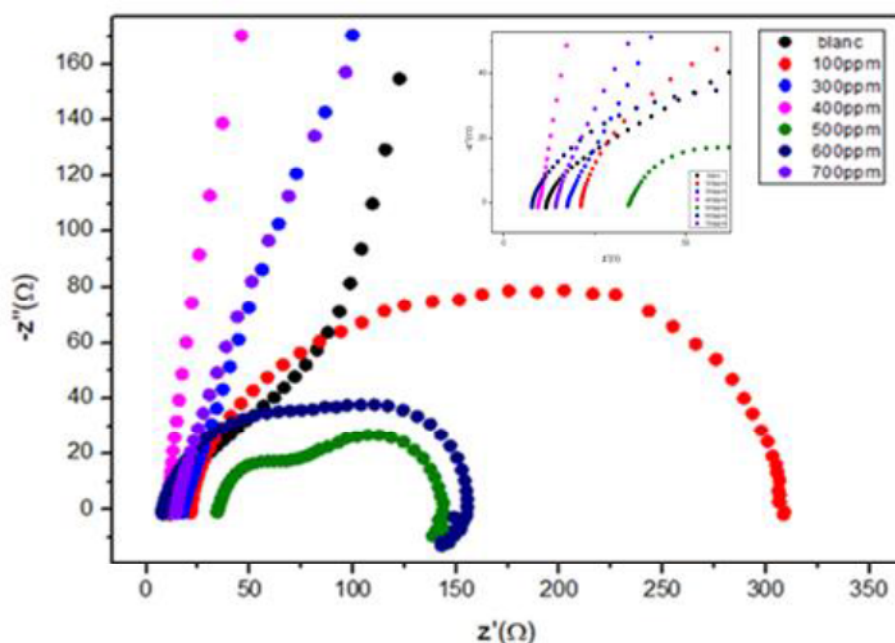


Figure IV.7 : Diagramme Nyquist de l'acier inoxydable en milieu HCl (1M) à différentes concentrations à base d'antibiotique « Orapen ».

Tableau IV.4 : Paramètre et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier inoxydable dans HCl 1M.

Paramètres [C]ppm	Re $\Omega.cm^2$	Rtc $\Omega.cm^2$	C (10^{-5})	$\eta(\%)$
HCl blanc	13.096	3713.3	0.00047	-
100	23.35	220.52	1.152	94.6
300	20.063	2500.9	2.846	32.65
400	10.304	3482.6	1.282	99.72
500	35.827	37.421	6.212	98.99
600	9.061	111.32	8.189	97
700	15.963	1946.9	3.083	47.56

Les résultats d'analyses nova permettent de proposer une interprétation des spectres D'impédance électrochimique de **la Figure 7**. Ceux-ci peuvent être décomposés en deux Parties:

- Une partie « hautes-fréquences », que nous pouvons attribuer à la capacité de double couche à la surface de l'acier inoxydable notée Cdl. Celle-ci est comprise entre 12.82 et 81.86 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. ou la valeur la plus faible correspond à 400ppm, peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal et par suite l'accroissement de la résistance de transfert de charge, ce qui donne une efficacité inhibitrice maximale de 99.72% . La résistance associée aux phénomènes de transfert de charge (R_{tc}) est importante pour la même concentration $\Omega.\text{cm}^2$),
- Une partie à moyennes et basses fréquences, est attribuable à la Formation d'un film superficiel riche en inhibiteur qui contribue à bloquer le processus de dissolution de la phase et représenté par une CPE de film (CPE film) et par une Résistance de film. .

Les spectres d'impédance peuvent être modélisés avec un circuit équivalent avec deux constantes de temps (R, CPE) en parallèle, circuit identique à celui employé comme schématisé dans la figure ci-dessous figure 8 :

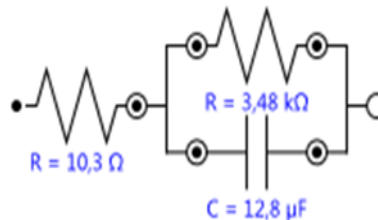


Figure IV.8 : Circuits équivalents de l'acier inoxydable en présence d'orapen 400ppm.

IV.1.3. Comparaison des efficacités inhibitrices des deux échantillons étudiés

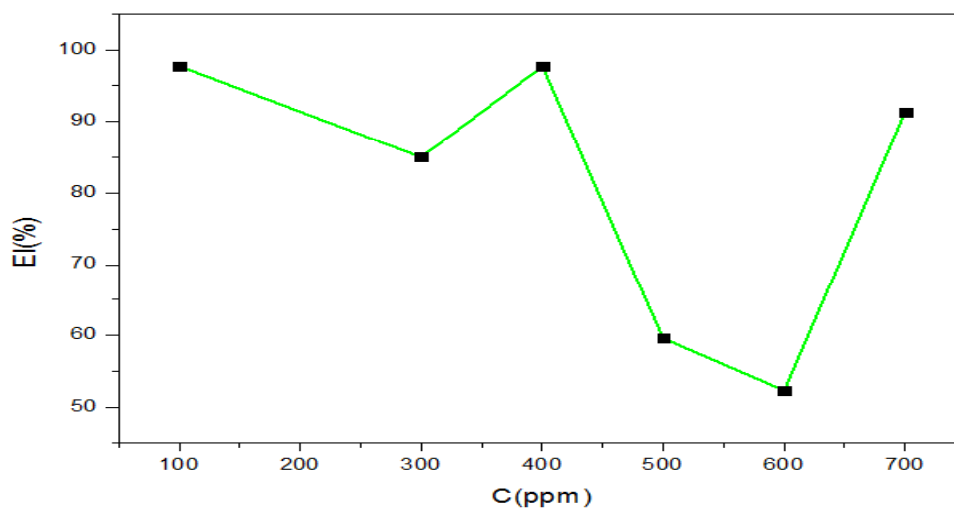


Figure IV.9 : évolution de l'efficacité en fonction des concentrations de l'orapen pour

L'acier au carbone.

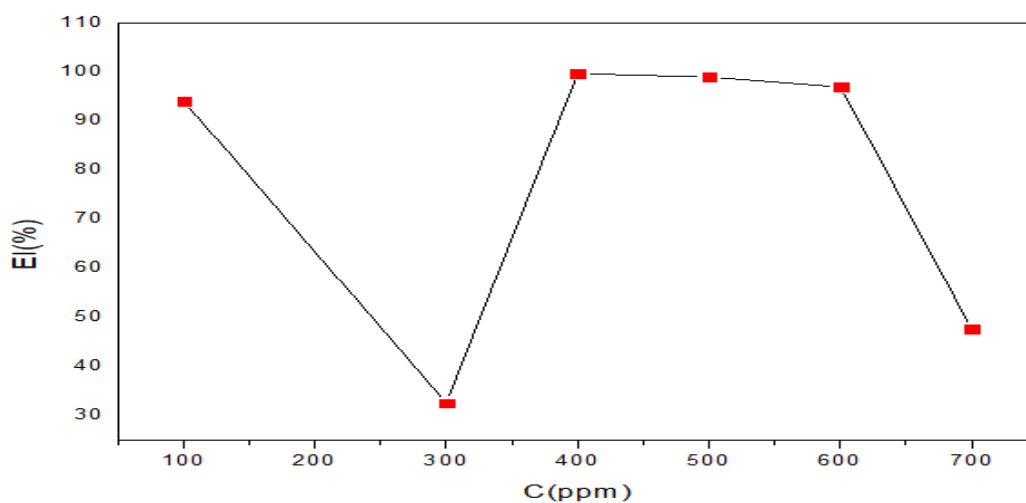


Figure IV.10 : évolution de l'efficacité en fonction des concentrations de l'orapen pour l'acier inoxydable.

L'efficacité inhibitrice évolue d'une manière différente pour les deux échantillons notamment pour 500 et 600 ppm elle est minimale pour l'acier au carbone contrairement à l'acier

inoxydable ; cependant la l'efficacité maximale obtenu est à 400 ppm pour les deux aciers étudiés.

IV.1.4. Dosage spectrométrique

L'absorbance à été mesuré avant et après chaque essais électrochimiques pour l'acier au carbone.

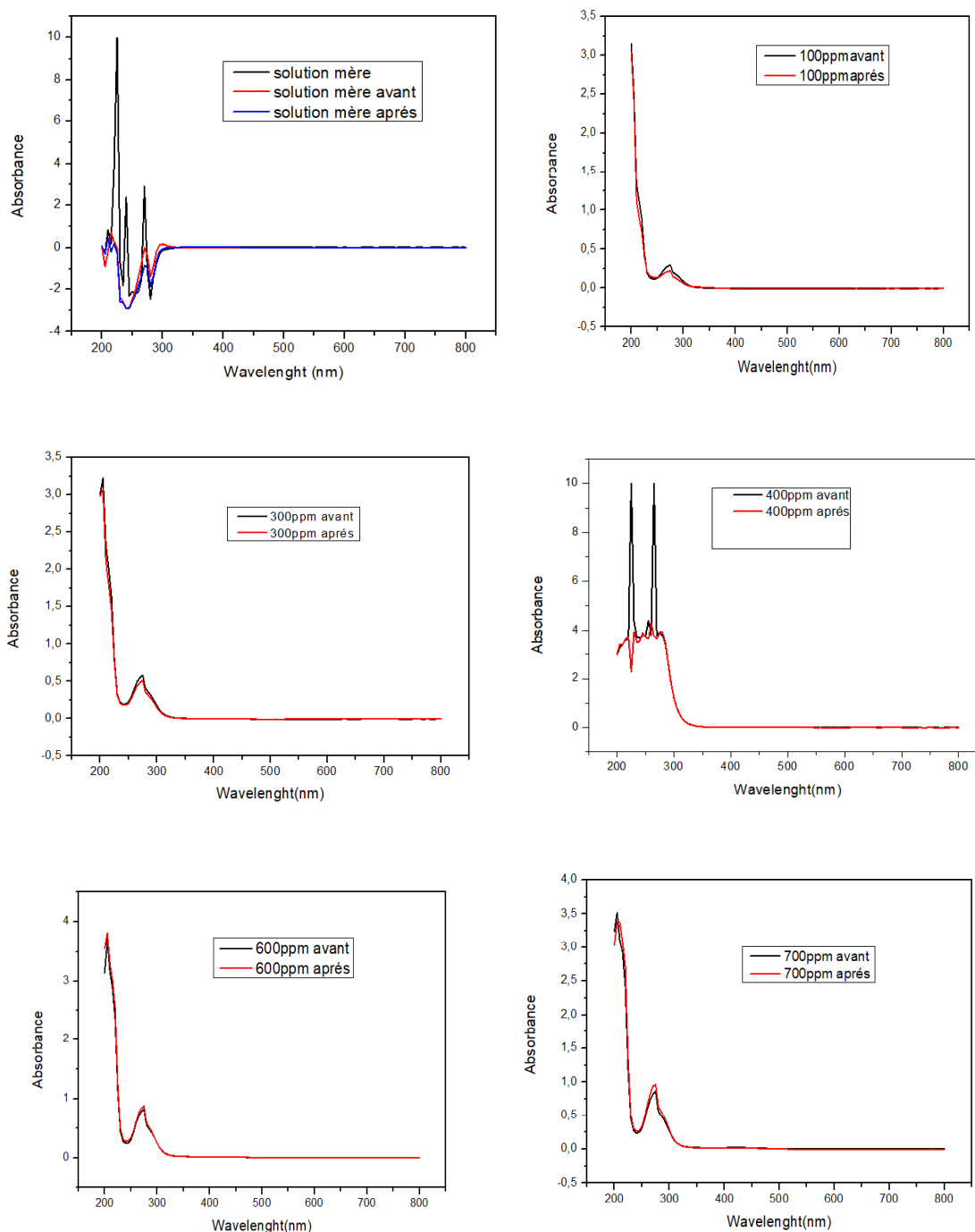


Figure IV .11: Spectres d'absorption de l'orapen périmé.

On peut constater que l'absorbance est presque identique pour toutes les concentrations sauf pour 400ppm ceci confirme qu'il y a un processus d'inhibition qui a affecté la molécule de médicament orapen.

Courbe d'étalonnage

Courbe d'étalonnage en fonction de la concentration de l'orapen périmé :

C (g/ml)	0	1	2	4	6	8	10
A	0	0.2211	0.4043	0.7944	1.1902	1.6277	2.1090

Cette courbe est établie en utilisant l'eau distillée comme référence et les résultats sont exprimés en concentration des médicaments par (g/ml).

La courbe d'étalonnage est établie avec un coefficient de corrélation

$R^2 = 0.9698$ (Figure IV.12)

$ABS = 0.20132 * C + 0.99142$

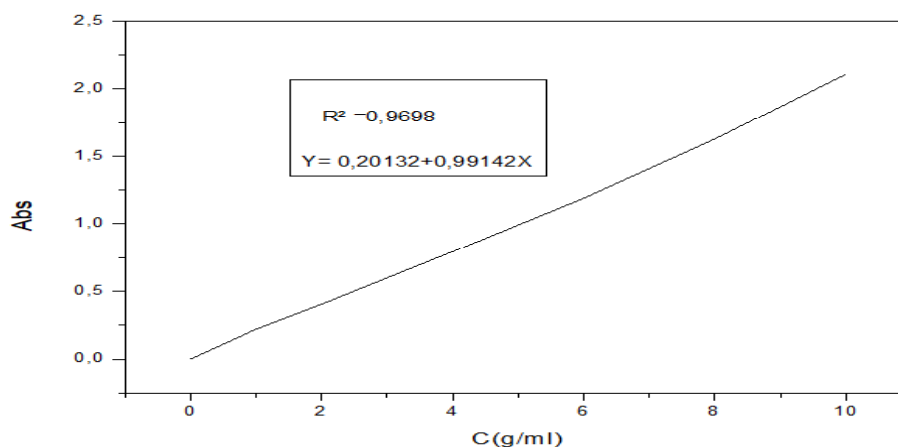


Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de l'orapen .

Conclusion

Le traitement des résultats obtenus nous a permis de comparer le comportement dans un milieu corrosif des deux aciers étudiés, d'une autre part l'étude de l'inhibition par un antibiotique périmé.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail de la présente mémoire est consacré d'une part, à la caractérisation électrochimiques des deux échantillons acier inoxydable et acier au carbone et d'autre part à la caractérisation spectrophotométrique d'un antibiotique Orapen et l'utiliser comme un inhibiteur de corrosion.

Les objectifs visés étaient : la mise au point d'une concentration optimale de l'inhibiteur avec une meilleur protection. Le contrôle des paramètres électrochimiques pour plusieurs concentration afin de cerner les bonnes concentrations en inhibiteur permettant l'utiliser comme inhibiteur.

Notre démarche nous a permis de démontrer expérimentalement :

-Le comportement électrochimique des échantillons en acier inoxydable dans une solution HCl(1M) à permis de mettre en évidence l'apparition d'une corrosion par piqure qui est du à la présence de chlorures. Un comportement néfaste au delà de 500ppm, cependant une bonne protection à 400ppm ceci est confirmé par l'efficacité inhibitrice de 99.72.

- Ainsi, nous avons effectivement étudié le comportement d'un acier au carbone pour le même milieu ; l'ensemble des résultats obtenus ont permis de confirmer la concentration adéquate est 400ppm avec une efficacité moins importante à celle obtenu en acier inoxydable.

Ce travail confirme également l'intérêt de valorisation des produits pharmaceutique dans le domaine de la protection contre la corrosion.

Abstract

The study of the electrochemical behaviour of stainless and carbon steels in a strongly acidic environment in the presence of an inhibitor based on orapen, the study showed that an obsolete antibiotic can be exploited as a corrosion inhibitor.

This study was carried out by means of stationary electrochemical methods: evolution of the free potential as a function of time, plotting of polarisation curves and by a transient method: electrochemical impedance spectroscopy.

In a first step, a degradation of the electrochemical properties of the material was observed, accompanied by the phenomenon of pitting corrosion in hydrochloric acid (HCl). This behaviour was improved in the presence of orapen at 400ppm where the efficiency reached a maximum value of 99.72%.

The results obtained in 1M HCl medium allowed a better understanding of the corrosion inhibiting efficiency of orapen.

Key words: Carbon steel, stainless steel, antibiotic, HCl, corrosion.

ملخص

أظهرت الدراسة التي أجريت على السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ والكربون في بيئة حمضية شديدة في وجود مثبط يعتمد على الأورابين، أنه يمكن استغلال المضاد الحيوي القديم كمثبط للتآكل. تم إجراء هذه الدراسة عن طريق الطرق الكهروكيميائية الثابتة: تطور الإمكانيات الحرة كدالة للزمن، ورسم منحنيات الاستقطاب وطريقة عابرة: التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية. في الخطوة الأولى، لوحظ تحلل الخصائص الكهروكيميائية للمادة، مصحوبًا بظاهرة تآكل الحفر في حمض الهيدروكلوريك (HCl). تم تحسين هذا السلوك في وجود أورابين عند 400 جزء في المليون حيث وصلت الكفاءة إلى قيمة قصوى تبلغ 99.72%.

سمحت النتائج التي تم الحصول عليها بوسيط 1M HCl بفهم أفضل للتآكل الذي يثبط كفاءة أورابين.

الكلمات الرئيسية: فولاذ الكربون، الفولاذ المقاوم للصدأ، المضادات الحيوية، HCl، التآكل.