

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
Université du 20 août 1955-SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie – Spécialité : **Électrochimie-Corrosion**

Présenté par:

Ayachi Ahlem

Mendjeli Ouarda

THEME

**L'effet inhibiteur de benzylpénicilline sodique sur la
corrosion de l'acier C-1020 dans NaCl 3 %**

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le jury

N. Benachour	MCB	Univ.de Skikda	Présidente
N. Khenchoul	MAA	Univ.de Skikda	Rapportrice
A. Dilimi	MCB	Univ.de Skikda	Examinatrice

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant tous nous devenons remercier Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

- Nous voudrions exprimer nos remerciements à Monsieur **K.BELMOKR** professeur au département de chimie, et responsable du Parcours de Master professionnel Electrochimie-Corrosion, Université 20aout1995-Skikda

Nous tenons à remercier très sincèrement et chaleureusement l'encadreur M^{lle} **N. Khenchoul** MAA à l'université20aout1955-Skikda pour la confiance qu'elle nous a toujours accordé, les conseils qu'elle n'a jamais cessés de nous prodiguer et prés du quel nous avons trouvé toute l'aide et tout le soutien. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation de ce mémoire.

Nos remerciements vont aussi à M^{lle} **N.BENACHOUR**, maitre de conférence B et chef de département de chimie à l'université 20 août-Skikda.d'avoir accepté de présidé ce travail et M^{me} **Dillimi** , maitre de conférence B à l'université 20 août-1955-Skikda, d'avoir accepté d'examiné ce travail

Nous remercions également l'administration et les ingénieurs **Samira, Noura** et **khaoula** de laboratoire de chimie de l'université de SKIKDA. Pour l'aide qu'ils nous ont accordé. Nous remercions particulièrement les enseignants de la spécialité électrochimie-corrosion qui par leur grande patience nous ont transmis leur savoir tout au long de notre cursus universitaire.

En fin, nous remercions toute personne qui nous aidés prés ou de loin à la réalisation de ce travail et qui nous avons involontairement oublié de citer le nom.

Dédicace

A mes chers parents

A ma très chère mère ; pour ton soutien, tes prières et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tu as su m'inculquer les valeurs de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher papa; pour ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très-Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

Je dédie ce mémoire

A l'âme de mon frère Adel et ma sœur Wafa .

A mes frères: hafid a ces enfants et abdesslem a ces

enfants,

A mes sœurs: mouna ,et micha a ces enfants moha et baraa, et mereim

A toute la promotion électrochimie-corrosion 2022

DEDICACE

Je remercie Allah, qui me donnée la force et le courage pour réaliser ce travail et terminer
mes étude.

Je dédie ce mémoire

À mon *cher père*

En vous je vois un père dévoué à sa famille la présence en toute circonstance, m'a maintes
fois rappelé le sens de la responsabilité

À ma *chérie mère*

En vous, je vois la maman parfaite, toujours prête à se sacrifier pour le bonheur des enfants

À mes frères : *Mehdi , houcine*

À mes chères sœurs : *Wissam, Oufa, Dounia, Mounia ; Karawa*

À mes neveux : *Aya , Chahd , Abdo , Chams*

À mes chères amies : *Safa, Meraima , Assia*

À toute ma famille, du plus petit au plus grand

Ayachi Ahlem

Sommaire

CHAPITRE I	
I.1. Définition de la corrosion	4
I.2. L'origine de la corrosion	4
I.3.1. Corrosion chimique	5
I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)	5
I.3.3. Corrosion électrochimique (humide)	5
I.4. Différentes formes de la corrosion	6
I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)	6
I.4.2. Corrosion localisée (par piqûres)	6
I.4.3. La corrosion galvanique	6
I.4.4. La corrosion inter -granulaire	7
I.4.5. La corrosion sélective	7
I.4.6. Corrosion-érosion	7
I.4.7. Corrosion par frottement	7
I.4.8. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	7
I.5. Corrosion de l'acier	8
I-6 Les facteurs qui influencent la corrosion	9
I-7. Vitesse de corrosion	9
I.6. Lutte contre la corrosion	10
I.6.1. Protection électrochimique	10
a) Protection cathodique	10
b) Protection anodique	11
c) Protection par anode sacrificielle	11
I.6.2. Revêtement	11
I.6.3. Inhibiteurs	11
Chapitre II	
II.1. Historique	13
II.2. Définition	13
II.3. Conditions d'utilisations et propriétés	14
II.4. Classes d'inhibiteurs	15
II.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur	15
a) Inhibiteurs organiques	16

b) Inhibiteurs minéraux	18
II.4.2. Classement selon le mécanisme d'action	19
c) Inhibiteurs organiques	19
d) Inhibiteurs minéraux	20
4.2. Classement selon le mécanisme d'action	20
a) Mécanisme d'action électrochimique	20
a) Protection cathodique	20
b) Mécanismes d'action inter –faciale	21
II.4.2. Classement selon le domaine d'application	22
II.4.2. Types d'adsorption	22
a) Adsorption physique	23
B) Chimi-sorption	23
II.5. Domaines d'emploi des inhibiteurs	21
II.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	22
II.6.1. Langmuir	22
II.6.2. Isotherme de Freundlich	23
II.6.3. Isotherme de Temkin	23
II.6.4. Isotherme de Fremkin	23
II. 7. Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion	24
II. 8. Inhibition de la corrosion par des antibiotiques	24
II.9. Généralités sur l'Antibiotique	24
9-1- Définition	24
9-2- Mode d'action	25
9-3- Critères de Classification La classification des antibiotiques peut se faire selon	25
9-4- la classification selon le mode d'action.	25
9-5- Les différentes formes d'administration (vidal)	27
Chapitre III	
III.1. Matériau utilisé	29
III.1.1. Composition chimique	29
III.1.2. Propriété mécanique	30

III.1.3. Propriétés chimiques	30
III.2. Electrode de travail	30
III.2.1. Préparation des électrodes de travail	30
III.2.2. Préparation des surfaces	31
III.3. Milieux d'étude	32
III.4. Inhibiteur testé	32
III.5. Conditions opératoires	33
III.6. Dispositifs expérimentaux	33
III.7. Techniques expérimentales	34
III.7.1. Méthode gravimétrique (la perte de masse)	34
III.7.2. Méthode électro chimiques :	36
III.7.2.1. Méthode électro chimiques stationnaires	36
a) Mesure du potentiel d'abandon (potentiel libre) $E=f(t)$ imm	36
b) Courbe de polarisation potentiel dynamique $i = f(E)$ (Vol tampérométrie)	37
III.7.2.2. Détermination de la vitesse de corrosion	38
A. Droites de Tafel	38
III.7.2.3. La résistance de polarisation	39
III.7.2.2. Les méthodes électrochimiques non stationnaires	40
a. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	43
III.7.4. Étude théorique par DFT	44
Cchapitre IV	
IV.1. Comportement électrochimique de l'acier C-1020 dans NaCl 30 g/	49
IV. 1. 1. Potentiel d'abondant	49
IV.1 .2. Courbe de polarisation	50
IV.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	51
IV.2. Inhibition de la corrosion de l'acier C-1020 par la benzylpénicilline sodique dans NaCl 30 g/l	52
IV.2.1. Etude gravimétrique	53
a) Influence de la concentration d'inhibiteur	53
IV.2.2. Etude électrochimique	54

a) Evolution du potentiel libre	54
b) Courbe polarisation	55
c) Spectroscopie d'impédance électrochimie	58
IV.2. 3. Isotherme d'adsorption	60
IV.2.3. Modélisation par DFT	62
IV.3. Influence de l'iodure de potassium sur les propriétés inhibitrices de benzylpénicilline sodique dans NaCl 3%	64
IV.2.2. Etude électrochimique	64
a) Courbe polarisation	65
IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimie	66
Concluions Générale	67

LISTE DE TABLEAU

Liste de tableau	Page
Chaitre I	
Tableau I.1 : Résumé des principaux facteurs de corrosion	
Chapitre II	
Tableau II. 1 : Classes et cibles bactériennes des antibiotiques	
Chapitre III	
Tableau III. 1 : Pourcentagedesélémentsconstituantl'acierC1020	
Tableau III. 2 : Propriété mécanique de l'acier C-1020	
Tableau III. 3 : Propriété chimiques de l'acier C-1020	
Tableau III.4: Propriétés chimiques et physiques de Benzylpénicilline sodique	

Les Figures	Page
Chapitre I	
Figure I.1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique (a) : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement (b).	5
Figure I.2 : Amorçage(a) et propagation(b) d'une piqûre.	6
Figure I.3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.	7
Chapitre II	
Figure II.1 : Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.	16
Figure II.2 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.	18
Figure II. 3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	19
Chapitre III	
Figure III. 1 : Electrode de travail	31
Figure III.2 : Polisseuse pour opération de polissage	31
Figure III.3 : Formules structurales d'inhibiteur	32
Figure III.4 : Représentation de la cellule	34
Figure III.5 : Dispositif expérimental.	34
Figure III.6 : Test de gravimétrie	35
Figure III.7 : Les courbe stype de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion $E=f(t)$ [5].	37
Figure III.8 : Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel	38
Figure III.9 : Courbe de polarisation linéaire	39
Figure III.10 : Circuit équivalent de Randles	41
Figure. III. 12 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impéd	43

Figure.III.13 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant	43
Figure III.14 : Transitions électroniques	46
Chapitre IV	
Figure IV.1 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier C-1020 dans la solution NaCl 3%	46
Figure IV.2 : Courbes de polarisation de l'acier C-1020 enregistrées après 30 min d'immersion dans NaCl 30 g/l.	47
Figure IV.3 : Diagrammes d'impédances électrochimiques de l'acier dans NaCl 3%. (a): diagramme de Nyquist (b) : circuit équivalent.	48
Figure IV.4 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de benzylpénicilline sodique dans une solution de NaCl 30g/l	50
Figure IV.5 : Evolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier C-1020 immergé dans NaCl 30 g/l en absence et en présence de Benzylpenicilline sodique à différentes concentrations	51
Figure IV.6 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations	52
Figure IV.7 : Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl 3%	54
Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l, en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur	55
Figure IV.9 : Circuit électrique équivalent	56
Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'antibiotique sur l'acier au carbone dans NaCl 30g/l à différentes concentrations : (a) : Langmuir (b) : Freundlich (c) : Temkin (d) : Frenkin	58
Figure IV.11. : Structure géométrique optimisée De benzylpénicilline	58
Figure IV.12 : Orbitales moléculaires frontières de benzylpénicilline par la méthode DFT/B3LYP_631G	60
Figure IV.13 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l sans et avec addition de KI à différentes concentrations	61
Figure IV.14 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l, en absence et en présence des différentes concentrations de KI + CO d'inhibiteur.	63

Figure IV.15 : Circuit électrique équivalents	64
Figure IV.16 : Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'antibiotique sur l'acier au carbone dans NaCl 30g/l à différentes concentrations : (a) : Langmuir (b) : Freundlich (c) : Temkin (d) : Frenkin	66

ABREVIATIONS & Unités

Fe : fer

Fe₂O₃ : oxydes de fer

OH⁻ : hydroxyde

O₂: oxygène

Fe(OH)₂ : hydroxyde de fer(II)

e⁻ : un électron

E : le potentiel

PH: potentiel hydrogène

H⁺: hydrogène

C: Le carbone

Ni : Nickel

Cr: Chrome

Mn: Manganèse

V: Vanadium

Al: Aluminium

Cu: Cuivre

Zn : Zinc

Ti: Titane

Ta: Le tantale

Cl⁻: ion chlorure

TiO₂: Dioxyde de titane

Pb3O4: Lead oxide

ZnCrO4; Zinc chromate

BaSO4: Le sulfate de baryum

ISO : Organisation internationale de normalisation.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

PH : Potentiel d'hydrogène.

Ecor : Potentiel de corrosion.

θ : le taux de recouvrement.

K_{ads} : La constante d'adsorption, exprimée en l.mol^{-1} .

ΔG°_{ads} : l'enthalpie libre d'adsorption.

ΔH_{ads} : L'enthalpie d'adsorption, exprimée en kJ.mol^{-1} .

ΔG , ΔS_{ads} : Représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie d'adsorption, exprimées en kJ.mol^{-1} .

E_a : L'énergie d'activation, exprimée en kJ.mol^{-1} .

A : Constante indépendante de la température.

r : Paramètre de Temkin.

C : La concentration, exprimée en .mol.L^{-1} (M) ou ppm.

R : Constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

T : Température absolue ($^{\circ}\text{K}$).

CG : Analyse chromatographique.

MS : Spectrométrie de masse.

A : absorbance

ε : coefficient d'absorption en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

l : longueur du trajet optique dans le liquide=largeur de la cuve=1 cm.

C : Concentration du composé étudié en mol.L-1.

R_e : la limite d'élasticité.

R_m : la résistance à la traction.

$A\%$: le pourcentage d'allongement après rupture.

I : courant global.

I_{corr} : courant de corrosion.

E_P : potentiel de pique

E_a : potentiel d'abandon

J : la densité de courant de transfert de charge ($A.m^{-2}$)

J_0 : la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre.

α : le coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha$)

η : surtension

J_a : la densité de courant anodique

J_c : la densité de courant cathodique

η_a : surtension anodique

η_c : surtension cathodique

β_a : coefficients de Tafel anodique

β_c : coefficients de Tafel cathodique

E_{rev} : potentiel réversible

E_{corr} : potentiel de corrosion

E : potentiel global.

J_{cor} : la densité du courant de corrosion

RP : résistance de polarisation

Pt : contre électrode en platine

ER : Electrode de référence

ET : Electrode de travail

I_{corr} : Courant de corrosion

I : Densité de courant de transfert de charge (A.cm⁻²)

I₀ : Densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur

I_{inh} : Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur

E% : Efficacité inhibitrice

n: nombre d'électrons (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction)

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

θ :Taux de recouvrement de surface

K_{ads}: Constante d'équilibre d'adsorption

V_{des}: Vitesse de désorption

b : Coefficient d'adsorption

a : Constante d'interaction entre les particules adsorbé

v : Vitesse de réaction (mol.s⁻¹ .m⁻²)

z : Valence du métal

Z(w) : L'impédance : Le module de l'impédance

|Z| : Le déphasageφ

Z_r : La partie réelle de l'impédance

Z_j: La partie imaginaire de l'impédance

R_m: Résistance de métal

R_S : Résistance de solution

C : dI Capacité de double couche

CPE : Élément de constante de phase

Y₀ :La constante de CPE

N : l'exposant de CPE

J : le nombre imaginaire

S : Surface de l'électrode

V : Volt

A : Ampère

Introduction

générale

Introduction générale

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donné l'utilisation des métaux et la présence quasi universelle de l'eau dans la terre. Partir des bâtiments jusqu'à l'installation et les appareils, surtout les installations pétrolières, et les matériels en contact avec l'eau de mer.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an. Elle touche presque tous les domaines de l'économie.

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement de technologies de protection plus sûres non nuisibles à l'environnement et économiquement rentables. En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme la non-toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants du milieu à la température d'utilisation, l'adhérence du film protecteur et leur homogénéité à la surface [1].

Actuellement, les médicaments, les antibiotiques, font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie en raison de leur non-toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion. Abdallah a décrit l'effet d'inhibition d'ampicilline, de cloxacilline, de flucloxacilline et d'amoxicilline dans une solution de HCl 2 M par la formation de complexes sur la surface de l'aluminium [2].

C'est dans ce contexte que notre thématique est axée sur l'étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de la benzylpénicilline sodique sur la corrosion de l'acier C-1020 dans NaCl 3 %. Sachant que la benzylpénicilline sodique [3] La benzylpénicilline est un antibiotique antibactérien du groupe des bêta-lactamines, de la famille des benzylpénicillines.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux différentes connaissances relatives au phénomène de la corrosion ainsi qu'à une description des différents types de la lutte contre la corrosion;

Le deuxième chapitre est relatif à l'application des inhibiteurs de corrosion tout en donnant plus de détails et d'importance aux inhibiteurs verts et leurs propriétés;

Le troisième chapitre décrit les différentes méthodes et les protocoles expérimentaux adoptés pour réaliser ce travail et les méthodes de traitement des résultats obtenus;

Le quatrième chapitre rassemble l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Références

[1] ;Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction 2010 SAADOUNE SOUHILA MAGISTER SETIF

[2] H.E. Waldrip: Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corros. (1948)

[3] <https://www.vidal.fr>.

Chapitre I

La corrosion métallique est un phénomène de dégradation spontanée d'un matériau dans un environnement. On observe différents types de corrosion : sèche, atmosphérique, sous contrainte, humide et bio-corrosion, etc. On se limite à la corrosion métallique en solution. Elle se traduit simultanément par réaction d'oxydation d'un métal et une réaction de réduction de l'agent corrosif ou oxydant.

Le phénomène de corrosion est essentiellement un phénomène électrochimique. D'autre part la corrosion est importante d'un point de vue économique (le coût de la corrosion s'élève à environ 4% du PNB) et environnemental (dispersion des ions métalliques dans l'environnement) [1].

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet de manière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Il est défini, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. [2]

I.2. L'origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont : Composition chimique et microstructure du métal, Composition chimique de l'environnement, Paramètres physiques (température, irradiation, etc.) Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.). [1]

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant. [3].

I.3. Types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui est autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion :

I.3.1. Corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques. Avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques. La réaction qui se produit est de la forme : [4].

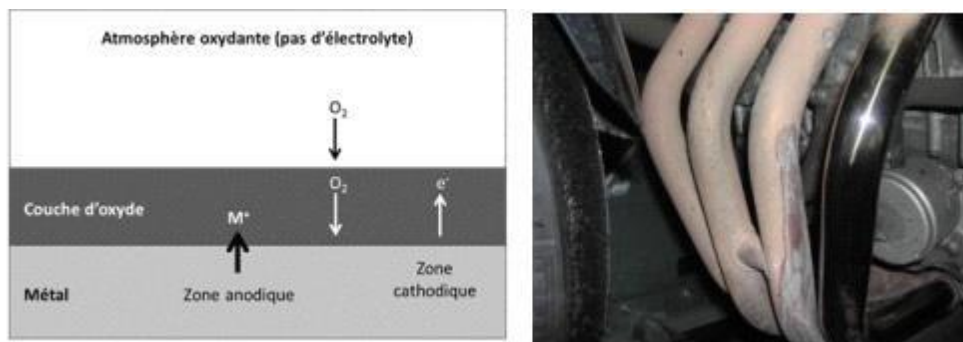
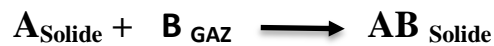


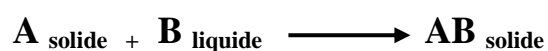
Figure I.1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique (a) : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement (b).

I.3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs. [5]

I.3.3. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique Produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [3.6]. Pour une corrosion électrochimique on a :



I.4. Différentes formes de la corrosion

I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de couleur (ternissement). [7]

I.4.2. Corrosion localisée (par piqûres)

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto-propagent : au fond de la cavité créée l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

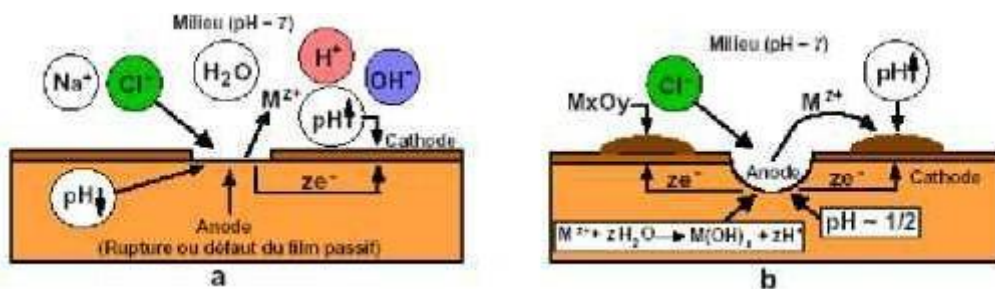


Figure I.2: Amorçage(a) et propagation(b) d'une piqûre.

I.4.3. La corrosion galvanique

Elle est le résultat de la formation de micro-piles où l'on distingue des zones anodiques (attaque du métal) et des zones cathodiques (réduction de l'agent corrosif). Ceci est dû à la présence d'hétérogénéités soit au niveau du métal ou alliage soit au niveau du milieu agressif.

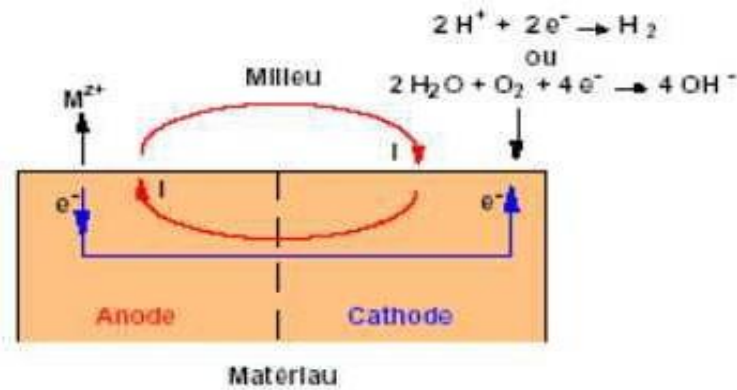


Figure I.3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

I.4.4. La corrosion inter-granulaire

Elle se manifeste aux joints inter-granulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains.

I.4.5. La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un élément de l'alliage qui est accompagnée par la formation de pores au niveau de la structure métallique.

I.4.6. Corrosion-érosion

C'est un phénomène qui se produit par le mouvement relatif d'un fluide corrosif d'une surface métallique. Le frottement et l'usure peuvent intervenir dans ce cas.

I.4.7. Corrosion par frottement

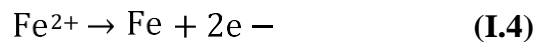
C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

I.4.8. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion

C'est une fissuration du métal qui est provoquée par la synergie d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

I.5. Corrosion de l'acier

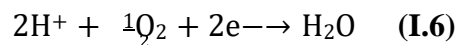
La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :



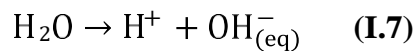
Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui est en principe beaucoup plus lente (contrôle cathodique). En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



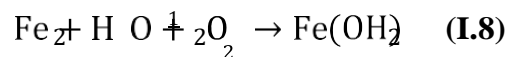
Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques. La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante : (processus appelé dépoliarisation)



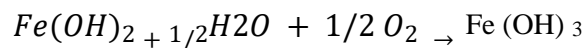
En ajoutant les équations (eq1) et (eq3) qui font intervenir la réaction :



On obtient l'équation (eq7)



L'hydroxyde ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ constitue la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l' O_2 doit diffuser. Le pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturé est d'environ 7. La couleur de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge représente la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturé a un pH presque neutre [8].

I-6 Les facteurs qui influencent la corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion.

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux : [9.10]

Tableau I.1 : Résumé des principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps.
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygéné • Ph du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs

I-7. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$V_c = DM / St \dots\dots\dots (I.1)$$

Où **M** : est la perte de masse après le temps d'exposée de l'échantillon (en milligrammes).

S : la surface en centimètre carrés ;

T : le temps en heurs.

Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50 mm/an est acceptable, La vitesse de corrosion **Vc**. ici en mol/dm² [11].

I.6. Lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent, que l'on peut classer comme ci-après : [12]

- Prévention par une forme adaptée des pièces ;
- Prévention par un choix judicieux des matériaux ;
- Protection par revêtements ;
- Protection par inhibiteurs ;
- Protection électrochimique.

I.6.1. Protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité (diagramme de Pourbaix). On parle alors de protection cathodique ou anodique.

a) Protection cathodique

La protection cathodique est peut-être le plus important de tous les moyens permettant de contrôler la corrosion par l'application d'un courant électrique. La corrosion peut être virtuellement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu corrosif sans aucune détermination pendant un temps indéfini.

La protection cathodique peut être utilisée en pratique pour protéger les métaux tels que l'acier, le cuivre, le plomb, le laiton et l'aluminium contre la corrosion dans tous les sols et pratiquement dans tous les milieux aqueux.

b) Protection anodique

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique mais la méthode est applicable à d'autres acides.

c) Protection par anode sacrificielle

Un métal plus corrodable (Al, Mg, Zn, etc.) est intégré dans la structure en contact électrique avec le métal à protéger. Le courant I_{protec} est fixé par l'intersection des droites cathodique du métal et anodique de l'anode. L'anode se consomme et se change régulièrement (coques de bateaux, chauffe-eau, etc.).

I.6.2. Revêtement

Les peintures sont des mélanges de pigment insoluble en suspension dans un véhicule organique continu. Les pigments se compose généralement d'oxydes métalliques, par exemple TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 ou d'autres composés tel que: ZnCrO_4 , PbCO_3 , BaSO_4 , etc.

Une bonne peinture doit remplir les conditions suivantes:

1. Inhiber la corrosion : les pigments incorporés dans le revêtement initial (revêtement immédiatement adjacent au métal) doivent être de bons inhibiteurs de corrosion. ;
2. Assurer une bonne barrière de diffusion à la vapeur ;
3. Durer longtemps et coûter peu.

I.6.3. Inhibiteurs

Comme nous nous intéressons particulièrement à la méthode utilisant les inhibiteurs de corrosion, nous donnerons ci-après quelques généralités sur ces derniers.

Chapitre II

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). [1]

L'utilisation des inhibiteurs pour protéger les métaux et les alliages contre la corrosion est une pratique courante. Les composés organiques ont montré une efficacité d'inhibition significative. Néanmoins, leur utilisation est limitée à cause de leurs effets polluants, leur coût et parce qu'ils sont non biodégradables, ces soucis ont orienté les recherches vers l'utilisation des composés naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs.

II.1. Historique

Il est délicat de situer exactement l'origine temporelle de l'inhibition. Le phénomène de corrosion a été déjà connu par les romains qui avaient mentionné quelque méthode de protection basées sur l'inhibition pour éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre elle. Jusqu'à 1945 la littérature ne comportait qu'un nombre restreint de références se rapportant aux inhibiteurs de corrosion (<30). Dans un article de 1948, Waldrip se référait déjà un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole, etc.

Plusieurs articles relatifs à l'inhibition de corrosion ont vu le jour durant la période couvrant 1945 à 1954. Ces articles restent témoins du grand développement technologique en matière d'inhibition qu'a connu cette période.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de papiers et de livres traitant ce sujet a été recensé : par exemple en 1970 quelques 647 articles ayant trait l'inhibition de corrosion sont dénombrés. En 2012, près 17000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion. [2]

II.2. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anti-corrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. [3]

- Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation) :

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. [4]

- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) :

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. [5]

II.3. Conditions d'utilisations et propriétés

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

- Soit comme protection permanente.
- Soit comme protection temporaire. [6]

Un inhibiteur peut être utilisé avec un autre moyen de protection.

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales

- Être stable en présence des autres constituants du milieu ;
- Être efficace à faible teneur.
- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal.
- Être peu onéreux ;
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolière.
- Le traitement des eaux.
- L'industrie des peintures sur métaux.

La protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le netto

- installations ou le stockage à l'atmosphère.

II.4. Classes d'inhibiteurs

Plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs sont disponibles. Elles se distinguent les unes des autres de différentes façons, à savoir : [7]

II.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

a) Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité évidentes.

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal.

Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière. [8] Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.

b) Inhibiteurs minéraux

Les composés minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu quasi-neutre, en milieu alcalin et très rarement en milieu acide. Ces produits se dissocient en solution et ce sont plutôt leurs produits de dissociation c.-à-d. les anions et les cations qui assurent les phénomènes d'inhibition.

Les principaux cations inhibiteurs sont Ca^{2+} et Zn^{2+} .

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} comme les chromates, les

FigureI.3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

molybdates, etc. [9.10]

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteurs de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés. [11]

II.4.2. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires données dans la **figure II.1**. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut se débarrasser de l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur assez grande. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas.

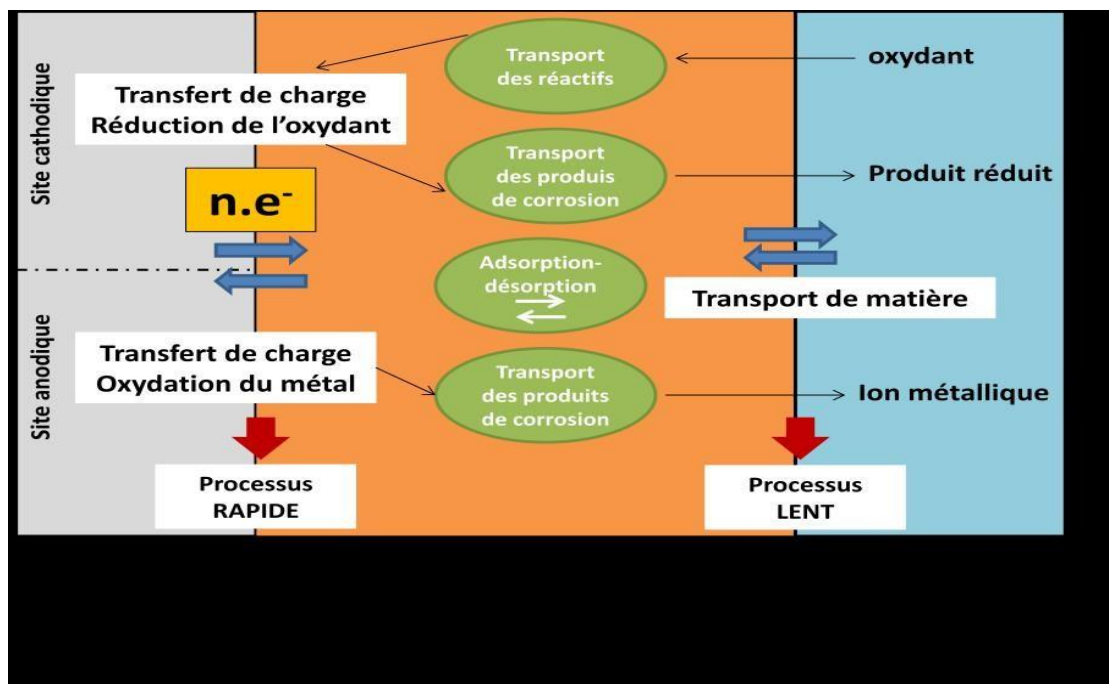


Figure II.1 : Les différentes étapes lors de la dissolution d'un métal en milieu liquide.

a) Mécanisme d'action électrochimique

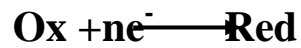
Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la neutres ou basiques. La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante: (processus corrosion en phase liquide, qui met en jeu au

moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (**réaction d'oxydation**) :



- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Exemple : $\mathbf{H^{+} + e^{-} \longrightarrow \frac{1}{2} H_2}$ (milieu acide non aéré).

Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique.

S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure II.2).

Sommaire, on peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieu acide, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et un ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieu neutre ou alcalin).

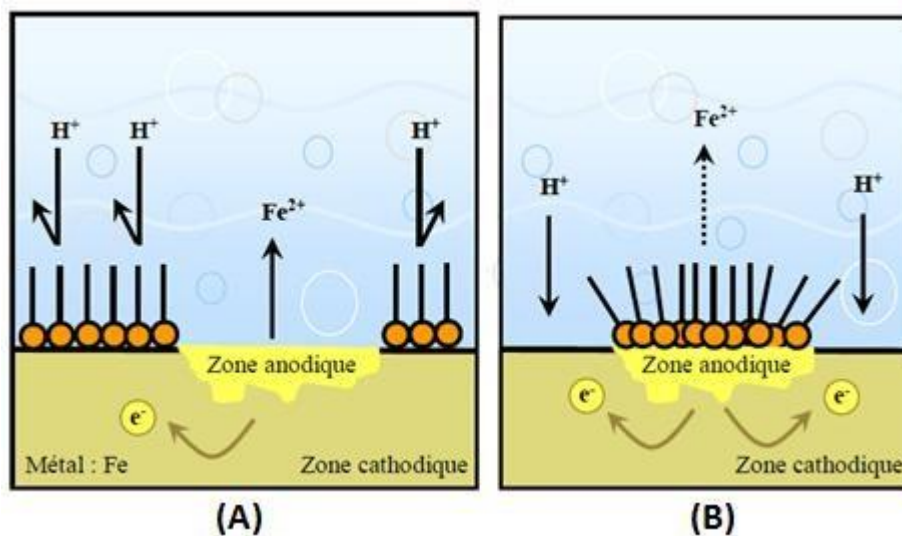


Figure II.2: Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.

a) Protection cathodique

La protection cathodique est peut-être le plus important de tous les moyens permettant de contrôler la corrosion par l'application d'un courant électrique. La corrosion peut être virtuellement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu corrosif sans aucune détermination pendant un temps indéfini.

b) Mécanismes d'action inter -faciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les classe en tenant compte de leur mode de fixation sur le substrat métallique. Ainsi on distingue :

- ✓ Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" qui apparaissent en milieu acide (film mono ou bidimensionnel) .
- ✓ Les inhibiteurs dits "d'interphase" qui apparaissent en milieu alcalin (films tridimensionnels).

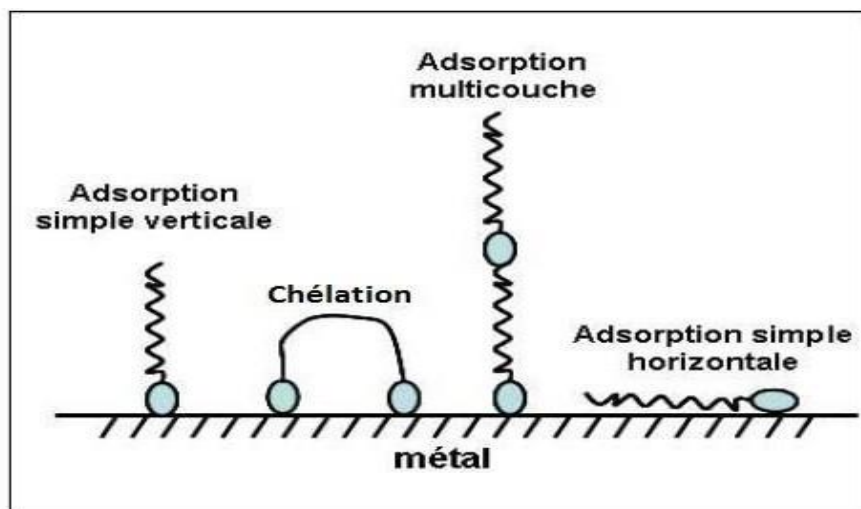


Figure II. 3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

II.4.2. Classement selon le domaine d'application

On distingue :

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage ;
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement ;
- Et inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence) ;
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines).

II.4.2. Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interactions ont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure I.5.

a) Adsorption physique

Elle est due aux forces de Van Der Waals et aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0). [12] Si $E_{\text{corr}} < E_0$ on observe l'adsorption des cations. Si au contraire $E_{\text{corr}} > E_0$ on observe préférentiellement l'adsorption des anions.

b) Chimi-sorption :

La chimi sorption est plus fréquente que la physisorption. Elle engendre une efficacité plus importante de l'inhibiteur. Elle fait intervenir un transfert d'électrons entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui aboutit à la formation de liaisons chimiques plus stables. On rencontre, souvent, le transfert molécule donneur/ métal accepteur. [13] Cependant, il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur.

Il est intéressant de noter ici que le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve par exemple dans les systèmes d'électrons π [13]

La présence d'une liaison insaturée peut favoriser l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide.

Pour une série de molécules organiques dont la seule différence est leur atome fonctionnel, l'adsorption augmente quand l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue. [14.15]

Par exemple l'adsorption augmente dans l'ordre suivant :



Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercato), -OH (hydroxyle), -PO_3^{2-} (phosphate), etc. La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

II.5. Domaines d'emploi des inhibiteurs

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le **pH**, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, poly phosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0.1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivant.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges anti gels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercapto -benzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de poly phosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques. Les inhibiteurs

ont aussi plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ❖ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- ❖ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ❖ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des étaux.
- ❖ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

II.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes : Langmuir et Temkin. Signalons ici, que d'autres types d'isotherme existent.

II.6.1. Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. [16]

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \dots \dots \dots (II.1)$$

Où

θ : est le taux de recouvrement,

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur,

b : coefficient d'adsorption.

Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule :

$$\theta = \frac{(b \cdot C_{inh})}{(1 + b C_{inh})} \dots \dots \dots (II.2)$$

II.6.2. Isotherme de Freundlich

Ce mod

Dans le modèle de Temin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$b \cdot C_{inh} = \frac{(a\theta)-1}{1-(-\alpha(1-\theta))} \dots\dots\dots (II.3)$$

Où :

a : Est une constante d'interaction entre particules adsorbées ;

b : Désigne le coefficient d'adsorption ;

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

II.6.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement (II.4) :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - r\theta \dots\dots\dots (II.4)$$

Où :

ΔH°_{ads} est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro,

ΔH_{ads} l'enthalpie d'adsorption et **r** sont les paramètres de Temkin. Lorsque l'équation (II.2) est insérée dans le modèle de Langmuir dans l'équation (II.3), le résultat est :

II.6.4. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta-1)] = \ln K + 2a\theta \dots\dots\dots (II.5)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si a = 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [17].

II. 7. Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion

Il existe quelques méthodes [18] pour évaluer l'action des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion des métaux. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

- La méthode de la perte de poids .
- 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.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- Dosage du métal dissous par absorption atomique.

II. 8. Inhibition de la corrosion par des antibiotiques

La plupart des inhibiteurs organiques sont des substances toxiques. Ils peuvent être classés comme : Irritants, asphyxiant, anesthésiques et narcotiques, poisons systémiques, sensibilisateurs, cancérigènes, mutagènes, tératogènes. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits écologiques et non ou moins toxiques comme des agents anticorrosifs. Actuellement, les médicaments, les antibiotiques, font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion. Abdallah a décrit l'effet d'inhibition d'ampicilline, de cloxacilline, de flucloxacilline et d'amoxicilline dans une solution de HCl 2 M par la formation de complexe sur la surface de l'aluminium [19].

II.9. Généralités sur l'Antibiotique

9-1- Définition

On appelle « Antibiotique » toute substance naturelle d'origine biologique élaborée par un organisme vivant, substance chimique produite par synthèse ou substance semi synthétique obtenue par modification chimique d'une molécule de base naturelle ayant les propriétés suivantes :

- Activité antibactérienne
- Activité en milieu organique
- Une bonne absorption et bonne diffusion dans l'organisme Les antibiotiques ont la propriété d'interférer directement avec la prolifération des micro-organismes à des concentrations tolérées par l'hôte. [20].

9-2- Mode d'action :

Les antibiotiques agissent à l'échelon moléculaire au niveau d'une ou de plusieurs étapes métaboliques indispensables à la vie de la bactérie. Ils agissent par :

- Toxicité sélective au niveau de la :
- Synthèse de la paroi bactérienne
- Membrane cytoplasmique - Synthèse des protéines - Acides nucléiques
- Inhibition compétitive : dans ce cas l'antibiotique est un analogue structural, il interfère avec une fonction essentielle à la bactérie [20].

9-3- Critères de Classification La classification des antibiotiques peut se faire selon :

- Origine : élaboré par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi synthétique)
- Mode d'action : paroi, membrane cytoplasmique, synthèse des protéines, synthèse des acides nucléiques
- Spectre d'activité : liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large)
- Nature chimique : très variable, elle est basée souvent sur une structure de base (ex : cycle β lactame) sur laquelle il y a hémi synthèse. La classification selon la nature chimique nous permet de classer les antibiotiques en familles (β la ctamines, aminosides, tétracyclines.....etc.) Nous adopterons [21].

9-4- la classification selon le mode d'action.

- **Les antibiotiques**
 - Inhibiteurs de la synthèse du peptidoglycane β la ctamines, glycopeptides et fosfomycine.
 - Les β la ctamine : Il s'agit d'une famille qui comprend 5 groupes majeurs Les Pénames, les pénèmes, les oxapénames, les céphèmes et les monobactames.
 - Inhibiteurs de la synthèse des protéines : Aminosides, Macrolides-Lincosamides-Streptogramines (MLS), Tétracyclines, Phénicolés
 - Antibiotiques actifs sur les enveloppes membranaires : Polymixines (4,5)
 - Inhibiteurs des acides nucléiques : Quinolones et Fluoroquinolones, Rifamycines, Nitrofuranes, Novobiocine et Nitro-imidazoles.
 - Inhibiteurs de la synthèse des folates : Sulfamides, Trimethoprime et association (1,6).[22]

Tableau II. 1 : Classes et cibles bactériennes des antibiotiques [23]

Bêtalactamines					
Pénicillines	Céphalosporines				
	<u>Céphalosporines de 1ère génération (C1G)</u>				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Injectables</u></th> <th>Orales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Céfalotine : Kéflin® Céfazoline : Céfacidal®</td> <td>Céfalexine : Kéforal® Céfadroxil : Oracéfal® Céfatrizine : Céfaperos®</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Injectables</u>	Orales	Céfalotine : Kéflin® Céfazoline : Céfacidal®	Céfalexine : Kéforal® Céfadroxil : Oracéfal® Céfatrizine : Céfaperos®
<u>Injectables</u>	Orales				
Céfalotine : Kéflin® Céfazoline : Céfacidal®	Céfalexine : Kéforal® Céfadroxil : Oracéfal® Céfatrizine : Céfaperos®				
Pénicilline G Benzylpénicilline : Pénicilline G® Forme Retard : Extencilline®					
Pénicilline V Oracilline® Pénicilline M Oxacilline : Bristopen® Cloxacilline : Orbenine®	<u>Céphalosporines de 2ème génération (C2G)</u> (Céfamandole : Kéfandol® Céfuroxime : Zinatt® Céfoxitine : Méfoxin® (céphamycine apparentées aux C2G)				
Pénicilline A +/- inhibiteurs Ampicilline : Totapen®	<u>Céphalosporines de 3ème génération (C3G) +/- inhibiteurs</u>				
Amoxicilline : Clamoxyl® Amoxicilline/acide Clavulanique : Augmentin® Amidino-pénicilline Pivmécillinam : Sélexid® 12 Carboxy-pénicilline Témocilline : Negaban® Ticarcilline : Ticarpen® <u>Uréido-péinhibiteurs</u> Pipéracilline : Pipnicilline +/- ériline® Pipéracilline/tazobactam : Tazocilline®	<table border="1"> <thead> <tr> <th><u>Injectables</u></th> <th>Orales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Céfotaxime : Claforan® Ceftriaxone : Rocéphine® Ceftazidime : Fortum® Cefsulodine : Pyocéfal® Ceftazidime/avibactam* : Zavancefta® Ceftolozane/tazobactam* : Zerbaxa®</td> <td>Céfixime : Oroken® Cefpodoxime : Orelox®</td> </tr> </tbody> </table>	<u>Injectables</u>	Orales	Céfotaxime : Claforan® Ceftriaxone : Rocéphine® Ceftazidime : Fortum® Cefsulodine : Pyocéfal® Ceftazidime/avibactam* : Zavancefta® Ceftolozane/tazobactam* : Zerbaxa®	Céfixime : Oroken® Cefpodoxime : Orelox®
<u>Injectables</u>	Orales				
Céfotaxime : Claforan® Ceftriaxone : Rocéphine® Ceftazidime : Fortum® Cefsulodine : Pyocéfal® Ceftazidime/avibactam* : Zavancefta® Ceftolozane/tazobactam* : Zerbaxa®	Céfixime : Oroken® Cefpodoxime : Orelox®				
	<u>Céphalosporine de 4ème génération (C4G)</u> Céfépime : Axépim®				
	<u>Céphalosporine de 4ème génération (C4G)</u> Ceftaroline* : Zinforo® Ceftobiprole* : Mabelio®				
MonobactamsCarbapénèmes					
Aztréonam : Azactam®	Imipènème : Tiénam® Méropènème : Méronem® Ertapènème : Invanz®				

9-5- Les différentes formes d'administration (vidal)

- La voie orale : comprimés, gélules, sachets, sirops
- La voie injectable : intraveineuse (IVD, IVL, perfusion) et intramusculaire
- La voie locale : pommades[24]

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale des propriétés anti corrosion de ce composé (dans un milieu simulé à la solution de dilution de Benzylpenicillin), qui est déjà considéré comme un bactéricide

Chapitre III

La corrosion est un phénomène complexe, l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur est indispensable

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et gravimétriques, utilisées dans ce mémoire. Une description des matériaux, des électrolytes, et des montages effectués, est également donnée.

Une autre étude théorique complémentaire par DFT pour mieux illustrer les différents mécanismes d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier.

III.1. Matériau utilisé

L'acier trouve un grand nombre d'applications. Ce matériau est largement utilisé à l'industrie pétrolière et du gaz. Il se trouve dans la construction de bâtiments, la carrosserie et dans les bateaux. Il est utilisé aussi dans les boîtes de conserve et les puces électroniques. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, etc.) [1].

Dans ce travail, nous avons examiné la nuance d'acier au carbone C-1020.

III.1.1. Composition chimique :

La composition chimique de l'acier au carbone C-1020 est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 1 : Pourcentage des éléments constituant l'acier C-1020

Eléments	Fe	Mn	Sb	C
%	99.37	0,32	0.31	0.20

III.1.2. Propriété mécanique

Tableau III. 2 : Propriété mécanique de l'acier C-1020[1]

Propriété	Métrique	Imperial
Résistance à la traction	420Mpa	60900psi
Limite d'élasticité	350Mpa	50800psi
Module d'élasticité	205Gpa	29700ksi
Module de cisaillement	80Gpa	11600ksi
Coefficient de poisson	0.29	0.29
Allongement a la rupture (in 50mm)	15%	15%
Dureté, Brinell	121	121

III.1.3. Propriétés chimiques

Tableau III. 3 : Propriété chimiques de l'acier C-1020[1]

Propriété	Métrique	Imperial
Densité	7.87g/cm ²	0.284lb/in ³

III.2. Electrode de travail

III.2.1. Préparation des électrodes de travail

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone C-1020. Ce dernier a été obtenu sous forme des pièces de dimensions (1 x 1 x 0,5) cm. Ensuite les pièces sont raccordées à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange (Résine thermodurcissables + un durcisseur). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique (de telle sorte que l'électrode en contact avec la solution possède une seule surface un de 1 cm²). Puis exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier (**figure III.1**).

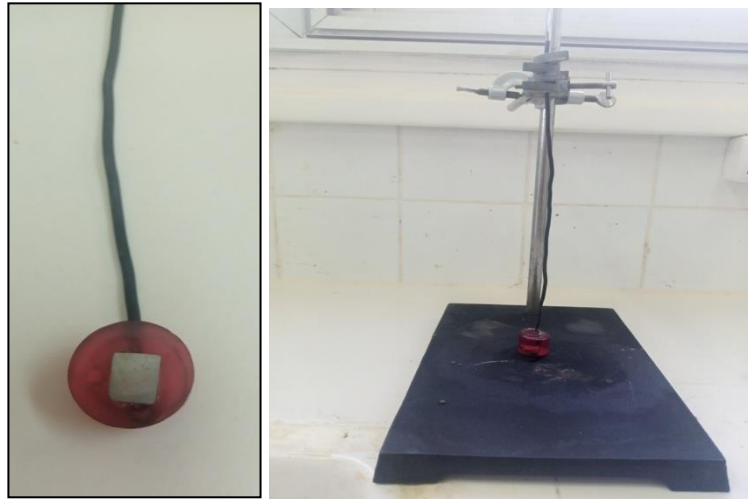


Figure III. 1 : Electrode de travail

III.2.2. Préparation des surfaces

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique un prétraitement qui consiste à polir les échantillons. Cette opération de polissage a été effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie croissante (220, 280, 320, 360, 400, 600, 800, 1000 et 1200) afin d'obtenir un état de surface lisse plane et plus uniforme. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec l'eau distillée, puis on les sèche sous air pulsé.



Figure III.2 : Polisseuse pour opération de polissage

III.3. Milieux d'étude

Dans ce travail nous avons utilisé :

- Un milieu corrosif : solution de NaCl 30 g/l.
- NaCl 30 g/l + inhibiteur (Benzylpénicilline sodique) à différentes concentrations (100ppm, 200ppm, 300ppm, 500ppm) .
- NaCl 30 g/l + inhibiteur (Benzylpénicilline sodique) (concentration optimale) + KI à différentes concentrations (0.01 M, 0.02 M, 0.001 M).

III.4. Inhibiteur testé

L'inhibiteur utilisé dans ce travail est le Benzylpénicilline sodique [A, W]. La benzylpénicilline, couramment appelée pénicilline G, est un antibiotique bêta-lactamine à spectre étroit administré par injection intraveineuse ou intramusculaire. Ce médicament a été découvert en 1928 par Alexander Fleming à partir de *Penicillium notatum* et est à l'origine de la famille des pénicillines. La pénicilline G est de nos jours encore obtenue par fermentation de cette moisissure. Elle est administrée sous forme de sel de sodium ou de potassium, qui sont très solubles dans l'eau et permettent l'élaboration de solutions pour injections.

La pénicilline G exerce une action bactéricide sur les microorganismes sensibles à la pénicilline pendant leur phase de multiplication active. Elle agit en inhibant la biosynthèse du muco-peptide du peptidoglycane (paroi cellulaire), le rendant ainsi instable sur le plan osmotique.



Figure III.3: Formules structurales d'inhibiteur .

Tableau III.4 : Propriétés chimiques et physiques de Benzylpénicilline sodique

Formule	$C_{16}H_{18}N_2O_4S$
Masse molaire	333.39 (± 0.021) g/mol
T°fusion	80 à 87 °C

III.5. Conditions opératoires

- Tracé des courbes de polarisation après 30min d'immersion.
- Domaine de balayage OCP ± 250 mV/Ag /Agcl .
- Electrolyte NaCl 30g/l, (Na cl 30 g/l + l'inhibiteur), (Na cl 30g/l + KI) .
- Volume de la solution 200 ml.
- Tous les essais ont été réalisés dans un milieu non agité et normalement aéré .
- Vitesse de balayage 0,5 mV/min.
- **Domaine de fréquence.....**

III.6. Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes :

- Une électrode de référence au chlorure d'argent saturée (Ag-Agcl) ;
- Une contre-électrode en Platine ;
- Une électrode de travail, constituée par le matériau d'étude ;

Ces trois électrodes sont plongées dans un récipient de 200ml, il est surmontée d'un couvercle rodé muni à des orifices de diamètres et d'espacements bien étudiés permettant l'introduction des trois électrodes. Toutes les électrodes sont branchées à un Autolab potentiostat-galvanostat qui est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel NOVA permettant d'enregistrer et d'exploiter les résultats

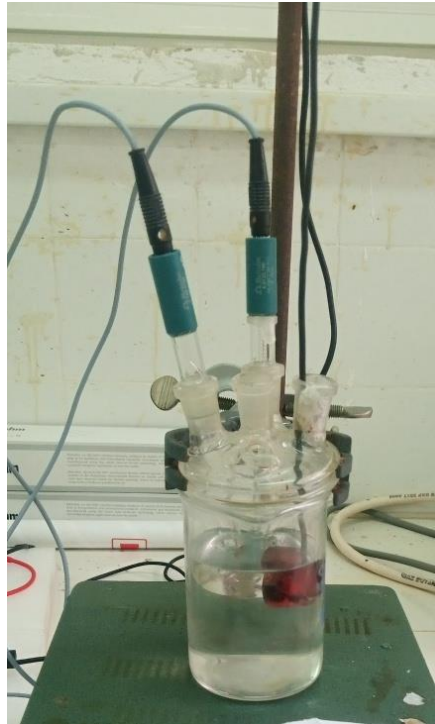


Figure III.4 : Représentation de la cellule



Figure III.5 : Dispositif expérimental.

III.7. Techniques expérimentales

III.7.1. Méthode gravimétrique (la perte de masse)

La perte de masse est une méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la détermination de la vitesse de corrosion. C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion des échantillons, de surface (S), à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa

pesé) pendant une durée(t) bien définie. Ensuite, l'évaluation se fait visuellement.

L'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon et de nouveau repesé pour déterminer la perte de masse.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

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

Où : V_{corr} peut être exprimé en $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$;

$\Delta m = m_i - m_f$ perte de masse exprimé en mg ;

S: surfac de l'échantillon exposé en cm^2 ;

t: temps d'immersion en h .

E_i : L'efficacité inhibitrice. Elle est donnée par la relation suivante :

$$E\% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr inh}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \dots \dots \dots (III. 2)$$

Avec (V_{corr}) et (V_{corrinh}) sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Il est fondamental de fournir des barres d'erreur dans ces résultats car la présence de défauts dans l'échantillon de métal analysé pourrait affecter considérablement l'analyse. La reproductibilité de la mesure doit donc être vérifiée.



Figure III.6 : Test de gravimétrie

III.7.2. Méthode sélectro chimiques :

III.7.2.1. Méthode sélectro chimiques stationnaires

L'étude de la corrosion fait appel à des méthodes électrochimiques. Elles sont pour principe de base d'étudier la corrosion en jouant sur l'intensité ou le potentiel de corrosion E_{corr} . L'avantage des méthodes électrochimiques est la réalisation rapide des essais dont les principes sont basés sur la mesure de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué. À l'électrode de travail, seule l'étape la plus longue est mise en évidence, nous distinguons dans ce cas trois techniques :

a) Mesure du potentiel d'abandon (potentiel libre) $E=f(t)$ imm

Cette méthode consiste à suivre au cours du temps l'évolution du potentiel de l'échantillon plongé dans une solution corrosive. Elle permet de visualiser les phénomènes inter-faciaux avant l'établissement de l'équilibre du système échantillon \ électrolyte. Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, le métal a tendance à se dissoudre et par conséquent à se corroder. Donc, le métal se charge négativement quand les ions positifs passent en solution. Il prend un potentiel qui évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée: potentiel de corrosion ou de dissolution.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [2].

Le potentiel de dissolution dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration, et de la température. La figure (III.7) montre l'allure des courbes de l'évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.

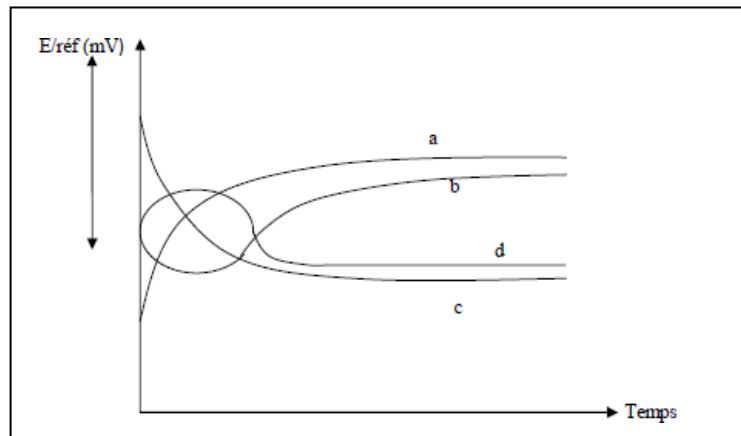


Figure III.7. Les courbes types de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion $E=f(t)$ [5].

- **Courbe a** : la tension devient plus cathodique. Il y a formation d'un film protecteur dit film de passivation.
- **Courbe b** : passivation apparaissant après un début d'attaque ;
- **Courbe c** : mise en solution continue du métal, le potentiel devient moins noble ;
- **Courbe d** : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

b) Courbe de polarisation potentielle dynamique $i = f(E)$ (Vol tamperométrie)

Les courbes de polarisation potentielle dynamique représentent les variations de la densité de courant en fonction du potentiel. Elles donnent des informations concernant l'aptitude à la corrosion et à la passivation d'un métal dans un électrolyte donné.

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation, et d'autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion [3].

La forme des courbes de polarisation est très sensible aux conditions opératoires des essais telles que : la préparation d'électrode de travail (état de surface), la température, le pH, l'agitation, etc.

La courbe de polarisation globale comprend deux domaines apparents :

- Le domaine cathodique.
- Le domaine anodique.

A partir de ces courbes, le courant de corrosion peut être déduit en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary (figure III.9) [7].

III.7.2.2. Détermination de la vitesse de corrosion

A. Droites de Tafel

Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre, dans ce cas on peut écrire :

$$\eta_a^A = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad \text{Et} \quad \eta_c^A = b_c \log \frac{|i|}{i_0} \quad (\text{III.3})$$

Si nous traçons $\log(i) = f(E)$ (figure IV.2), nous mettons en évidence des parties linéaires correspondant à η_c^A et η_a^A dont les pentes sont b_a et b_c en rabattant le demi plan (E, I_a) sur le demi-plan (E, I_c) nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant i_{corr} et E_{corr} .

On peut déterminer la densité du courant de corrosion i_{corr} à partir de la relation suivante :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (\text{III.4})$$

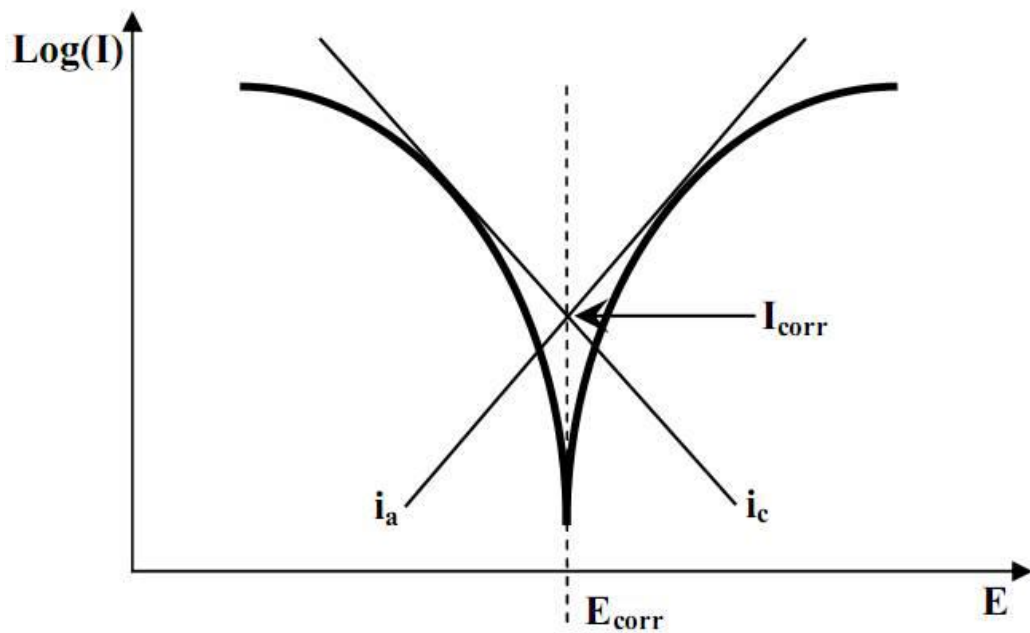


Figure III.8: Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel [7].

Cette représentation permet de déterminer (i_0, β_a, β_c) , paramètres très importants dans l'étude des phénomènes de corrosion mais aussi dans l'étude du mode d'action des inhibiteurs de corrosion [7,8].

III.7.2.3. La résistance de polarisation

Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes «intensité-potentiel» au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (**figure III.11**), la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \text{ En } (\Omega \cdot \text{Cm}^2) \quad (\text{III.5})$$

La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre. Concrètement pour calculer une R_p , nous effectuons une mesure potentiodynamique avec une variation du potentiel de **+20 mV** ou **+10 mV** par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de **0.2 mV/s** et nous mesurons la densité de courant résultant [9,10].

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation (R_p) est inversement proportionnelle à la vitesse de la corrosion I_{corr} on a :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) \cdot i_{corr}} \quad (\text{III.6})$$

β_a et β_c sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique (**Figure III.8**).

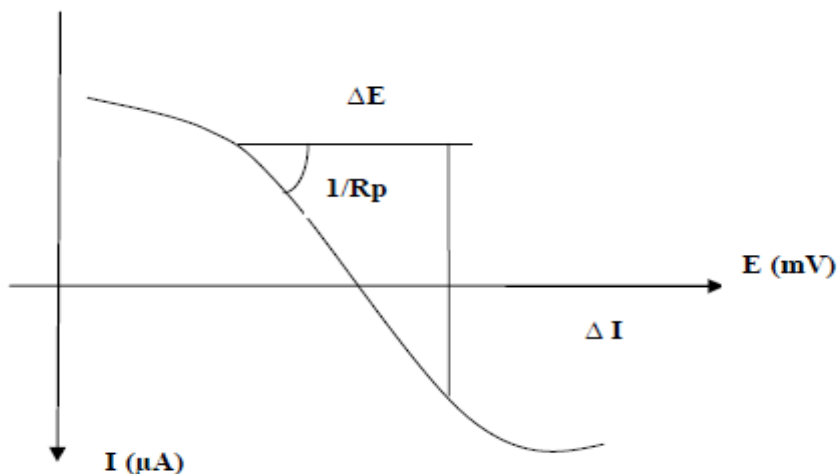


Figure III.9 : Courbe de polarisation linéaire [7].

III.7.2.2. Les méthodes électrochimiques non stationnaires

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. L'utilisation des techniques transitoires (non stationnaire) devient alors indispensable [11,12].

➤ Spectrométrie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : les méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédance métrie électrochimique). Des travaux antérieurs [13,14] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants :

- La photo électrochimie.
- L'interface semi-conducteur / électrolyte.
- L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption.
- La bioé lectrochimie.
- La corrosion et son inhibition.

La méthode d'impédance métriez consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique. b.1.Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe : Considérons une réaction d'ordre p , du type :



En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe partielle peut s'exprimer de façon générale par :

$$I = n.F.K.CP \exp(bE) \quad (\text{III.8})$$

avec:

I : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,

F : constante de Faraday (96500 C),

K : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,

C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

p : ordre de la réaction,

b : coefficient de Tafel,

E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel E de l'électrode de travail et de la concentration C de l'espèce électro active $I = f(E, C)$. L'impédance Z est donc composée de deux termes :

- un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_t ,
- un autre dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion : c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique Z_F figure (III.12).

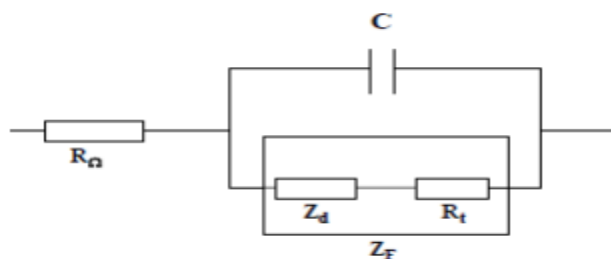


Figure III.10 : Circuit équivalent de Randles [14].

a. 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 déchargés en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [15,16].

1-Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité de la double couche **C_{dl}**, et la résistance de transfert de charges **R_t** ont 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.10.a).

En pratique, les valeurs numériques de **C_{dl}** 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.13.b). La résistance de transfert de charges **R_t** est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence.

La résistance de la solution **R_s** est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche **C_{dl}** est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (\text{III.9})$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive figure (III.13) 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 engendre une distribution de la vitesse de réaction [17].

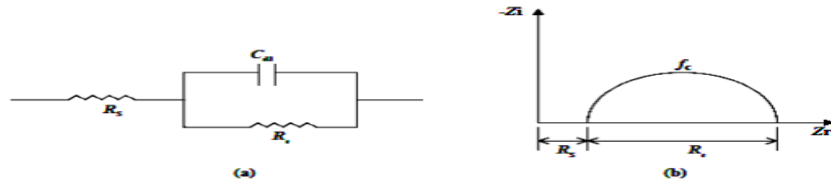


Figure.III. 12: a) Représentation simplifiée d’une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d’impédance correspondant [14].

a. 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 :

$$Z_w = (1 - j)\sigma\sqrt{2\pi}/\sqrt{f} \quad \text{(III.10)}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu’à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l’impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l’impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes figure (III.14).

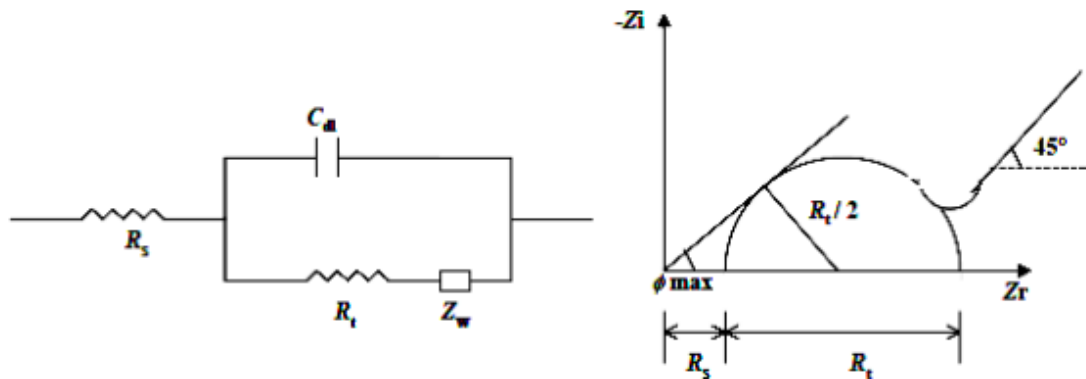


Figure.III.13 : Représentation simplifiée d’une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d’impédance correspondant [14].

III.7.4. Étude théorique par DFT

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel **GAUSSIAN 09**, la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (**La théorie de la fonctionnelle de la densité**) au niveau **B3LYP** avec la base **6-31G (d, p)** [15].

Chapitre IV

Ce chapitre est divisé en deux parties :

La première partie est consacré à la détermination des propriétés anticorrosives de la benzylpénicilline sodique, vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone C-1020 dans un milieu NaCl 3% ;

La deuxième partie a pour but d'étudier l'influence de l'iodure de potassium KI sur les propriétés inhibitrices de la benzylpénicilline sodique dans NaCl 3%.

Pour atteindre cet objectif nous avons effectué une série de mesures par : la méthode gravimétrique, les méthodes électrochimique stationnaire (les courbes de polarisation) et non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique), et la modélisation par DFT.

IV.1. Comportement électrochimique de l'acier C-1020 dans NaCl 30 g/l

Avant d'étudier le comportement du métal plongé dans un milieu inhibé, il est nécessaire de bien connaître le comportement électrochimique de l'interface métal/milieu agressif.

IV. 1. 1. Potentiel d'abondan

A l'aide d'un potentiostat, nous avons relevé après chaque minute les valeurs du potentiel, résultant des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution et cela jusqu'à la quasi stabilité. Les résultats enregistrés sont représentés sur la courbe (Figure IV.1).

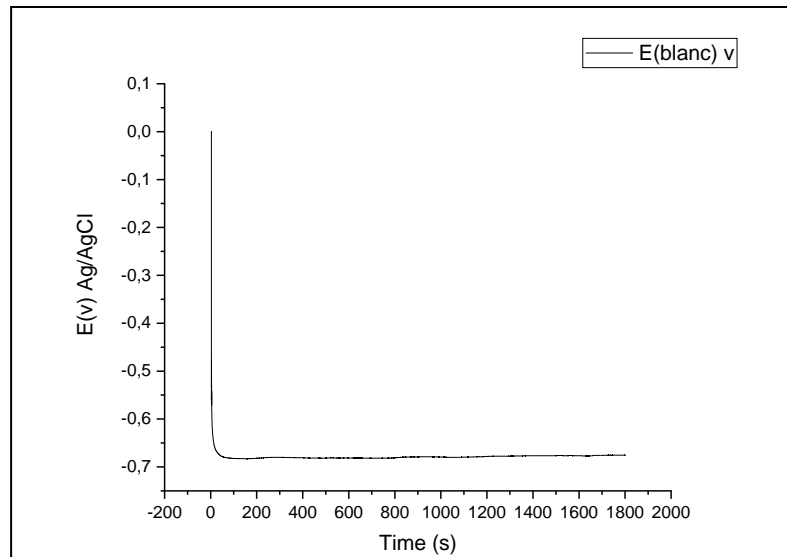


Figure IV.1 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps de l'acier C-1020 dans la solution NaCl 3%

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé, nous notons une diminution du potentiel dès la première seconde d'immersion jusqu'à -0.679 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. Courbe de polarisation

Le tracé de la courbe de polarisation de l'acier au carbone C-1020 dans une solution de NaCl 3% est obtenu à l'aide d'un Autolab (potentiostat), cette courbe est obtenue après la stabilité relative du potentiel libre (pendant 30 min) dans un domaine de balayage en potentiel d'OPC ± 250 mV/Ag/AgCl, avec une vitesse de balayage de 30 mV/sec.

La figure IV.2 représente les résultats obtenus sans l'ajout de l'inhibiteur (blanc)

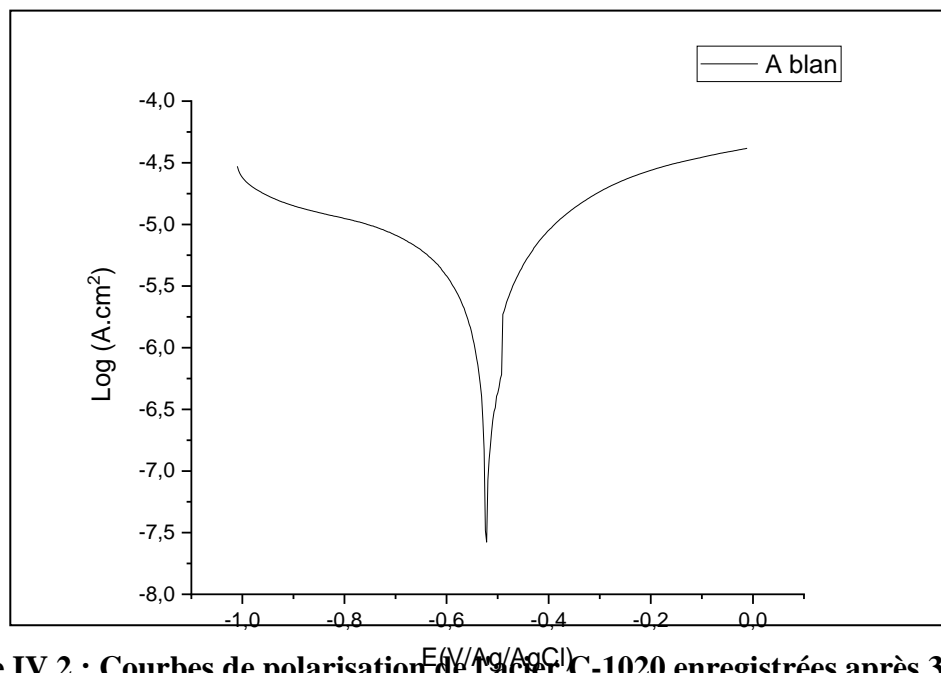


Figure IV.2 : Courbes de polarisation de l'acier C-1020 enregistrées après 30 min d'immersion dans NaCl 30 g/l.

L'examen de la courbe de polarisation pour l'essai réalisé sans inhibiteur, permet d'observer deux branches [1] :

❖ Une branche cathodique :

Compris entre (-1200 et ≈ -700 mV/Ag/AgCl). Elle se caractérise par une réaction de réduction d'oxygène dissout, comme suit



❖ Une branche anodique :

Compris entre (≈ -700 et -300 mV/Ag/AgCl). Cette partie est due essentiellement à la dissolution anodique du fer.



Le tableau IV.1 illustre les paramètres électrochimiques de l'acier testé dans le NaCl 3%.

Les résultats obtenus montrent que l'acier C-1020 est un matériau qui se caractérise par une moyenne résistance de polarisation ($R_p = 14925$) et une faible densité de courant. Ces propriétés peuvent être liées aux éléments d'addition.

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques l'acier C-1020 dans NaCl 3%.

	$I_{corr}(A/Cm^2)$	E_{corr} (V/Ag/AgCl)	$R_p(\Omega.Cm^2)$
Ablanc	$3,8744 \cdot 10^{-6}$	-0,7124	14925

IV.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique en mode potentiostatique ont été effectuées pour caractériser le comportement électrochimique de l'acier C-1020 dans le NaCl 3% après 30 min d'immersion.

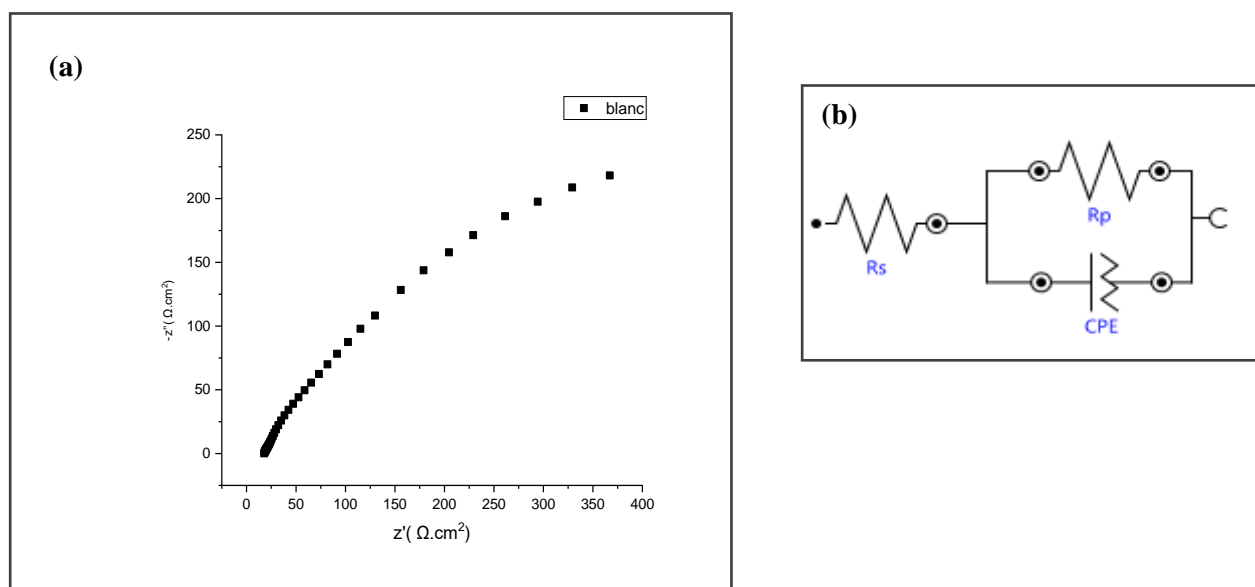


Figure IV.3 : Diagrammes d'impédances électrochimiques de l'acier dans NaCl 3%.

(a): diagramme de Nyquist (b) : circuit équivalent.

Le diagramme de Nyquist obtenu à partir des mesures EIS pour l'acier C-1020 dans NaCl 3% à température ambiante est présenté sur la figure IV.3. Il se caractérise par une seule boucle capacitive. Dès l'immersion le diamètre de cette boucle croît graduellement. Elle est marquée par une résistance de transfert de charge ($R_{tc} = 1152,9 \text{ohm} \cdot cm^2$).

Tableau IV.2 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier C-1026 dans NaCl 3%

/	$R_s(\text{ohm.cm}^2)$	$R_{tc}(\text{ohm.cm}^2)$	CPE (F)
Blanc	12,59	1152,9	$15,79.10^{-5}$

IV.2. Inhibition de la corrosion de l'acier C-1020 par la benzylpénicilline sodique dans NaCl 30 g/l

IV.2.1. Etude gravimétrique

a) Influence de la concentration d'inhibiteur

Les dimensions des échantillons d'acier utilisés ; sont 1 cm × 1 cm × 0,5 cm. Ces échantillons sont immergés dans NaCl 30g/l, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur vert (100ppm, 200ppm, 500ppm). L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3 h d'immersion, à une température de 25°C à l'air atmosphérique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3 et la figure IV.4.

Tableau IV.3 : Variation de l'efficacité inhibitrice (EI%) de la corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration de la benzylpénicilline sodique

	Blanc	100ppm	200ppm	500ppm
m avant immersion	10,0084	9,8154	9,1090	8,6704
m après immersion	10,0076	9,8144	9,1079	8,6612
E(%)	-	33,28	37,50	62,85

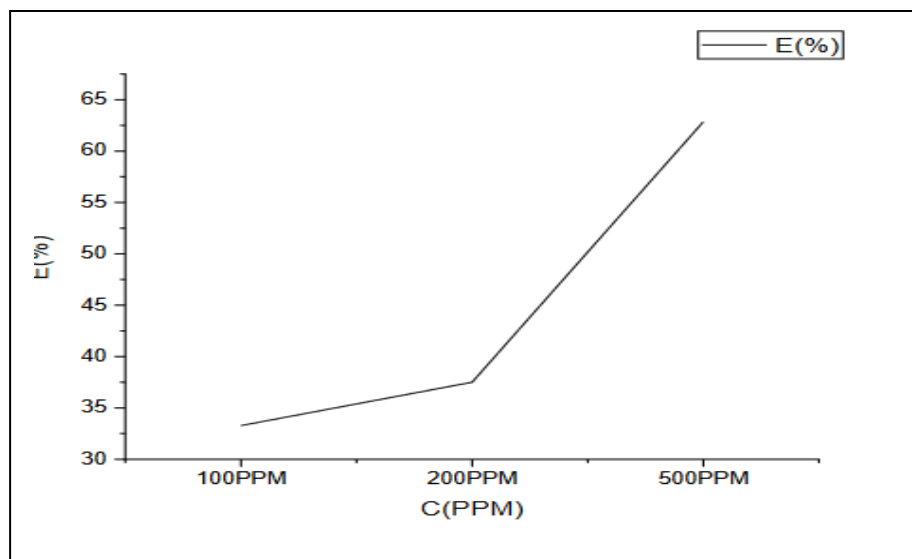


Figure IV.4 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de benzylpénicilline sodique dans une solution de NaCl 30g/l

La variation de l'efficacité inhibitrice (E%) de ce composé avec les concentrations, est reportée sur la figure IV.4, cette figure montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur donc il y a une proportionnalité entre ces deux paramètres et on atteint une efficacité inhibitrice de 62,85% en présence d'une quantité de notre inhibiteur correspondant à une concentration de 500 ppm.

IV.2.2. Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et de son inhibition.

a) Evolution du potentiel libre

Avant d'étudier le comportement de l'acier C-1020 dans NaCl à 3% en absence et en présence de l'antibiotique aux différentes concentrations (100,200 et 500 ppm). Il est important de suivre son évolution au cours du temps au potentiel d'abandon jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal. Cette évolution est représentée sur la figure.IV.5.

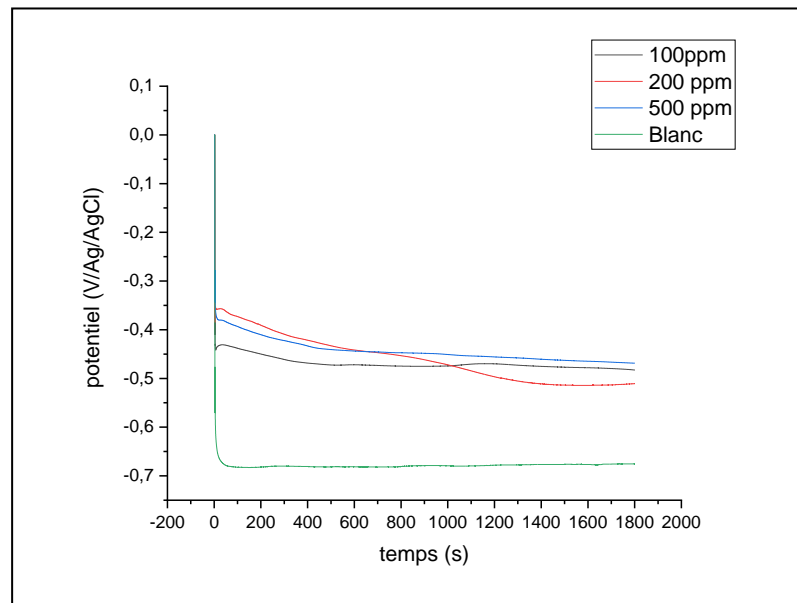


Figure IV.5 : Évolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier C-1020 immergé dans NaCl 30 g/l en absence et en présence de Benzylpenicilline sodique à différentes concentrations.

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec la formation de produits de corrosion. La stabilisation du potentiel de corrosion (E_{corr}) à une valeur de -0.712V/Ag/AgCl . Tandis qu'en présence d'inhibiteur, nous observons une diminution du potentiel puis une stabilité à des valeurs moins négatives que celles obtenue en absence d'inhibiteur.

b) Courbe polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu NaCl 3% à 25°C, en l'absence et en présence d'inhibiteur, à différentes concentrations, sont présentées sur la figure IV.6.

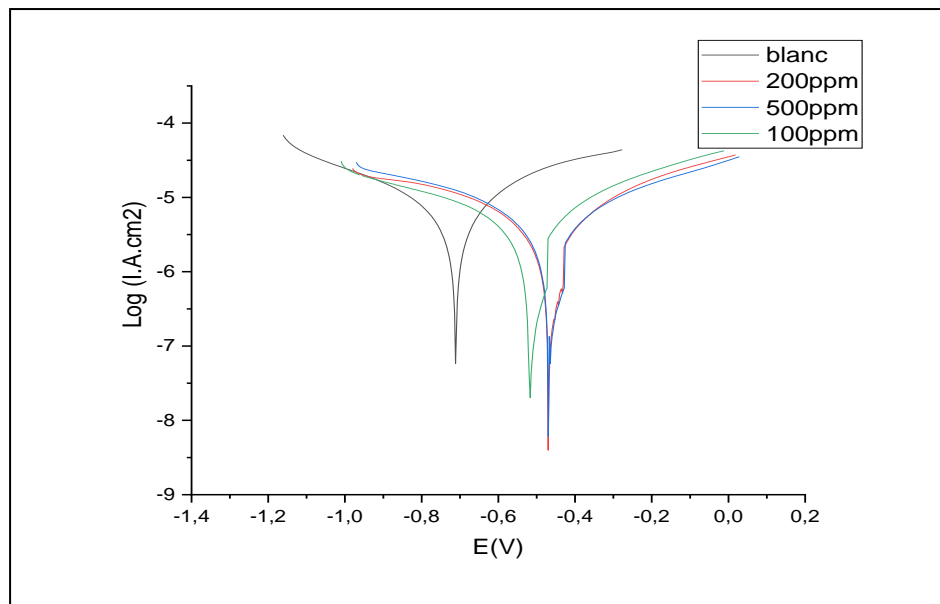


Figure IV.6 : Courbes de polarisation de l’acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l sans et avec addition de l’inhibiteur à différentes concentration.

Les valeurs de la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et l’efficacité d’inhibition E (%) pour différentes concentrations de l’inhibiteur en milieu NaCl sont reportées dans le tableau IV.4.

L’efficacité inhibitrice $E(\%)$ et le taux de recouvrement (θ) sont donnés respectivement par les équations (IV.1) et (IV.2) [2].

$$E\% = ((I_0 - I_{inh})/I_0) \times 100 \dots\dots\dots(IV.1)$$

$$\theta = E\% / 100 = (I_0 - I_{inh})/100 \dots\dots\dots(IV.2)$$

Où : I_0 et I_{inh} Représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d’inhibiteur.

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibiteur de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l à différentes concentrations d'inhibiteur.

	Blan	100ppm	200ppm	500ppm
$I_{corr}(A/cm^2)$	$3,8744 \cdot 10^{-6}$	$2,5156 \cdot 10^{-6}$	$2,290 \cdot 10^{-6}$	$1,4156 \cdot 10^{-6}$
$E_{corr}(V/Ag/AgCl)$	-0,7124	-0,4632	-0,4626	-0,41483
$R_p(\Omega \cdot cm^2)$	14925	26602	27709	28412
$\beta_a(v/dec)$	0,24658	0,277644	0,2542	0,12844
$\beta_c(v/dec)$	0,28944	0,34814	0,34705	0,18802
$Ef\%$	-----	36%	41%	63,46%
θ	-----	0,3600	0,4100	0,6346

D'après la Figure IV.6, une première analyse de ces courbes montre, qu'il y a anoblissement du potentiel de corrosion au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur augmente. L'ajout de l'inhibiteur en solution induit une diminution importante du courant partiel anodique.

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont rassemblés dans le tableau IV.4. D'après ces résultats, nous pouvons déduire que les densités du courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur croît. Alors que la résistance de polarisation augmente. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 63,46 % pour une concentration de 500 ppm. L'addition de cet inhibiteur provoque un déplacement de potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs moins négatives ($\Delta E > 85$ mV) [1]. Par conséquent, ces résultats mettent en évidence le caractère anodique de l'inhibiteur utilisé et sont en bonne concordance avec celles obtenues par la méthode de perte de masse.

Nous avons rapporté la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations sur la figure IV.7 :

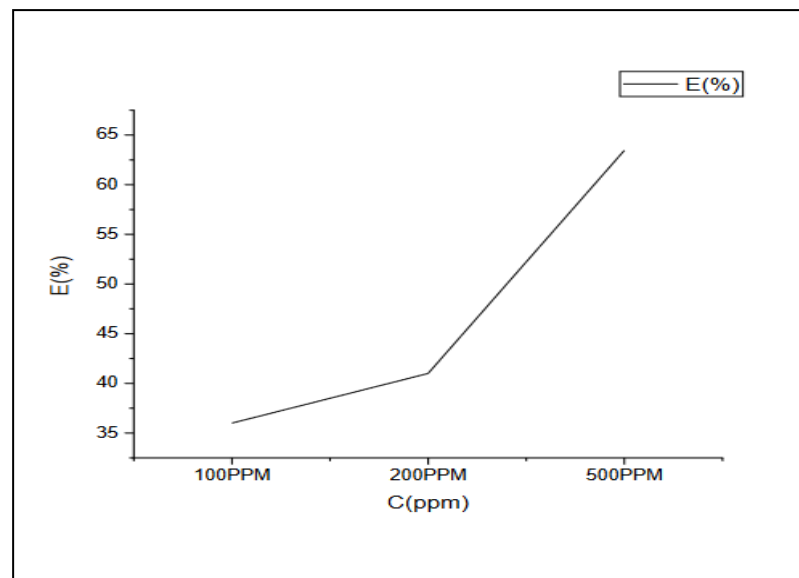


Figure IV.7 : Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans NaCl 3%.

Les résultats obtenus (figure IV.7) pour l'effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'acier au carbone montrent que l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 63,46 % à 500 ppm.

c) Spectroscopie d'impédance électrochimie

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans NaCl 3% sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur sont représentés sur la figure IV.8.

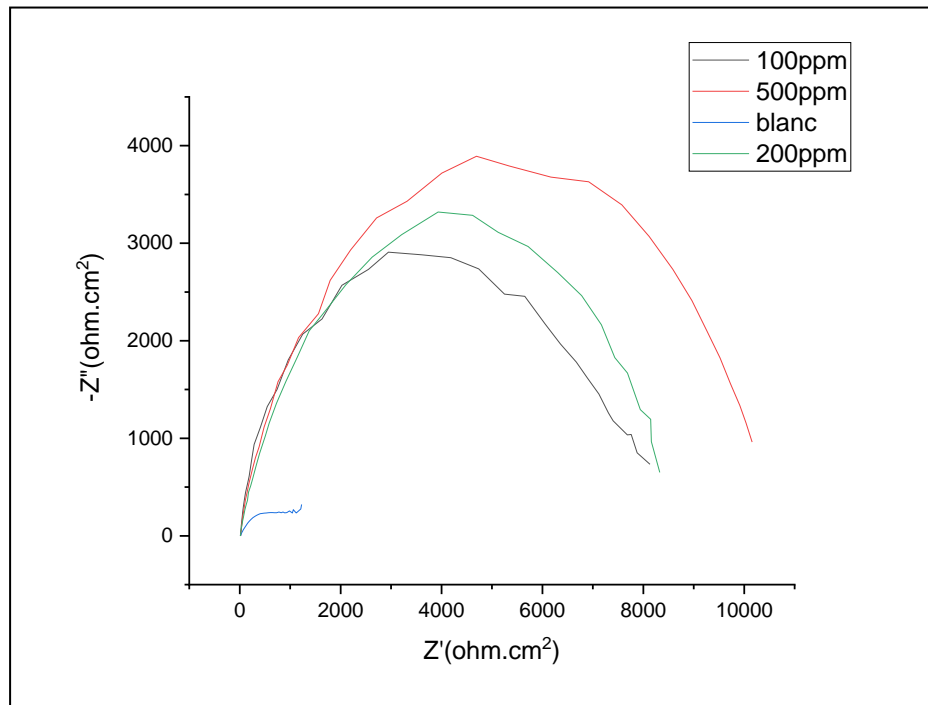


Figure IV.8 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l, en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale [3,4], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [5,6]. Le Circuit électrique équivalent (CCE) employé pour ce système est présenté sur la figure IV.9.

➤ Circuit équivalent

Les diagrammes de Nyquist peuvent être modélisés en utilisant un circuit équivalent simple ($R_s(R_{tc}CPE)$) (figure IV.9), où R_s est la résistance de la solution et R_{tc} représente la résistance de transfert de charge dont la valeur est inversement proportionnel au taux de corrosion, positionné en parallèle à un élément de phase constante (CPE) utilisé à la place de la capacité [7,8] de la double couche (C_{dl}) pour rendre compte des inhomogénéités de surface.

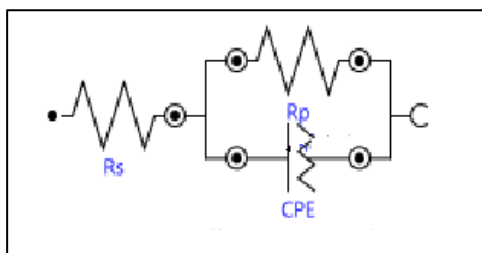


Figure IV.9 : Circuit électrique équivalents

Le CPE caractérise un condensateur idéal $n = 1$. Le facteur n est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de n varie généralement entre 0 et 1[9].

Les valeurs des paramètres électrochimique déduites à partir de simulation des spectres d'impédance sans et avec l'ajout de différentes concentrations sont réunies dans le tableau IV.5.

L'efficacité inhibitrice (EI%) et le taux de recouvrement (θ) sont calculées par l'équation suivante [10] :

$$EI\% = ((R_{tc_{inh}} - R_{tc_0}) / R_{tc_{inh}}) \times 100 \dots \dots \dots (IV.3)$$

$$\theta = (R_{tc_{inh}} - R_{tc_0}) / R_{tc_{inh}} \dots \dots \dots (IV.4)$$

Tableau IV.5: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans NaCl 30g/l contenant différentes concentrations d'inhibiteur.

	Blanc	100ppm	200ppm	500ppm
Rtc (ohm.cm2)	1152,9	7518,9	7762	8890
Rs(ohm.cm2)	16,59	14,335	14 ,339	14,328
C_PE (F.cm⁻²)	4 ,5599.10 ⁻⁵	7,066.10 ⁻⁶	9,4258.10 ⁻⁶	9,1289.10 ⁻⁶
E(%)	-----	84,66	85,14	87,03

L'analyse de ces résultats, nous conduit à tirer les remarques suivantes:

Les valeurs de R_{tc} augmentent considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

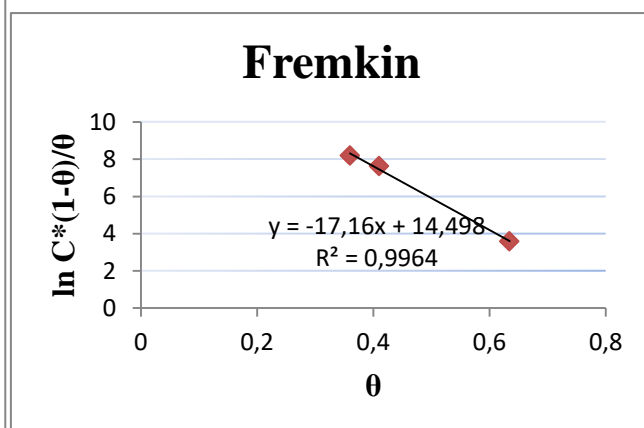
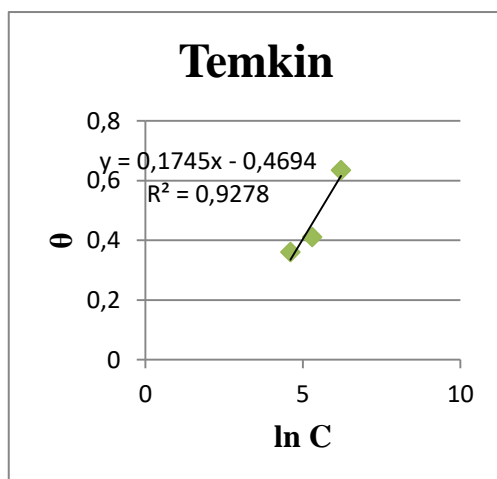
IV.2. 3. Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse que l'action de la benzylpénicilline sodique est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable [11].

Les valeurs de taux de recouvrement(θ) pour différentes concentration d'inhibiteur, obtenus à partir des courbes de Tafel, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur vert, Ainsi, selon la valeur des facteurs de corrélation R^2 (Figures IV..10) et (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Paramètres des isothermes de Langmuire, Freundliche, frumkin et Temkin à différente concentration d'inhibiteur.

C(ppm)	Log C	Ln C	θ	Log θ	C/ θ	$\ln C^*(1-\theta)/\theta$
100ppm	2	4,6051	0,3600	-0,4436	277,77	8,1868
200ppm	2,3	5,2983	0,4100	-0,3872	487,80	7,6249
500ppm	2,69	6,2146	0,6346	-0,1974	787,89	3,5783



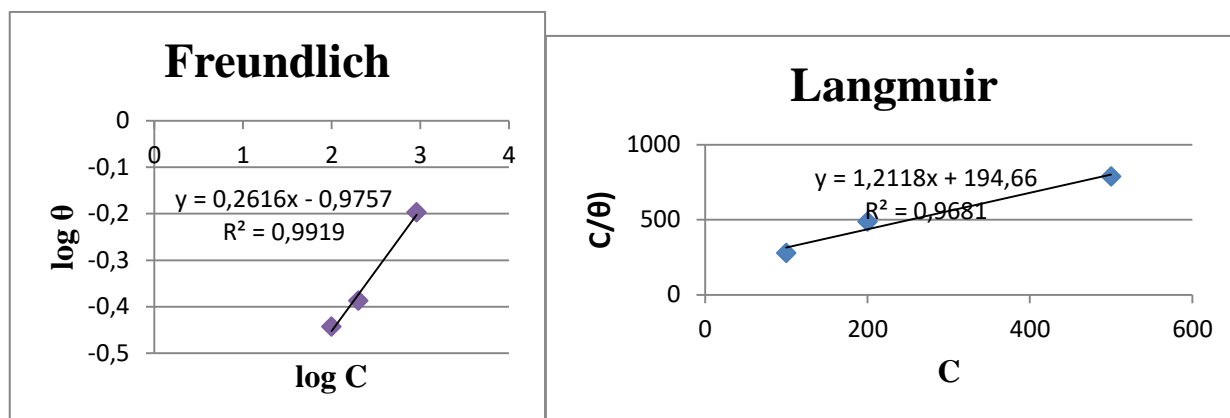


Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'antibiotique sur l'acier au carbone dans NaCl 30g/l à différentes concentrations : (a) : Langmuir (b) : Freundlich (c) : Temkin (d) : Frenkin.

IV.2.3. Modélisation par DFT

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09, la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p).

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction.

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques.

La présente partie a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de la benzylpénicilline sodique afin de déterminer une relation entre la structure moléculaire de ce composé et l'efficacité inhibitrice (EI (%)).

Les structures optimisées d'équilibre de la benzylpénicilline sodique est représentées dans la Figure IV.11.

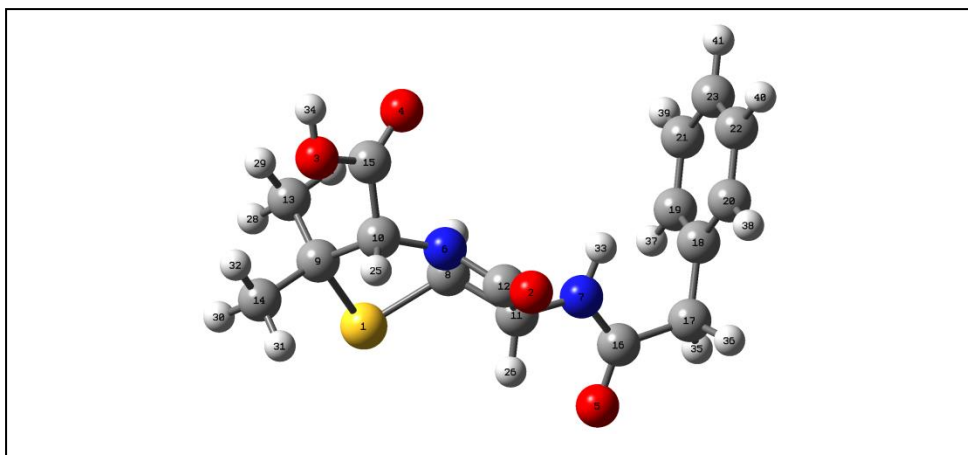


Figure IV.11. : Structure géométrique optimisée de benzylpénicilline

Les paramètres quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = ELUMO - EHOMO$), ont été calculés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.7.

Tableau.IV.7 : Paramètres quantiques calculés pour le benzylpénicilline

Energie total (Kcal/mol)	-896581,474
Energie de la HOMO (ev)	-6.53
Energie de la LUMO (ev)	-1.00
Energie de gap (homo-lumo) (ev)	5.53

La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal.

Par définition EHOMO est souvent associé à la capacité de don d'électrons d'une molécule. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation des valeurs d'EHOMO. Des valeurs EHOMO élevées indiquent que la molécule a tendance à donner des électrons aux molécules accepteur appropriées avec des orbitales moléculaires vides à faible énergie. ELUMO indique la

capacité de la molécule à accepter les électrons. La plus faible valeur d'ELUMO, suggérant que la molécule accepte facilement les électrons des molécules donneurs.

$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante.

Les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO de l'inhibiteur étudié sont présentées dans la figure IV.12.

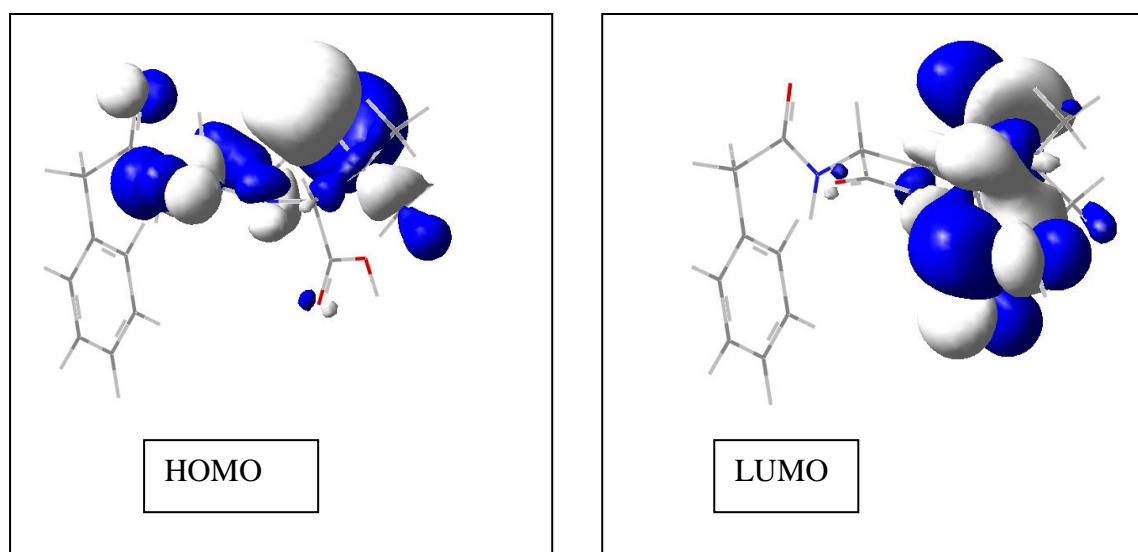


Figure IV.12 : Orbitales moléculaires frontières de benzylpénicilline par la méthode DFT/B3LYP_631G

IV.3. Influence de l'iodure de potassium sur les propriétés inhibitrices de benzylpénicilline sodique dans NaCl 3%

IV.2.2. Etude électrochimique

a) Courbe polarisation

La Figure IV. 13 présente les courbes de polarisation de l'acier C-1020 dans NaCl 3% en absence et en présence de la concentration optimale de benzylpénicilline sodique sans et avec le KI comme additif, après 30 min d'immersion, à une vitesse de balayage de 30 mV/s.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice sont données dans le tableau IV.8.

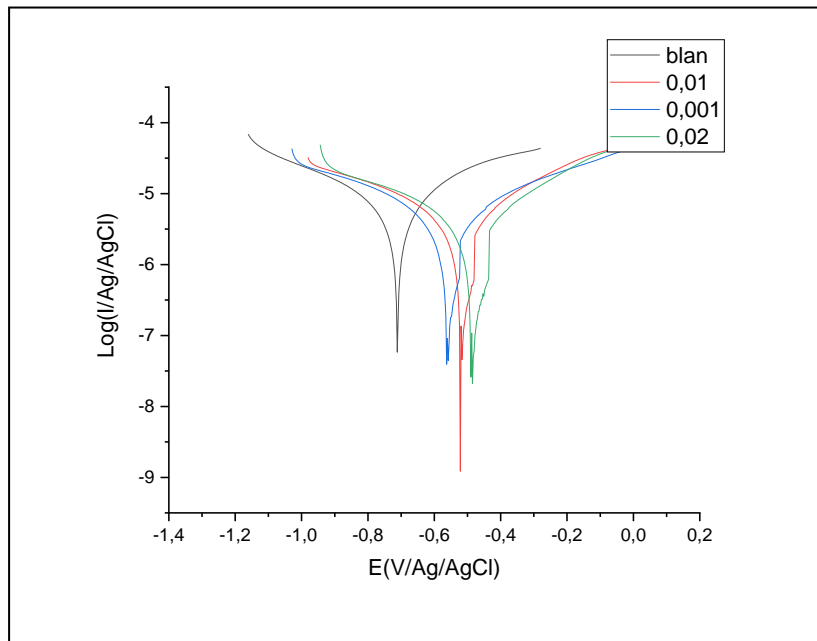


Figure IV.13 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l sans et avec addition de KI à différentes concentration.

Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibiteur de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l à différentes concentrations de KI + CO d'inhibiteur.

Paramètre C(ppm)	Ablanc	0,001KI	0,01 KI	0,02KI
$I_{corr}(A/cm^2)$	$3,8744.10^{-6}$	$2,929.10^{-6}$	$2,2307.10^{-6}$	$1,9712.10^{-6}$
$V_{corr}(mm/ans)$	0,046985	0,042142	0,038994	0,030327
$E_{corr}(V/Ag/AgCl)$	-0,7124	-0,6968	-0,70022	-0,6983
$R_p(\Omega.cm^2)$	14925	24219	25500	25732
$B_a(V/dec)$	0,28944	0,38898	0,26968	0,2615
$B_c(V/dec)$	0,24658	0,28466	0,25466	0,21196
Θ	-	0,2440	0,4242	0,4912
$E(\%)$	-	24,40	42,42	49,12

D'après le Tableau IV.8, nous constatons que l'ajout de KI (différentes concentrations) à 500 ppm de la benzylpénicilline sodique provoque :

- Un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs légèrement nobles.
- Une diminution de la densité de courant avec l'augmentation de la concentration de KI ;
- Une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de KI. Elle atteint une valeur maximale de 49,12 % à une concentration 0,02 M de KI.

On conclure que le KI affecte négativement les propriétés inhibitrices de la benzylpénicilline sodique.

IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimie

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans NaCl 3% sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur sont représentés sur la figure IV14.

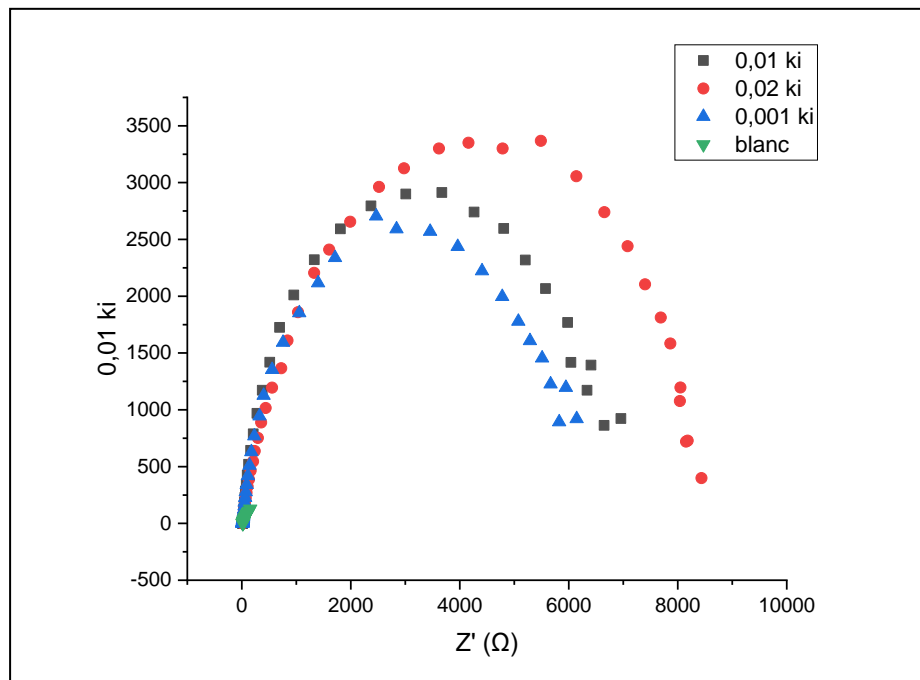


Figure IV.14 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l, en absence et en présence des différentes concentrations de KI + CO d'inhibiteur.

➤ Circuit équivalent

Les diagrammes de Nyquist peuvent être modélisés en utilisant un circuit équivalent simple ($R_s(R_{tc}CPE)$) (figure IV15),

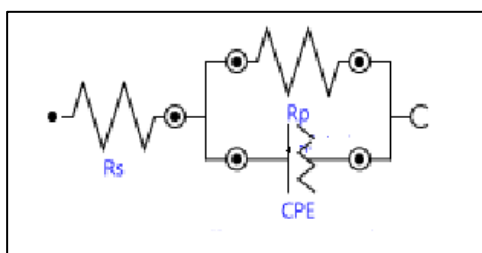


Figure IV.15 : Circuit électrique équivalents

Tableau IV.9: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans NaCl 30g/l contenant différentes concentrations de KI + CO d'inhibiteur.

Paramètre C(KI+CO P)	Ablanc	0,001KI+C OP	0,01KI+C OP	0,02KI+C OP
Rs(Ω.cm²)	16,59	14,91	13,38	12,30
Rtc(Ω.cm²)	1152,9	6189,7	6940,4	8989,7
CPE(F)	$1.5791.10^{-4}$	$2,8648.10^{-5}$	$1,5936.10^{-5}$	$2.2315.10^{-6}$
E(%)	-----	81,36	83,37	87.17

D'après les résultats ci-dessus (figure IV.14 et Tableau IV.9), on remarque :

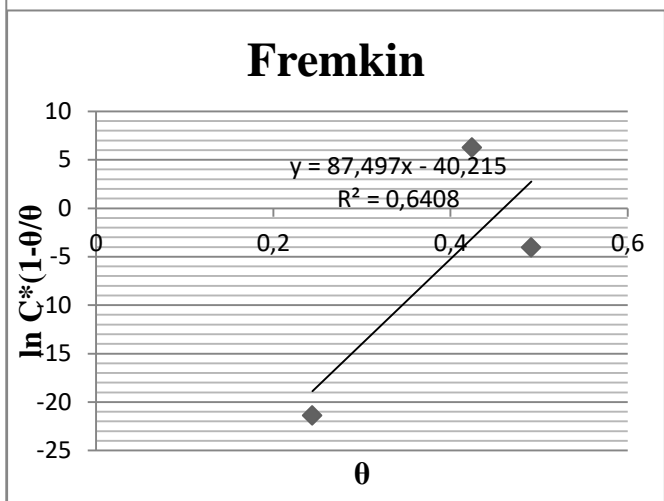
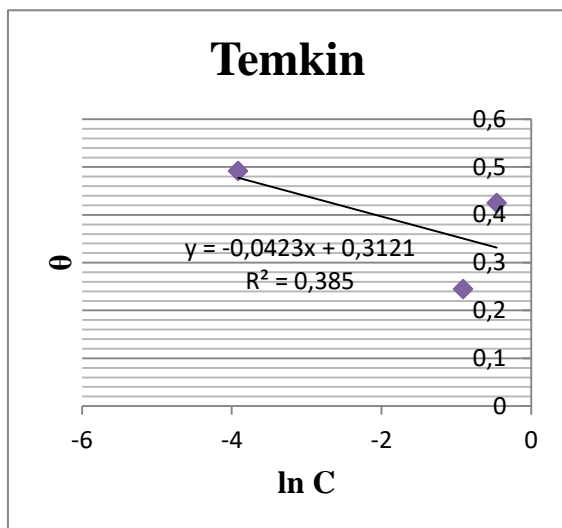
- La présence d'une seule boucle capacitive pour tous les diagrammes d'impédance indique la formation d'une couche protectrice à la surface du métal conduisant à l'inhibition de la corrosion. Cette boucle capacitive est généralement attribuée au processus de transfert de charge électronique sur une surface inhomogène [5,6] ;
- Les valeurs de la résistance de transfert de charge deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, parallèlement Le diamètre de la boucle capacitive dans le plan de Nyquist augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale de 87,17 à 0,02 KI + COP.

IV.5. Isotherme d'adsorption

Les valeurs de taux de recouvrement(θ) pour différentes concentration d'inhibiteur, obtenus à partir des courbes de Tafel, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur, Ainsi, selon la valeur des facteurs de corrélation R^2 (Figures IV.16) et (Tableau IV.10).

Tableau IV.10 : Paramètres des isothermes de Langmuire, Frencliche, frumkin et Temkin à différente concentration d'inhibiteur.

C (ppm)	log C	ln C	θ	log θ	C/ θ	Ln C*(1- θ)/ θ
0,001	-3	-6,9077	0,2440	-0,6126	0,0040	-21,4025
0,01	-2	-4,6051	0,4242	-0,3724	0,0235	-6,2508
0,02	-1,69	-3,9120	0,4912	-0,3087	0,0407	-4,0521



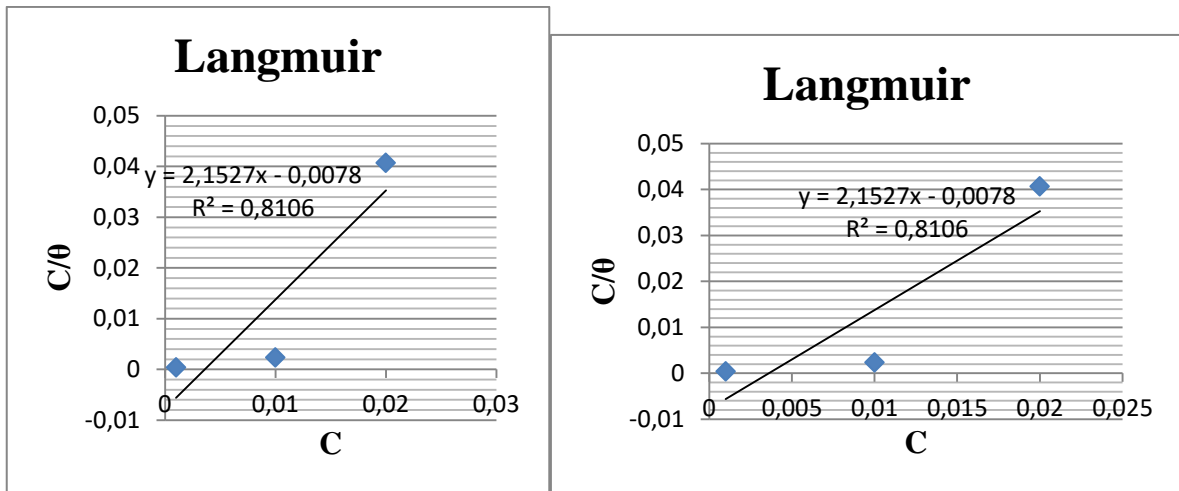


Figure IV.16 : Isothermes d’adsorption de Langmuir pour l’antibiotique sur l’acier au carbone dans NaCl 30g/l à différentes concentrations : (a) : Langmuir (b) : Freundlich (c) : Temkin (d) : Frenkin.

- [1] Eddy, N.O., Ibok, U.J., Ebenso, E.E., El Nemr, A., El Ashry, E.S.H., 2009b. Quantum chemical study of the inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by some antibiotics. *J. Mol. Liq.* 15, 1085–1092.
- [2] :<<Etude de l'efficacité l'inhibiteur de corrosion utilisée dans les liquides de refroidissement>>.
- [3] S. Martinez, M. Mansfeld- Hukovic, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors , *J. Appl. Electrochem.*, 2003, 33, 1137–1142.
- [4] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2470– 2479.
- [5] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, *Electrochim. Acta*.
- [6] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 919-925.
- [7] A. U. Saviour, M. S. Moses, M. E. Ubong, B. O. Ime, Aniekemeabasi, -- Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different sol-vent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 2 , No .2, (2014)pp. 1048-1060.
- [8]: C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G.Veenkatachari, <<Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5 M H₂SO₄ solution>>, *ElectrochimicaActa*, Vol. 51 No. 19(2006) pp.4080-4088.

[9]: S.RAMAZAN, <<Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4- phenylbuta-1.3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid>>, Corrosion. Science; volume.52No. 10, (2010) pp. 3321-3330.

[10]: S.A .Umorem, U. M. Eduok, M.M.solomon, A. P.Udoh, Arab Jchem, (2011).

[11]: G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, Corros. Sci. 90 (2015) 107–117.

Conclusion

générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est une contribution d'une part La détermination des propriétés anticorrosives de la benzylpénicilline sodique, vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone C-1020 dans un milieu NaCl 3%. D'autre part à l'étude de l'influence de l'iodure de potassium KI sur les propriétés inhibitrices de la benzylpénicilline sodique dans NaCl 3%.

Les résultats obtenus permettent de signaler les points suivants :

- La benzylpénicilline sodique a un effet bénéfique vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone C-1020 dans NaCl 30g/l.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à l'obtention d'une valeur maximale de 63.46% à 500ppm.
- Les courbes de polarisation montrent que la pénicilline g joue le rôle d'un inhibiteur anodique.
- Les diagrammes d'impédance électrochimiques montrent que la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur ce qui indique la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal ;
- La modélisation par DFT donne des informations supplémentaires permettant de mieux comprendre le mécanisme d'action de l'inhibiteur ;
- L'ajout de 0,02ppm KI comme additif à 500 ppm benzylpénicilline sodique dans NaCl 3%, fournit une certaine protection au métal. Le taux de cette protection est relativement inférieur à celui obtenu avec l'inhibiteur seul. ;

Référence

Bibliographique

Références :

Chapitre 01

- [1] : H. El Bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – Oujda.
- [2] : GUETTOUCH SAMIRA, Mémoire de Magister "Récupération du Sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion" (2003). Université d'Ouargla.
- [3] : R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
- [4] : Vu Quang Kinh. Corrosion et protection des matériaux métalliques coopération avec le Vietnam.
- [5] : D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Vol 12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [6] : Dr. BENSABRA, H. Cours de Corrosion et Protection des Métaux ; Université de JIJEL 2016
- [7] : H.E. Waldrip, Present day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corrosion, 4, (1948) 611.
- [8] : D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.
- [9] : K. Chaouche, mémoire de magister "Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocéniques vis-à-vis la corrosion aqueuse". Université d'Ouargla, 2010.
- [10] : N. Madora. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composés dithioles thionés et son sel dérivé dans le milieu H₂SO₄", Université d'Ouargla 2011.
- [11] : D. William, Jr. Callister, *Science et génie des matériaux*, Modulo Editeur, 2001, pp 505-520.
- [12] : D. LANDOLT, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des*

matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.

[18] : bhowmik,t, fernandez l, and steele , j,l, (1993) . gene replacement in lactobacillees heleveticils. J bacteriol. 175 (19).6341-6344.

Chapitre 2 :

[1] H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules base de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1 (2015).

[2] H.E. Waldrip: Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corros. (1948)

[3] S. Ouchenane : Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E. Coli, Thèse de doctorat, université de Annaba (2013).

[4] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere : Inhibiteur de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication (2002).

[5] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection (1965).

[6] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N. S. Sez. V, Suppl. 6, (1975) 432.

[7] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.

[8] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, *Inhibiteurs de corrosion, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.

[9] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981).

[10] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973). Corrosion Engineers, (1973) 28.

[11] J.G.N. Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.

[12] L.I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworth's, London, (1962) 147.

[13] N. Hackerman, A.C. Makrides, *J. of Ind. And. Eng. Chem.* 46, (1954) 523.

[14] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor,

Science Press,Princeton, N.J. (1979) 279.

[15] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York,(1987) 119.

[16] : Investigating the Effect of Penicillin G as Environment-friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in H₃PO₄ Solution F. Soltaninejad, M. Shahidi Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran.

[17] : ADAM F. ET DROUILLARD I. Sulfamides et associations. *Encycl Méd Chir, Maladies infectieuses*,8-004- A-10, 2003 :9 p.

[18] J.G.N. Thomas, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara,Italy, (1980) 453.

[19] L.I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworth's, London,(1962)147.

[20] : BRYSKIER A. Fluoroquinolones (II). Usage en thérapeutique et tolérance. *Encycl Méd Chir, Maladies infectieuses*, 8-004-B-11, 1999 :14 p.

[21] : Institut de veille sanitaire (InVS) et Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM). Consommation d'antibiotiques et résistance aux antibiotiques en France : nécessité d'une mobilisation déterminée et durable. Bilan des données de surveillance, 17 novembre 2015. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire ; 2015. 16 p [En ligne]. [Consulté le 2016 Sep 10] ; Disponible sur : <http://invs.santepubliquefrance.fr/fr./Publications-et-outils/Rapports-et-syntheses/Maladies-infectieuses/2015/Consommation-d-antibiotiques-et-resistance-aux-antibiotiques-en-France-necessite-d-une-mobilisation-determinee-et-durable>.

[22] : <https://www.notretemps.com/sante-bien-etre/medecine/les-familles-dantibiotiques-10336> et cours [atb.pdf](#).

CHAPTRE 03

- [1] S. Athmani : Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, Thèse de Magistère, université de Souk Ahres, (2013).
- [2] P. Boummersbach
: Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, université de Lyon (2005).
- [3] H. Hamani
: Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [4] A. Bard, L. Faulkner : Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications. Editeur : Masson: Paris (1983).
- [5] C. Gabrielli : Méthodes électrochimiques. Mesures d'impédances. Techniques d'ingénieur, V1; (1994).
- [6] C. Gabrielli, M. Keddou, H. Takenouti, Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion. Matériaux & Techniques, EDPSciences 95(2007)385.
- [7] L. Bouzidi : Synthèse, caractérisation structurale et application des ligands et complexes bases de Schiff comme inhibiteur de corrosion, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2019).
- C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta 46(2001)3619.
- [8] D.R. Browning: Méthodes spectroscopiques. Edition: Masson, Paris; (2000).
- [9] S. Fassbender, M. Finšgar, F. Nicolini et I. Milošev; Polyethyleneimine as a corrosion inhibitor for ASTM 420 stainless steel in near-neutral saline media; Corrosion Science. 51, (2009). 525–533.
- [10] TZU-YU CHEN. A transient technique to determine solution resistance for corrosion rate measurement in low-conductivity solution. Corrosion 1996, N° 341, NACE (Houston, Texas). PP. 1/341-3/341.
- [11] M.M. Singh, A. Gupta, Bull. Electrochem., 12, (1996) 511.
- [12] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimib et H.R. Faridi; Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating ; Progress in Organic Coatings. 64, (2009). 361–364.

[13] : N.Belhadi ; « Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques base de schiff vis-à-vis de la corrosion d'un acier destinée à la construction dans un milieu simulants l'eau interstitielle du béton »; thèse de magister. Université de Sétif (2005).

Chapitre 04

[1] Eddy, N.O., Ibok, U.J., Ebenso, E.E., El Nemr, A., El Ashry, E.S.H., 2009b. Quantum chemical study of the inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by some antibiotics. J. Mol. Liq. 15, 1085–1092.

[2] : << Etude de l'efficacité l'inhibiteur de corrosion utilisée dans les liquides de refroidissement >>

[3] S. Martinez, M. Mansfeld- Hukovic, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors , J. Appl. Electrochem., 2003, 33, 1137–1142.

[4] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Corros. Sci., 2006, 48, 2470– 2479.

[5] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, Electrochim. Acta.

[6] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, Appl. Surf. Sci., 2006, 253, 919-925.

[7] A. U. Saviour, M. S. Moses, M. E. Ubong, B. O. Ime, Aniekemeabasi, -- Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol 2 , No .2, (2014) pp. 1048-1060.

[8]: C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G.Veenkatachari, <<Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5 M H₂SO₄ solution >>, Electrochimica Acta, Vol. 51 No. 19(2006) pp.4080-4088.

[9]: S.RAMAZAN, <<Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4- phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid >>, Corrosion. Science; volume.52 No. 10, (2010) pp. 3321-3330.

[10]: S.A .Umorem, U. M. Eduok, M.M.solomon, A. P.Udoh, Arab Jchem, (2011).

[11]: G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, Corros. Sci. 90 (2015) 107–117.

Résumé

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lors qu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu chlorure de sodium.

Le présent travail est consacré d'une part à la détermination des propriétés anticorrosives de la benzylpénicilline sodique, vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone C-1020 dans un milieu NaCl 3%. D'autre part à l'étude de l'influence de l'iodure de potassium KI sur les propriétés inhibitrices de la benzylpénicilline sodique dans NaCl 3%. Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes électrochimique stationnaires (l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, courbes de polarisation), et non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique), la gravimétrie et la modélisation par DFT.

Les résultats ont montré que la pénicilline G possède une bonne action inhibitrice reflétée par la valeur du pourcentage d'inhibition qui dépasse 60% avec une concentration de 500ppm. L'ajout de KI affecte négativement sur l'efficacité inhibitrice de la benzylpénicilline sodique.

MotsClés: Acier au carbone, Méthodes électrochimiques, Benzylpénicilline sodique inhibiteur de corrosion, milieu agressif, DFT.

Abstract

Several methods are available to prevent or delay the corrosion of materials metals, the use of inhibitors is one of the best techniques that ensures their protection when in contact with very aggressive media such as the chloride medium desodium.

The present work is devoted on the one hand to the determination of the anticorrosive properties

sodium benzylpenicillin against corrosion of carbon steel C-1020 in a 3% NaCl medium. On the other hand to the study of the influence of potassium iodide KI on the inhibitory properties of benzylpenicillin sodium in 3% NaCl. This study was carried out using stationary electrochemical methods (the evolution of the free potential as a function of time, polarization curves), and non-stationary (electrochemical impedance spectroscopy), gravimetry and modeling by

DFT. The results showed that penicillin g possesses a good inhibitory action reflected by the value of the percentage inhibition which exceeds 60% with a concentration of 500ppm. The addition of KI negatively affects the inhibitory efficiency of the benzylpenicillin sodium.

Keywords: Carbon Steel, Electrochemical Methods, Sodium Benzylpenicillin corrosion inhibitor, aggressive environment, DFT.

ملخص

الحماية عند المعادن ، استخدام مثبطات هو من أفضل التقنيات التي تضمن لهم تتوفر عدة طرق لمنع أو تأخير تآكل المواد العمل الحالي مكرس من ناحية لتحديد الخصائص المضادة .ديسوديوم ملامسة وسائط شديدة العدوانية مثل وسط الكلوريد في C-1020 بنزيل بنسولين الصوديوم ضد تآكل الكربون الصلب للتآكل

3% وسط كلوريد الصوديوم. من ناحية أخرى ، فإن دراسة تأثير يوديد البوتاسيوم KI على الخصائص المثبطة للبنزيل بنسولين الصوديوم في 3% كلوريد الصوديوم. كانت هذه الدراسة أجريت باستخدام الطرق الكهروكيميائية الثابتة (تطور الإمكانات الحرة كدالة للوقت ومنحنيات الاستقطاب) وغير ثابتة

مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية) ، وقياس الجاذبية والنمذجة بواسطة

DFT أظهرت النتائج أن البنسولين g له تأثير مثبط جيد ينعكس بقيمة نسبة التثبيط التي تزيد عن 60% بتركيز 500 جزء في المليون. تؤثر إضافة KI سلبيًا على الكفاءة المثبطة لبنزيل بنسولين الصوديوم.

الكلمات المفتاحية: صلب كربوني ، طرق كهروكيميائية ، بنزيل بنسولين الصوديوم مثبط التآكل ، البيئة العدوانية ، DFT.