République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Farhat Abbas Setif

Faculté des Sciences

Département de chimie

MEMOIRE Fin D'étude

En vue de l'obtention du diplôme de **Master en chimie**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENIRONNEMENT ET EAU**

Thème

Étude d'un déchet pharmaceutique comme inhibiteur de corrosion écologique en milieu acide

Présenté par :

- ✓ Remal Asma
- ✓ Kadri Chaima

Devant le jury

Z.Messasma	M. C. A	Université de Sétif 1 Farhat Abbas	Président
I. Selatnia	M. C. B	Université de Sétif 1 Farhat Abbas	Rapporteur
S. Issaad	Pr	Université de Sétif 1 Farhat Abbas	Examinateur

Soutenue le : 22/ 06 / 2026

Table des matières

Introduction Générale 1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I. 1. Généralités sur la corrosion 5

I. 1. 1. Introduction 5

I. 1. 2. Définitions de la corrosion 5

I. 1. 3. Origine de différents types de corrosion 6

I. 1. 4. Processus fondamentaux de la corrosion métallique 6

I. 1.5. Les types de corrosion 7

I. 1. 6. Les aspects de corrosion 9

I. 1. 6. 1. Corrosion uniforme 9

I. 1. 6. 2. Corrosion localisée : 9

I. 1. 6. 3. Corrosion galvanique : 11

I. 1. 6. 4. Corrosion causée par les micro-organismes (MIC) : 11

I. 1. 6. 5. Corrosion par érosion 11

I. 1. 7. Facteurs influençant la corrosion 12

I. 1. 8. Conséquences et coûts de la corrosion 13

I. 1. 9. Lutte contre la corrosion 14

I. 2. Les inhibiteurs de corrosion 14

I. 2. 1. Définitions 14

I. 2. 2. Classification 15

I. 2. 2. 1. Selon la nature chimique 15

I. 2. 2. 2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique 16

I. 2. 2. 3. Mécanismes d'action (adsorption physique, chimique) 17

I. 2. 3. Comportements des inhibiteurs organiques en milieu acide 17

I. 2. 4. Isotherme d'adsorption : 18

I. 2. 5. Les déchets pharmaceutiques comme inhibiteurs de corrosion 20

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II. 1. Techniques expérimentales 23

II. 1. 1. Échantillons métalliques et solutions 23

II. 1. 2. Essai Gravimétrique 24

II. 1. 3. Analyse de surface 25

II. 2. Méthodes quantiques 25

II. 2. 1. Calcul chimique quantique 25

II. 2. 2. Simulation par dynamique moléculaire 25

Chapitre III : Résultats et Discussion

III. 1. Évaluation gravimétrique de l'effet de la concentration et du temps d'immersion.... 28

III. 2. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion 32

III. 3. Les paramètres d'activation du processus de corrosion 36

III. 5. Isothermes d'adsorption 39

III. 6. Analyse de surface 42

III. 6. 1. Microscopie à force atomique (AFM) 42

III. 6. 2. L'angle de contact 44

III. 7. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice 46

III. 7. 1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO 46

III. 7. 2. Réactivité locale 48

III. 8. Adsorption de la molécule TIO sur une surface Fe(110) et Cu (111) « Simulation par la dynamique moléculaire » 50

III. 9. La fonction de distribution radiale (RDF) 52

Conclusion générale 53

Références 56

Résumé 66

Abstract 5

الملخص 6

Résumé

Dans ce travail, le comportement à la corrosion de l'acier au carbone XC48 et du cuivre dans une solution d'HCl 1,0 M a été étudié en l'absence et en présence d'un médicament périmé, le tiotropium (TIO), utilisé comme inhibiteur de corrosion « vert ». L'évaluation des performances inhibitrices a été réalisée principalement par la méthode de perte de masse, à différents temps d'immersion et à plusieurs températures, et complétée par des analyses de surface (AFM) ainsi que par des mesures de l'angle de contact de l'eau. Les résultats montrent que la vitesse de corrosion des deux métaux diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en TIO, avec des efficacités d'inhibition dépassant environ 90% à la concentration optimale, même après des temps d'exposition prolongés. L'efficacité inhibitrice diminue légèrement lorsque la température augmente, tout en restant élevée, ce qui suggère un mécanisme d'adsorption majoritairement gouverné par la physisorption. Cette interprétation est confortée par les paramètres d'activation (E_a, ΔH_a, ΔS_a) déduits des droites d'Arrhenius, qui mettent en évidence une augmentation de l'énergie d'activation en présence de TIO et le caractère endothermique du processus de dissolution. Les observations de surface et l'étude de la mouillabilité confirment la formation d'un film organique protecteur, rendant les surfaces d'acier et de cuivre plus hydrophobes et limitant l'accès des espèces agressives à l'interface métal/solution. Les calculs DFT et les simulations de dynamique moléculaire confirment enfin la forte aptitude du TIO à s'adsorber sur les surfaces de Fe et de Cu, en accord avec les résultats expérimentaux

Mots-clés : Corrosion ; Acier XC48 ; Cuivre ; Tiotropium (TIO) ; Inhibiteur de corrosion ; Adsorption ; DFT ; Dynamique moléculaire.

Abstract

In this work, the corrosion behaviour of carbon steel XC48 and copper in 1.0 M HCl was investigated in the absence and presence of an expired pharmaceutical drug, tiotropium (TIO), used as an eco-friendly corrosion inhibitor. The inhibitory performance of TIO was evaluated primarily by weight-loss measurements at different immersion times and temperatures, complemented by surface analyses (AFM) and water contact angle measurements. The results show that the corrosion rates of both metals decrease markedly with increasing TIO concentration, with inhibition efficiencies exceeding 90% at the optimal concentration for both steel and copper, even after prolonged exposure. The efficiency decreases slightly with increasing temperature, while remaining high, suggesting a predominantly physisorption-controlled adsorption mechanism. This interpretation is supported by the activation parameters (E_a, ΔH_a, ΔS_a) extracted from Arrhenius-type plots, which indicate an increase in activation energy in the presence of TIO and an endothermic character of the dissolution process. Surface observations and wettability measurements confirm the formation of a protective organic film that smooths the corroded morphology, increases hydrophobicity, and limits the access of aggressive species to the metal/solution interface. Quantum-chemical calculations (DFT) and molecular dynamics simulations further corroborate the strong tendency of TIO to adsorb on Fe and Cu surfaces via its heteroatoms and aromatic rings. Overall, expired tiotropium appears as an efficient and relatively stable green inhibitor for the protection of carbon steel and copper in acidic media.

Keywords: Corrosion; Carbon steel XC48; Copper; Tiotropium (TIO); Green corrosion inhibitor; Adsorption; Density Functional Theory (DFT); Molecular dynamics simulation.

الملخص

يتناول هذا العمل دراسة سلوك التآكل للفولاذ الكربوني والنحاس في وسط حمضي من حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1,0 م، في غياب وفي حضور دواء صيدلاني منتهي الصلاحية هو التيتروبيوم المستعمل كمثبّط تآكل صديق للبيئة. تم تقييم فعالية التثبيط أساساً بواسطة قياسات فقدان الكتلة عند أزمنة غمر ودرجات حرارة مختلفة، إضافةً إلى تحاليل سطحية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، والمجهر بالقوة الذرية، وقياسات زاوية تماس الماء لدراسة قابلية البلل لسطح المعدن. أظهرت النتائج أن معدل تآكل الفولاذ والنحاس ينخفض بشكل ملحوظ مع زيادة تركيز التيتروبيوم، حيث تتجاوز كفاءة التثبيط حوالي 90% عند التركيز الأمثل، حتى بعد أزمنة غمر طويلة. كما لوحظ أن الكفاءة تنخفض قليلاً بارتفاع درجة الحرارة مع بقائها مرتفعة، مما يشير إلى آلية تثبيط يتحكم فيها أساساً الامتزاز الفيزيائي، وهو ما تدعمه معاملات التنشيط المستخلصة من منحنيات أرينيوس (طاقة التنشيط، وإنثالبي التنشيط، وإنتروبيا التنشيط). تؤكد صور السطح وقياسات زاوية التماس تكوّن طبقة عضوية واقية أكثر طرداً للماء تحدّ من ملامسة الوسط الحمضي لسطح المعدن. كما تدعم حسابات نظرية الكثافة ومعادلات الديناميكيات الجزيئية قابلية امتزاز قوية لجزيئات التيتروبيوم على أسطح الحديد والنحاس عبر ذراتها غير المتجانسة والحلقات العطرية، في توافق جيد مع النتائج التجريبية. وتبيّن هذه الدراسة أن التيتروبيوم منتهي الصلاحية يمثّل مثبّط تآكل فعّالاً ومستقراً نسبياً لحماية الفولاذ الكربوني والنحاس في الأوساط الحمضية، مع مزايا اقتصادية وبيئية في نفس الوقت.

الكلمات المفتاحية: التآكل؛ الفولاذ الكربونيXC48 ؛ النحاس؛ التيتروبيوم(TIO) ؛ مثبط التآكل الأخضر؛ الامتزاز؛ نظرية دالة الكثافة(DFT) ؛ الديناميكيات الجزيئية.