

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب  
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib  
Faculté des Sciences et de Technologie  
Département de génie mécanique



Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Génie des matériaux.  
Domaine : Sciences et technologie  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés des matériaux  
Thème

Évaluation des propriétés inhibitrices d'un sirop à base  
des extraits de plantes contre la corrosion

**Présenté Par :**

- 1) Melle Bensiyakoub Riheb
- 2) Melle Bessayah Manel

**Devant le jury composé de :**

Dr.BACHIR Cherifa	Prof	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr.CHAIBI Wahiba	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent )	Examinatrice
Dr.BENHADRIA Naceur	MCA	ESSA -Tlemcen	Encadrant

*Année Universitaire 2024/2025*

---

## **Remerciement**

*Avant tout, je rends grâce à **Dieu Tout-Puissant**, source de toute sagesse et de toute force, qui m'a accordé la santé, la patience et la persévérance tout au long de ce parcours.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Benhadria Nacer**, mon encadrant(e), pour son accompagnement, ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également à **l'honorable jury**, pour l'intérêt porté à mon travail et pour leurs observations pertinentes qui ne manqueront pas d'enrichir cette étude.*

*Je remercie chaleureusement **le laboratoire**, ainsi que tous ses membres, pour l'accueil, le matériel mis à disposition, et surtout pour leur aide précieuse et leur collaboration tout au long de notre travail pratique.*

*Je n'oublie pas de remercier notre **université Belhadj Bouchaib**, qui nous a offert un cadre favorable à l'apprentissage, à la recherche et au développement personnel.*

*Enfin, une pensée particulière à tout le groupe avec lequel nous avons partagé ces années universitaires, pour leur soutien, leur entraide et les moments inoubliables passés ensemble. Je remercie spécialement nos camarades en **Génie des Procédés** pour leur esprit de collaboration et leur amitié sincère.*

---

---

## **Dédicace**

*Avec une profonde gratitude et un amour infini, je dédie ce travail à tous ceux qui occupent une place précieuse dans mon cœur.*

*À ma mère, **Boulahya Nabila**, Pour l'amour inconditionnel, les précieux instants de tendresse et les innombrables sacrifices consentis. Pour toi, qui as toujours placé notre avenir au premier plan, mettant de côté les plaisirs éphémères. Aucune parole ne saurait exprimer toute ma reconnaissance ni l'ampleur de mon affection. Que ta bénédiction m'accompagne toujours, et que Dieu t'accorde santé, bonheur et longue vie.*

*À mon père, **Bensiyakoub Abdelkader**, Pour les sacrifices silencieux qui ont forgé notre bonheur, pour chaque effort déployé sans relâche afin de nous soutenir et nous encourager. Merci pour ta présence rassurante et ton amour indéfectible. Que Dieu te comble de bien-être et de sérénité.*

*À mes sœurs, **Hadjer et Kawther**, Pour votre affection sincère et votre présence précieuse, pour les moments partagés qui ont enrichi notre vie de famille. Que ce travail soit le témoignage de mon amour et de ma gratitude envers vous.*

*À ma famille : ma grand-mère, mes oncles et mes chères tantes, Pour leur soutien et leurs précieux conseils tout au long de mon parcours.*

*À mes amis, Et à tous mes camarades de promotion en **Génie des Procédés des Matériaux**, ainsi qu'à toutes les personnes rencontrées durant mes années universitaires.*

*Puissez-vous tous trouver dans ce modeste travail un reflet de ma reconnaissance et de mon affection sincère.*

**Riheb**

---

---

## **Dédicace**

*Je tiens à dédier ce modeste travail à tous ceux qui m'ont soutenue, ne serait-ce que par un petit geste. Je dédie :*

***À mon père**, mon héros et mon roc, qui a toujours été là pour moi et qui a travaillé dur pour mon bonheur et mon bien-être. Merci pour tout, papa !*

***À ma mère**, Pour son amour inconditionnel, ses sacrifices silencieux, Sa patience, ses prières, et son soutien indéfectible. C'est grâce à toi que j'ai pu arriver jusqu'ici. Ce mémoire est le fruit de tes encouragements et de ta foi en moi. Merci pour tout, Je t'aime mama !*

***À ma sœurs « Wafaa »**, mes frères « Youcef » et « Abd El Malak » et toute ma famille, qui m'ont donné tout leur amour et leur soutien. Merci pour tout !*

***À ma grand-mère et mon grand-père**, mes oncles et mes chères tantes, de votre soutien et de tout ce que vous m'avez transmis.  
Du fond du cœur, merci !*

***Et enfin**, à mes amies proches, **Nadjet, Hadjar, Imane**, Merci pour les beaux moments que nous avons passés ensemble !*

*Je suis fière de ce que j'ai accompli et je suis prête à affronter les nouveaux défis qui m'attendent.*

**Manel**

---

## **Résumé**

Cette recherche vise à évaluer l'efficacité inhibitrice d'un produit pharmaceutique à base d'extraits de plantes médicinales contre la corrosion du cuivre dans un environnement acide, en utilisant la méthode gravimétrique. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été examinés, notamment la concentration de l'inhibiteur, la température de la solution et le temps d'immersion. Les résultats expérimentaux ont révélé que l'efficacité maximale de l'inhibition, atteignant 83 %, a été obtenue à une concentration de 0,4 % v/v, à 323 K, après une heure d'exposition. L'efficacité augmente avec la concentration de l'inhibiteur et la température, tandis qu'une immersion prolongée diminue son effet protecteur. L'étude du processus d'adsorption sur la surface du cuivre montre qu'il suit le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption monomoléculaire. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que l'adsorption est de nature endothermique et se produit spontanément. Par ailleurs, l'énergie d'activation dans les solutions contenant l'inhibiteur est inférieure à celle mesurée dans la solution témoin, suggérant une modification du mécanisme de corrosion. Enfin, les valeurs négatives d'entropie d'activation suggèrent un état de transition plus ordonné que les réactifs initiaux. Ces résultats confirment que le sirop étudié peut constituer une alternative écologique efficace pour limiter la corrosion du cuivre en milieu acide.

## **Abstract**

This study aims to evaluate the inhibitory efficiency of a pharmaceutical product derived from medicinal plant extracts against copper corrosion in an acidic environment, using the gravimetric method. Several experimental parameters were investigated, including inhibitor concentration, solution temperature, and immersion time. The experimental results showed that the maximum inhibition efficiency, reaching 83%, was achieved at a concentration of 0.4% v/v, at 323 K, after one hour of exposure. The efficiency increased with both the inhibitor concentration and temperature, while prolonged immersion negatively affected its protective performance. The adsorption behavior of the inhibitor on the copper surface followed the Langmuir isotherm model, indicating monolayer adsorption. The calculated thermodynamic parameters revealed that the adsorption process is endothermic and occurs spontaneously. Moreover, the activation energy in the inhibited solutions was lower than in the uninhibited one, suggesting a modification in the corrosion mechanism. Negative values of activation entropy indicated that the transition state is more ordered than the initial reactants. These findings confirm that the studied syrup offers an effective and environmentally friendly alternative for mitigating copper corrosion in acidic media.

## المخلص

يهدف هذا البحث إلى تقييم فعالية منتج صيدلاني مستخلص من نباتات طبية في تثبيط تآكل النحاس في وسط حمضي، وذلك باستخدام الطريقة الوزنية. تم دراسة عدة معايير تجريبية تشمل تركيز المثبط، درجة حرارة المحلول، وزمن الغمر. أظهرت النتائج التجريبية أن أعلى كفاءة تثبيط تم تسجيلها بلغت 83%، وذلك عند تركيز حجمي 0.4%، ودرجة حرارة 323 كلفن، بعد ساعة واحدة من الغمر. كما لوحظ أن فعالية التثبيط تزداد بارتفاع التركيز ودرجة الحرارة، بينما يؤدي تمديد زمن الغمر إلى انخفاض في كفاءة الحماية. وبيّنت دراسة السلوك الامتزازي للمثبط على سطح النحاس أنه يتبع نموذج امتزاز لانجموير، مما يشير إلى تشكل طبقة أحادية من المثبط على السطح. أظهرت المعلمات الترموديناميكية أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وتحدث تلقائيًا. كما أن طاقة التنشيط في المحاليل المحتوية على المثبط كانت أقل منها في المحلول الخالي من المثبط، مما يدل على تغير في آلية التآكل. وتشير القيم السالبة للأنثروبي التنشيط إلى أن حالة الانتقال أكثر تنظيمًا من المتفاعلات الابتدائية. تؤكد النتائج أن المنتج الصيدلاني المدروس يمكن اعتباره مادة تثبيط خضراء وفعالة بيئيًا للحد من تآكل النحاس في الأوساط الحامضية.

## Liste des abréviations

**Cu** : Cuivre

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** : Acide sulfurique

**HCl** : Acide chlorhydrique

**AD** : Acier doux

**AC** : Acier au carbone

**X80** : Type d'acier utilisé dans l'industrie pétrolière

**EI (%)** : Efficacité d'inhibition (en pourcentage)

**Δm/S** : Perte de masse spécifique (gramme par centimètre carré)

**W** : Vitesse de corrosion

**E<sub>a</sub>** : Énergie d'activation

**ΔH**: Enthalpie d'activation

**ΔS** : Entropie d'activation

**ΔG** : Énergie libre de Gibbs

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

**Θ** : Fraction de surface couverte

**R** : Constante des gaz parfaits

**T** : Température absolue (Kelvin)

**Ln** : Logarithme népérien

**% v/v** : Pourcentage volume/volume

**Cm<sup>2</sup>** : Centimètre carré

**Mol/L** : Molaire (concentration)

**Å** : Ångström (10<sup>-10</sup> m)

**kJ/mol** : Kilojoule par mole

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation

**Physisorption** : Adsorption physique

**Chimisorption** ; Adsorption chimique

## Liste des tableaux

<b>Tableau 0.1</b> : Comparaison des inhibiteurs verts de corrosion .....	14
<b>Tableau 1.1</b> : Les paramètres de la maille cristalline .....	25
<b>Tableau 1.2</b> : Les paramètres de symétrie .....	25
<b>Tableau 2.1</b> : Les paramètres d'activation du cuivre avec et sans inhibiteur .....	38
<b>Tableau 2.2</b> : Les paramètres d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre .....	42
<b>Tableau 2.3</b> : Efficacité d'inhibition de différents extraits végétaux en milieux acides pour divers métaux .....	42-43

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Tuyaux métalliques corrodés (Dan Markham (Décembre 12, 2023)).....	8
<b>Figure I.2 :</b> Sections polies de coupons d'acier montrant l'aspect de corrosion localisée en présence (A) ou en absence (B) de SRB (d'après [18]) .....	8
<b>Figure I.3 :</b> Corrosion caverneuse [20].....	9
<b>Figure I.4 :</b> Surfaces métalliques affectées par des piqures .....	9
<b>Figure I.5 :</b> La corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Installation industrielle endommagée par l'érosion-corrosion .....	11
<b>Figure I.7:</b> La corrosion galvanique .....	12
<b>Figure I.8 :</b> Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion .....	16
<b>Figure 2.1.1 :</b> Modèle cristallin du cuivre.....	24
<b>Figure2.2.1 :</b> Dépendance de l'efficacité de l'inhibiteur à la concentration et la température après 1h d'immersion .....	29
<b>Figure.2.2.2 :</b> Effet de la température et la concentration sur de la vitesse de corrosion après 1h d'immersion en solution inhibitrice.....	32
<b>Figure2.2.3 :</b> Effet du temps d'immersion sur l'inhibition à 303K (1% d'inhibiteur) .....	33
<b>Figure2.2.4 :</b> Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion à 303K .....	34
<b>Figure2.2.5 :</b> Effet du temps d'immersion sur le rapport $\Delta m/S$ à 303K.....	35
<b>Figure2.2.6 :</b> Courbes d'Arrhenius de la dissolution du cuivre à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur en milieu acide .....	36
<b>Figure2.2.7 :</b> Variation de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence de l'inhibiteur .....	37

**Figure 2.2.8** : L'isotherme de Langmuir à différentes températures..... 41

# Sommaire

Remerciement .....	I
Dédicace .....	II
Résumé .....	IV
Liste des abréviations .....	IX
Liste des tableaux.....	X
Liste des figures .....	XI
Introduction générale .....	1
Références .....	4

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction.....	6
I.2.Pourquoi étudie-t-on la corrosion ? .....	6
I.2.Types de corrosion.....	7
I.2.1. Corrosion-Chimique : .....	7
I.2.2. Corrosion électrochimique : .....	7
I.2.3. Corrosion biochimique : .....	7
I.4.Les formes de la corrosion : .....	7
I.4.1. La corrosion uniforme :.....	7
I.4.2. La corrosion localisée : .....	8
I.4.2.a. La corrosion biologique .....	8
I.4.2.b. La corrosion caverneuse : .....	8
I.4.2.c. La corrosion par piqûres .....	9
I.4.2.d. Corrosion intergranulaire (inter-cristalline) :.....	9
I.4.2.e. La corrosion sous contrainte .....	11
I.4.2.f. L'érosion-corrosion .....	11
I.4.2.g. La corrosion galvanique.....	12
I.5. Les facteurs de corrosion .....	12
I.6. Les inhibiteurs de corrosion.....	12

<b>I.6.1. Définition .....</b>	<b>12</b>
<b>I.6.2. Critères d'efficacité .....</b>	<b>12</b>
<b>I.6.3. Classification des inhibiteurs .....</b>	<b>13</b>
<b>I.6.4. Types d'adsorption en corrosion.....</b>	<b>16</b>
<b>I.6.4.a. Physisorption (adsorption physique) .....</b>	<b>17</b>
<b>I.6.4.b. Chimisorption (adsorption chimique) .....</b>	<b>17</b>
<b>Référence.....</b>	<b>18</b>

## **Chapitre II**

### **Partie 1 : Technique d'étude et méthodes**

<b>II.1.1. Introduction .....</b>	<b>23</b>
<b>II.1.2. Dispositifs .....</b>	<b>23</b>
<b>II.1.3. Produits chimiques.....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.3.a. Solution inhibitrice.....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.3.b. Caractéristiques du cuivre.....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.4. Préparation du matériau et des solutions.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.5. Méthode de la perte de masse (gravimétrie) .....</b>	<b>26</b>
<b>Référence.....</b>	<b>27</b>

### **Partie 2 : Résultats et discussions**

<b>II.2.1. Introduction .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.2. Effet de la température et de la concentration.....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.3. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité d'inhibition.....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.4. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition .....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.5. Effet combiné de la concentration et de la température .....</b>	<b>31</b>
<b>II.2.6. Effet de la température et la concentration sur de la vitesse de corrosion .....</b>	<b>32</b>
<b>II.2.7. Effet du temps d'immersion sur l'inhibition.....</b>	<b>33</b>
<b>II.2.8. Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion .....</b>	<b>34</b>
<b>II.2.9. Effet du temps d'immersion sur la perte de masse spécifique .....</b>	<b>34</b>

<b>II.2.10. Etude des paramètres thermodynamiques d'activation de la corrosion du cuivre en milieu acide. ....</b>	<b>35</b>
<b>II.2.11. Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>40</b>
<b>II.2.12. Etude comparative .....</b>	<b>42</b>
<b>Référence.....</b>	<b>44</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>

# **Introduction générale**

Dans de nombreux secteurs industriels, les métaux jouent un rôle fondamental grâce à leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques, qui les rendent indispensables à une multitude d'applications. Cependant, ces matériaux, bien que robustes, sont souvent exposés à des environnements agressifs qui induisent des réactions chimiques et électrochimiques altérant leurs propriétés de surface. Ce phénomène, connu sous le nom de corrosion [1], représente un enjeu majeur pour la durabilité des matériaux et la sécurité des infrastructures. La corrosion représente un enjeu économique majeur, tant dans le domaine domestique qu'industriel, entraînant des pertes financières estimées à plusieurs milliards de dollars chaque année. Sans mesures de prévention et de protection adaptées, ces chiffres ne cesseraient d'augmenter, impactant la durabilité des infrastructures et des équipements métalliques. Face à ce défi, le développement de technologies de protection innovantes, efficaces et respectueuses de l'environnement devient une priorité. L'ingénieur, confronté à cette problématique, doit acquérir des compétences approfondies en électrochimie et en corrosion des métaux, maîtriser les méthodes expérimentales modernes et explorer les nouveaux matériaux afin d'optimiser les stratégies de prévention et de prolonger la durée de vie des structures industrielles [2]. L'application de stratégies de protection adaptées, telles que les revêtements protecteurs, les traitements anodiques et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, constitue une approche essentielle pour préserver la durabilité du cuivre et limiter les effets de la dégradation. En optimisant ces méthodes, il est possible de prolonger la durée de vie de ce matériau tout en réduisant considérablement les coûts liés à la maintenance et au remplacement des infrastructures métalliques. Cette démarche s'inscrit dans une logique de performance et de rentabilité, garantissant une meilleure résistance aux environnements corrosifs et une fiabilité accrue des équipements industriels [3-4].

Le cuivre est un métal essentiel dont les propriétés remarquables, notamment sa conductivité électrique et thermique élevée, sa résistance mécanique et sa malléabilité, lui confèrent une place incontournable dans divers secteurs industriels et technologiques. Il est largement employé dans la fabrication de câbles électriques, de circuits électroniques, de systèmes de tuyauterie et de dispositifs thermiques, contribuant ainsi au bon fonctionnement des infrastructures modernes et aux avancées technologiques. Toutefois, à l'instar de tous les métaux, le cuivre est vulnérable à la corrosion, un phénomène naturel susceptible d'altérer ses caractéristiques et de réduire sa durabilité, nécessitant ainsi l'élaboration de stratégies de protection adaptées pour garantir son efficacité à long terme [5-6].

Dans le cadre des recherches sur la corrosion, l'utilisation d'inhibiteurs organiques synthétiques constitue l'une des stratégies les plus répandues pour limiter la détérioration des matériaux métalliques [7]. Cependant, ces composés présentent des inconvénients significatifs, notamment leur toxicité, qui suscite des préoccupations environnementales et réglementaires. De ce fait, leur emploi fait l'objet de critiques et incite les scientifiques à explorer des alternatives plus sûres et durables, telles que les inhibiteurs écologiques ou biosourcés, afin de concilier efficacité anticorrosion et respect des normes environnementales [8].

La toxicité des inhibiteurs organiques synthétiques constitue une limite majeure à leur utilisation, ce qui a conduit à une réorientation des recherches vers des alternatives naturelles plus respectueuses de l'environnement. Parmi celles-ci, les molécules organiques issues des extraits végétaux se distinguent par leur potentiel inhibiteur de corrosion, suscitant un intérêt scientifique croissant. Ces produits naturels offrent une solution durable et économiquement avantageuse, favorisant leur adoption progressive en remplacement des inhibiteurs synthétiques, réputés nocifs et coûteux [9].

Notre travail porte sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un sirop à base d'extraits de plantes contre la corrosion du cuivre dans un milieu acide, en utilisant la méthode gravimétrique comme technique d'analyse. Ce manuscrit est structuré en deux chapitres. Le premier chapitre présente une revue bibliographique portant sur la corrosion des métaux ainsi que sur les inhibiteurs de corrosion. Le second chapitre se divise en deux parties : la première décrit le matériel utilisé, la préparation des solutions, le traitement des pièces en cuivre, ainsi que la méthode gravimétrique employée pour les essais de corrosion. La seconde partie expose les résultats obtenus et propose une discussion autour de l'efficacité du produit pharmaceutique en tant qu'inhibiteur de corrosion du cuivre. Enfin, le mémoire se termine par une conclusion qui met en évidence les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

## References

- [1] K. R. Trethewey, J. Chamberlain, *Corrosion for Students of Science and Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1995.
- [2] H. Bensabra, *Cours de corrosion et protection des métaux*, polycopié de cours, Université de Jijel, 2016, p. 2.
- [3] CEFRACOR, *Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion*, CEFRACOR, 2003, pp. 89–104. Disponible sur: <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.
- [4] S. Zehra, M. Mobin, R. Aslam, Corrosion prevention and protection methods, in: *Eco-Friendly Corrosion Inhibitors, Principles, Designing and Applications*, 2022, pp. 13–26.
- [5] N. Y. S. Diki, N. H. Coulibaly, O. Kambiré, A. Trokourey, Étude de l'inhibition de la corrosion par des extraits végétaux, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 9 (2021) 11–28.
- [6] M.M. Antonijevic, M. B. Petrovic, Corrosion inhibitors – A review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1–28.
- [7] T. Ibrahim, M. Abou-Zour, Corrosion inhibition of mild steel using fig leaves extract in hydrochloric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6442–6455.
- [8] B. E. A. Rani, B. B. J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview, *Int. J. Corros.* 2012 (2012) Article ID 380217.
- [9] Z. Z. Tasić, M. B. P. Mihajlović, A. T. Simonović, M. B. Radovanović, M. M. Antonijević, Ibuprofen as a corrosion inhibitor for copper in synthetic acid rain solution, *Sci. Rep.* 9 (2019) 14710.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**

## **I.1.Introduction**

Le mot "corrosion" vient du latin "corrodere", qui signifie "ronger" ou "détériorer progressivement". Dans son sens le plus courant, la corrosion désigne l'altération d'un matériau ou d'une pièce sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques avec son milieu environnant. [1,2]. Les conséquences économiques de la corrosion sont importantes pour de nombreuses industries, avec des milliards d'argent investis chaque année pour remplacer les pièces métalliques endommagées, couvrir les coûts de maintenance et compenser la perte de machines [3]. De plus, les dégâts causés par la corrosion peuvent provoquer des fuites de substances dangereuses, contaminant ainsi l'environnement et menaçant la santé publique. La situation peut s'aggraver lorsque certains produits chimiques réagissent avec l'air, provoquant des explosions qui entraînent des pertes humaines, des dommages matériels considérables et des coûts environnementaux, tant directs qu'indirects [4].

## **I.2.Pourquoi étudie-t-on la corrosion ?**

La corrosion est un phénomène naturel qui affecte considérablement diverses industries, entraînant la détérioration des matériaux métalliques en raison de leur interaction avec les facteurs environnementaux environnants (humidité, oxygène, substances chimiques, etc.). Parmi les pertes les plus importantes causées par la corrosion figurent les pertes économiques. Par conséquent, l'étude de ce phénomène est devenue essentielle pour comprendre les mécanismes de son apparition et les moyens de le limiter. La corrosion constitue environ 2,5 à 4,5 % du PIB mondial. Ce pourcentage se traduit par des milliards d'euros par an [5]. La corrosion représente un enjeu économique majeur, en raison des multiples coûts qu'elle engendre. On distingue d'abord les pertes directes, liées au remplacement fréquent de composants ou d'équipements détériorés, nécessitant des investissements récurrents pour garantir la continuité des opérations. À cela s'ajoutent les pertes indirectes, souvent plus difficiles à quantifier, mais tout aussi importantes, telles que les arrêts de production, les retards ou les baisses de rendement, qui affectent négativement la performance globale des industries. Les dépenses consacrées à la protection contre la corrosion constituent une autre charge significative, incluant l'achat de matériaux plus durables, l'utilisation de revêtements spécifiques, ou encore l'installation de systèmes de protection active comme la protection cathodique. Enfin, la prévention à long terme implique des coûts non négligeables, englobant la maintenance, les contrôles périodiques, ainsi que la prise en compte des risques de corrosion dès la phase de conception des infrastructures [6]

## I.3. Types de corrosion

### I.3.1. Corrosion-Chimique

La corrosion chimique correspond à une réaction hétérogène entre un métal et un électrolyte liquide ou gazeux. Lorsque l'électrolyte est un gaz, on parle de **corrosion sèche**, caractérisée par la formation d'un dépôt solide à la surface du métal, pouvant parfois limiter la poursuite de l'attaque. Ce type de corrosion est fréquemment rencontré dans les industries impliquant la production ou l'utilisation d'acides [7 ;8].

### I.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est un processus d'oxydoréduction se produisant entre un métal et un électrolyte, conduisant à la dégradation progressive du matériau. Ce mécanisme implique deux réactions complémentaires : l'oxydation anodique du métal et la réduction cathodique d'espèces présentes dans le milieu, comme les ions hydrogène ou l'oxygène dissous dans l'eau [9].

### I.3.3. Corrosion biochimique

La corrosion influencée par les micro-organismes, également appelée **biocorrosion** ou **corrosion microbienne** (MIC), désigne la dégradation des matériaux métalliques due à l'activité de certaines populations microbiennes [10]. Les surfaces métalliques offrent un terrain favorable à la prolifération de ces micro-organismes, qui y forment des biofilms adhérents [11]. Ces structures biologiques sont particulièrement tenaces et présentent une résistance élevée aux agents antimicrobiens conventionnels, ce qui rend leur élimination difficile dans la plupart des environnements [12].

## I.4. Les formes de la corrosion

### I.4.1. La corrosion uniforme

La corrosion uniforme, également désignée sous le nom de corrosion généralisée, représente la forme de dégradation métallique la plus courante [13]. Elle se manifeste par une attaque régulière et homogène de toute la surface exposée du métal, sans formation de zones localisées de corrosion. Ce phénomène entraîne une perte de matière superficielle, sans pénétration marquée en profondeur dans le matériau. Un exemple typique serait la rouille qui apparaît sur l'acier lorsqu'il est soumis à l'air. (Figure I.2)

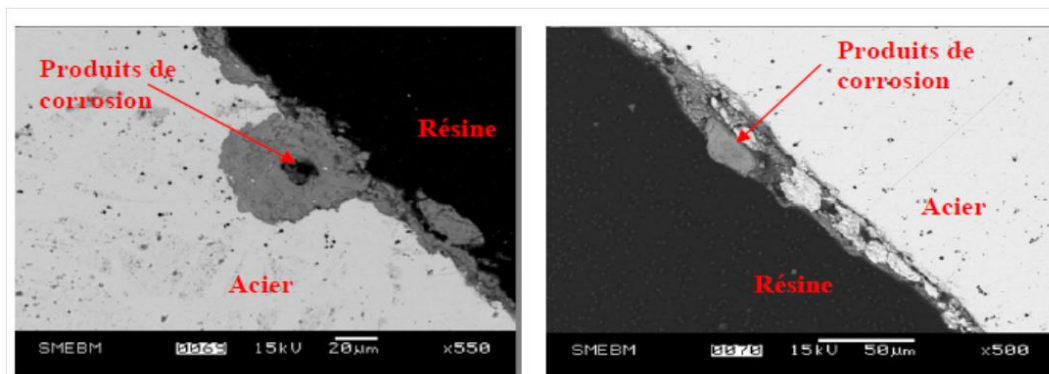


**Figure I.1:** Tuyaux métalliques corrodés (Dan Markham (Décembre 12, 2023))

## I.4.2. La corrosion localisée

### I.4.2.a. La corrosion biologique

La corrosion biologique est un processus dans lequel les matériaux métalliques se corrodent sous l'influence de l'activité microbienne.



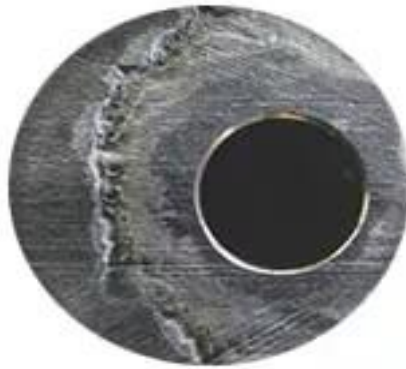
**Figure I.2 :** Sections polies de coupons d'acier montrant l'aspect de corrosion localisée en présence (A) ou en absence (B) de SRB (d'après [14]).

Ils forment des biofilms et modifient l'environnement chimique à la surface du métal, accélérant ainsi les réactions de corrosion électrochimique [14].

### I.4.2.b. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est un type de corrosion localisée qui se développe dans des zones étroites ou confinées, où des liquides stagnants favorisent un déséquilibre chimique, notamment par une faible concentration en oxygène. Ce phénomène accélère la dégradation des métaux, en particulier des aciers inoxydables et alliages d'aluminium, de cuivre et de nickel. Elle peut être maîtrisée par l'utilisation de matériaux résistants comme le titane, une

conception adaptée, des revêtements protecteurs et un entretien régulier, notamment dans les environnements marins ou industriels agressifs [15].



**Figure I.3 :** Corrosion caverneuse [16]

#### **I.4.2.c. La corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est une forme de dégradation très localisée qui provoque des attaques profondes sur de petites zones du métal, généralement à la suite de la rupture d'une couche passive protectrice.



**Figure I.4 :** Surfaces métalliques affectées par des piqûres

Ce phénomène est particulièrement observé pour les aciers inoxydables et est influencé par la précipitation de carbures de chrome, la présence d'inclusions non métalliques et l'action des ions halogénures [17–18\_19].

#### **I.4.2.d. Corrosion intergranulaire (inter-cristalline)**

La corrosion intergranulaire est une forme de dégradation localisée qui affecte principalement les joints de grains des métaux, en particulier les aciers inoxydables austénitiques. Ce phénomène est souvent lié à la précipitation de carbures de chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )

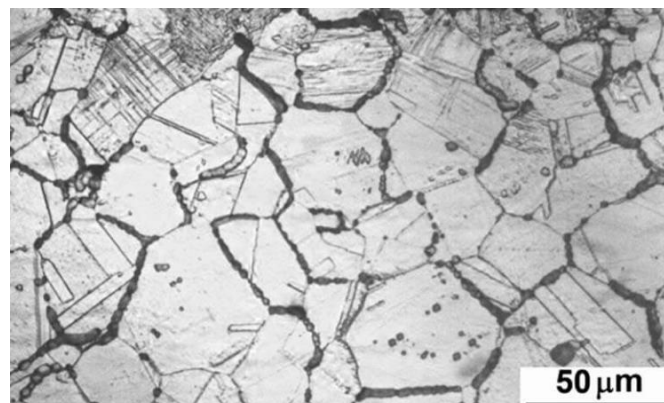
le long des joints de grains lors d'expositions à des températures élevées, comme lors de traitements thermiques ou de soudures. Cette précipitation entraîne un appauvrissement local en chrome, réduisant la résistance à la corrosion dans ces zones et rendant le matériau vulnérable à une attaque sélective [20].

La corrosion intergranulaire est particulièrement insidieuse, car elle peut progresser sans signes visibles à la surface du matériau, rendant sa détection difficile sans inspections spécialisées. Des méthodes d'essai normalisées, telles que les essais de Strauss et de Huey, sont utilisées pour évaluer la susceptibilité des aciers inoxydables à ce type de corrosion [21].

Pour prévenir la corrosion intergranulaire, plusieurs approches sont recommandées :

- Utiliser des aciers inoxydables à faible teneur en carbone (par exemple, 304L ou 316L) pour minimiser la formation de carbures de chrome [22].
- Employer des aciers stabilisés avec des éléments tels que le titane ou le niobium, qui forment des carbures plus stables, empêchant ainsi la précipitation de carbures de chrome [23].
- Appliquer des traitements thermiques appropriés, comme la trempe après solution, pour dissoudre les carbures précipités et restaurer une distribution homogène du chrome.

La corrosion intergranulaire est un enjeu majeur dans des secteurs tels que l'aéronautique, le nucléaire et l'industrie chimique, où l'intégrité des matériaux est cruciale. Une compréhension approfondie de ce phénomène et la mise en œuvre de mesures préventives adéquates sont essentielles pour garantir la durabilité et la sécurité des installations.



**Figure I.5 :** La corrosion intergranulaire de l'acier inoxydable

#### **I.4.2.e. La corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte (CSC), également désignée par corrosion sous tension, est un mécanisme de dégradation résultant de l'action conjointe de contraintes mécaniques (internes ou externes) et d'un environnement corrosif. Cette synergie peut provoquer l'apparition de fissures et leur propagation dans le matériau, même lorsque les niveaux de contrainte appliqués sont inférieurs à la limite d'élasticité du métal, ce qui n'entraînerait normalement pas de rupture en conditions purement mécaniques [24].

#### **I.4.2.f. L'érosion-corrosion**

L'érosion-corrosion est un phénomène de dégradation accélérée des matériaux, résultant de l'interaction synergique entre des processus mécaniques et chimiques. Elle survient lorsque des fluides en mouvement rapide, souvent chargés de particules solides, érodent la surface d'un métal tout en favorisant des réactions électrochimiques corrosives. Cette double action compromet la formation ou la stabilité des couches protectrices naturelles, exposant ainsi le matériau à une usure accrue. Ce type de corrosion est particulièrement préoccupant dans les systèmes de tuyauterie, les turbines et les échangeurs thermiques, où des vitesses de circulation élevées et des conditions chimiques agressives sont courantes. Des facteurs tels que la turbulence du flux, la température, le pH du fluide et la présence d'oxygène influencent significativement la vitesse d'érosion-corrosion. Pour atténuer ses effets, des stratégies telles que l'optimisation de la conception des équipements, le choix de matériaux résistants et l'application de revêtements protecteurs sont essentielles. Une compréhension approfondie de ce mécanisme est cruciale pour assurer la durabilité et la sécurité des installations industrielles [25].



**Figure I.6 :** Installation industrielle endommagée par l'érosion-corrosion

#### **I.4.2.g. La corrosion galvanique**

La corrosion galvanique désigne une forme de dégradation qui se manifeste lorsqu'on met en contact direct deux métaux de nature différente dans un environnement électrolytique, tel qu'une solution aqueuse conductrice. Ce couplage électrochimique engendre un courant entre les deux matériaux, entraînant l'oxydation préférentielle de l'anode, tandis que la cathode reste relativement intacte. La hiérarchie des métaux dans la série galvanique permet de prédire quel métal sera le plus vulnérable [26].



**Figure I.7:** La corrosion galvanique

### **I.5. Les facteurs de corrosion**

La corrosion est influencée par quatre groupes de facteurs :

Le milieu (pH, O<sub>2</sub>, température...), le métal (composition, traitement...), les conditions d'usage (contraintes, protection...) et les aspects biologiques/temporels (biofilms, vieillissement...). Ces interactions multidimensionnelles nécessitent une approche intégrée pour une prévention efficace [27].

### **I.6. Les inhibiteurs de corrosion**

#### **1.6.1. Définition**

Selon l'Association **Nationale de l'Ingénierie de la Corrosion** (ANIC), un inhibiteur de corrosion correspond à un composé chimique qui, introduit à faible concentration dans un milieu agressif, permet de diminuer voire d'empêcher l'altération des métaux exposés à ce milieu [28].

#### **1.6.2. Critères d'efficacité**

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion doit répondre à plusieurs exigences fondamentales [29] : Il doit avant tout réduire significativement la vitesse de corrosion du

métal, tout en préservant les propriétés physico-chimiques de l'environnement et du matériau concerné. Sa stabilité thermique est également essentielle : il doit rester actif à haute température et ne pas se dégrader ou interagir négativement avec d'autres substances présentes dans le milieu. Un bon inhibiteur doit aussi présenter une solubilité adéquate afin de garantir une répartition homogène dans la solution corrosive. Son efficacité doit être maintenue même à faibles concentrations, ce qui en fait une solution économiquement favorable. Enfin, il est impératif qu'il respecte les normes de sécurité, notamment en matière de non-toxicité, afin de limiter les impacts sur la santé humaine et sur l'environnement.

### 1.6.3. Classification des inhibiteurs

#### a. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques jouent un rôle crucial en tant qu'agents anticorrosion. Leur efficacité est principalement influencée par leur structure chimique, leur concentration et les caractéristiques de la couche protectrice qu'ils créent sur les surfaces métalliques. L'action de ces composés repose essentiellement sur leur capacité à s'adsorber à la surface du matériau. La plupart de ces inhibiteurs contiennent des éléments comme l'azote, le soufre ou l'oxygène dans leur composition moléculaire. Les groupes fonctionnels qui interviennent généralement dans leur interaction avec le métal incluent les amines ( $\text{NH}_2$ ), les mercaptans ( $-\text{SH}$ ), les hydroxyles ( $-\text{OH}$ ) et les carboxyles ( $-\text{COOH}$ ).

Ce qui rend ces inhibiteurs particulièrement intéressants, c'est leur grande efficacité, même à des concentrations relativement faibles. De plus, leur effet inhibiteur a tendance à s'intensifier avec l'augmentation du poids moléculaire de l'inhibiteur [29].

**a.1. Les inhibiteurs de corrosion verts :** sont des composés écologiques utilisés pour réduire ou prévenir la corrosion des métaux. Ils se divisent principalement en deux grandes catégories : les inhibiteurs naturels et les inhibiteurs pharmaceutiques.

**a.1.1. Inhibiteurs naturels :** Ils sont extraits de sources biologiques renouvelables telles que les plantes, huiles essentielles ou biopolymères. Riches en alcaloïdes, flavonoïdes, tanins et autres composés poly phénoliques, ces substances naturelles s'adsorbent sur la surface métallique pour y former une barrière protectrice. Des exemples courants incluent neem, feuilles d'eucalyptus et extrait de henné, qui ont démontré une efficacité notable en milieu acide [30]

**a.1.2. Inhibiteurs pharmaceutiques :** Les médicaments périmés ou non utilisés tels que les antibiotiques, antihistaminiques ou anti-inflammatoires, peuvent également servir d'inhibiteurs de corrosion, notamment en milieu acide. Ces composés contiennent souvent des hétéroatomes comme N, O ou S, favorisant une forte adsorption sur les surfaces métalliques. Ils offrent un double avantage : une efficacité prouvée et une valorisation des déchets pharmaceutiques [31].

Voici un tableau (Tableau 1) comparatif des inhibiteurs de corrosion verts, regroupés entre inhibiteurs naturels et inhibiteurs pharmaceutiques, avec leurs avantages et limites.

Ces inhibiteurs sont de plus en plus explorés comme alternatives écologiques aux inhibiteurs synthétiques traditionnels dans la protection contre la corrosion des métaux, notamment en milieux acides (comme HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Tableau 0.1 :** Comparaison des inhibiteurs verts de corrosion

Catégorie	Origine	Avantages	Limites	Exemples	Réfs
<b>Inhibiteurs naturels</b>	Plantes, extraits végétaux, huiles essentielles	- Biodégradables - Non toxiques - Peu coûteux - Disponibles localement	- Variabilité de composition selon la plante et l'extraction - Stabilité thermique parfois limitée	Amla, Myrobolan chébule	Ref [32]
<b>Inhibiteurs pharmaceutiques</b>	Médicaments non utilisés ou périmés	- Haute efficacité même à faible concentration - Valorisation des déchets - Présence d'hétéroatomes favorables à l'adsorption	- Risques environnementaux si mal gérés - Coût potentiellement élevé si non récupérés	Amifoxacin Sulfamethoxazole Sulfadiazine	Ref [33;34;35]

## **b. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les composés minéraux sont généralement employés dans des environnements proches de la neutralité ou en milieu alcalin, leur utilisation en milieu acide étant plus rare [36]. Les inhibiteurs inorganiques de corrosion jouent un rôle essentiel dans la préservation des surfaces métalliques au sein de diverses industries. Leur sélection dépend principalement du type de métal, des conditions environnementales et des exigences spécifiques de l'application. L'emploi d'inhibiteurs inorganiques de corrosion permet d'allonger la durée de vie des équipements, de diminuer les coûts liés à la maintenance et d'améliorer leur efficacité globale. Parmi les inhibiteurs couramment employés, on retrouve les phosphates, les silicates,

les molybdates et les borates, particulièrement utilisés dans les systèmes de refroidissement à base d'eau. Dans le secteur pétrolier et gazier, des composés comme le carbonate de calcium, le phosphate de zinc et le sulfure de fer sont fréquemment privilégiés [37,38].

### c. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques participent à la création d'une couche barrière passive sur la surface du métal, ce qui altère les réactions électrochimiques en neutralisant les sites anodiques responsables de l'oxydation du métal. Cependant, leur utilisation requiert une attention particulière. Si le film protecteur est endommagé, que ce soit par une rayure, une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer cette couche, la zone exposée peut subir une corrosion localisée sous forme de piqûres profondes. Ces inhibiteurs réduisent la densité de courant anodique partiel et provoquent un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives [29].

### d. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des substances chimiques utilisées pour réduire la vitesse de corrosion des métaux en agissant spécifiquement sur les réactions se produisant aux sites cathodiques. Ils fonctionnent principalement selon deux mécanismes :

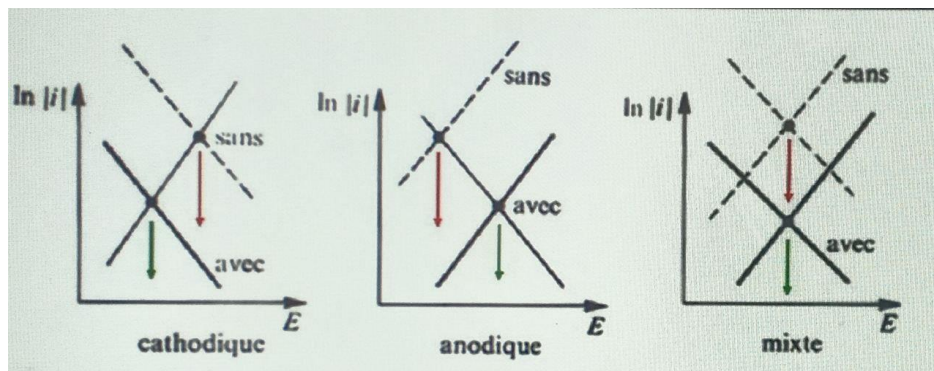
1. **Formation de précipités protecteurs** : Certains inhibiteurs, tels que les ions zinc ( $Zn^{2+}$ ), les polyphosphates et les phosphonates en présence de calcium ( $Ca^{2+}$ ), réagissent pour former des composés insolubles qui se déposent sur les zones cathodiques du métal. Ces dépôts créent une barrière physique qui limite l'accès des agents corrosifs, tels que l'oxygène, aux surfaces métalliques, ralentissant ainsi la réaction de réduction de l'oxygène.[39]
2. **Réduction de la réaction cathodique** : D'autres inhibiteurs agissent en diminuant la vitesse de la réaction cathodique elle-même, par exemple en augmentant la surtension nécessaire pour la réduction de l'oxygène ou des protons, ce qui rend la réaction moins favorable thermodynamiquement. Cela peut être réalisé par l'ajout de composés qui interfèrent avec les étapes électrochimiques de la réaction cathodique.

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en combinaison avec des inhibiteurs anodiques pour offrir une protection plus complète contre la corrosion, en agissant sur les deux moitiés de la

cellule électrochimique. Cette approche mixte permet de réduire le dosage nécessaire de chaque type d'inhibiteur et de minimiser les risques associés à une inhibition partielle. [40]

### e. Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs ont pour effet de réduire la vitesse des deux réactions partielles sans provoquer de modifications significatives du potentiel de corrosion [41]. Comme illustré schématiquement dans la figure 1.1, les courbes de polarisation montrent clairement l'influence des trois types d'inhibiteurs dans un système où la cinétique des réactions partielles obéit à l'équation de Butler-Vollmer. Cette représentation aide à comprendre les mécanismes de ralentissement des réactions électrochimiques par ces inhibiteurs.



**Figure I.8 :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

### f. Inhibiteurs d'adsorption

Ces inhibiteurs agissent en se fixant sur la surface métallique par adsorption moléculaire, formant une barrière protectrice qui bloque les sites actifs. Cette action limite les réactions électrochimiques à l'origine de la corrosion. Les composés organiques, tels que les amines ou les hétérocycles contenant des éléments comme l'azote, l'oxygène ou le soufre, sont fréquemment utilisés [42].

### g. Inhibiteurs passivants

Ces inhibiteurs encouragent la formation d'un film passif sur la surface du métal, généralement constitué d'oxydes, qui agit comme une barrière contre les agents corrosifs. Ils sont particulièrement efficaces en présence de milieux oxydants et conviennent aux métaux comme le fer et l'acier. Les inhibiteurs passivant incluent les composés à base de chromates ou de nitrates [43].

#### 1.6.4. Types d'adsorption en corrosion

L'adsorption désigne le processus par lequel des molécules (appelées adsorbats) se fixent à la surface d'un solide (appelé adsorbant), comme un métal. Dans le contexte des inhibiteurs de corrosion, ce phénomène est essentiel, car il permet aux inhibiteurs de former un film protecteur sur la surface métallique. On distingue principalement deux types d'adsorption, selon la nature des interactions impliquées entre la molécule inhibitrice et la surface du métal [44].

1. **Physisorption (adsorption physique)** : Ce type d'adsorption repose sur des forces de Van der Waals (forces faibles et non spécifiques). Elle est généralement réversible et se produit à basse température. Aucune liaison chimique forte n'est formée entre l'inhibiteur et la surface métallique. La physisorption est plus probable lorsque l'énergie d'activation de l'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol, ce qui indique une interaction superficielle. Elle permet souvent une couverture rapide de la surface, mais offre une protection moins durable.
2. **Chimisorption (adsorption chimique)** : Contrairement à la physisorption, la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques (liaisons covalentes ou ioniques) entre les atomes de l'inhibiteur et ceux du métal. Ce processus est généralement irréversible, nécessite une énergie d'activation plus élevée (souvent supérieure à 80 kJ/mol), et conduit à une fixation plus stable et résistante de l'inhibiteur. La chimisorption offre généralement une meilleure protection à long terme contre la corrosion.

## References

- [1] K. Zoulikha, M. Lahouari, Corrosion et protection des métaux, photocopié de cours, Université USTOMB, année universitaire 2022-2023.
- [3] G. Koch, Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, In: El-Sherik, Elsevier Ltd, Dublin (2017) 3–30.
- [4] R. Yang, Z. Wang, J. Jiang, S. Shen, P. Sun, Y. Lu, Cause analysis and prevention measures of fire and explosion caused by sulfur corrosion, *Eng. Fail. Anal.*, 108 (2020) 104342.
- [5] F. Moulinier, E. Géraud, Combien coûte la corrosion ? CEOCOR Conference, Vienne (2009).
- [6] <https://www.easy-inox.com/news/le-coût-de-la-corrosion-impact-économique-et-stratégies-de-mitigation> (consulté en 2025).
- [7] K. Rouibah, Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle, mémoire de magistère, Université USTHB, Alger, année universitaire 2003.
- [8] R. Perin, J. P. Charff, Chimie industrielle, 2<sup>e</sup> édition, 240 p., année 1999.
- [9] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2<sup>e</sup> édition, Prentice Hall, année 1996.
- [10] D. Xu, Y. Li, T. Gu, Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria, *Bioelectrochemistry*, vol. 110, pp. 52–58, année 2016.
- [11] T. Liengen, Understanding biocorrosion: fundamentals and applications, Elsevier, Boston, année 2014.
- [12] J. W. Costerton, P. Stewart, E. Greenberg, Bacterial biofilms : a common cause of persistent infections, *Microbes, Immunity and Disease*, vol. 284, pp. 1318–1322, année 1999.
- [13] J. W. Gooch, J. K. Daher, Fundamentals of Corrosion, Springer, New York, NY, année 2007.
- [14] [https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/paper\\_12\\_1893\\_228.pdf](https://www.uobabylon.edu.iq/eprints/paper_12_1893_228.pdf) (consulté en 2025).
- [15] M. F. Libert, O. Bildstein, La biocorrosion : nouvelles approches, *L'Actualité chimique*, n° 400–401, année 2015.
- [16] P. A. Schweitzer, Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods, CRC Press, Boca Raton, année 2010.

- [17] L. Lin, C. Chao, D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, p. 1194, année 1981.
- [18] F. Dabosi, G. Beranger, B. Bardoux, *Corrosion localisée*, Les Éditions de Physique, année 1994.
- [19] L. Mousset, *L'expertise métallurgique appliquée aux contrôles thermiques EDF*, photocopié de cours, Édition Kirk, année 1990.
- [20] <https://fr.mfgrobots.com/material/composite/1002031258.html> (consulté en 2025).
- [21] <https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/corrosion-intergranulaire/> (consulté en 2025).
- [22] <https://casting-china.org/fr/intergranular-corrosion/>
- [23] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/corrosion-des-materiaux-metalliques/acier-inoxydable>
- [24] R. N. Parkins, *Stress Corrosion Cracking*, article scientifique, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 21, n° 5, 1990, pp. 1091–1106. doi:10.1007/BF0267384.
- [25] R. Padmalatha, M. Lavanya, *Erosion-Corrosion of Materials in Industrial Equipment: A Review*, article scientifique, *ChemElectroChem*, vol. 10, 2023, e202300152 (2 of 13).
- [26] P. H. Hack, *Galvanic corrosion*, ASTM International (1988).
- [27] P. Orlowski, *Les facteurs de la corrosion*, extrait de : *Protection contre la corrosion de l'acier en milieu acide par les extraits de feuilles d'olivier* (1973).
- [28] N. E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms", *Mat. Prot.* 4 (1965) 79.
- [29] A. Khadraoui, *Extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier*, Thèse de doctorat, Université Blida 1, décembre 2014.
- [30] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review*, article scientifique, *Materials Letters*, vol. 62, n° 1, 2008, pp. 113–116.
- [31] M. Shahid, *Corrosion protection with eco-friendly inhibitors*, article scientifique, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, 2011, 043001 (6 pages).
- [32] M.J. Sanghvi, S.K. Shukla, A.N. Mishra, M.R. Padh, G.N. Mehta, *5th National Congress on Corrosion Control*, New Delhi, 1995, p. 46.

- [33] J. I. Bhat, V. D. P. Alva, Meclizine hydrochloride as a potential non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium, article scientifique, Archives of Applied Science Research, vol. 3, 2011, pp. 343–356.
- [34] A. I. Hartstein, K. E. Patrick, S. R. Jones, M. J. Miller, R. E. Bryant, Comparison of pharmacological and antimicrobial properties of cefadroxil and cephalexin, article scientifique, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, vol. 12, 1977, pp. 93–97.
- [35] R. E. Buck, K. E. Price, Cefadroxil, a new broad-spectrum cephalosporin, article scientifique, Infection, vol. 8, 1980, pp. S532–S537.
- [36] E.E.Fouad el-Sherbini, “Perchlorate pitting corrosion of tin in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solutions and effect of some inorganic inhibitors” Corros. Sci. 48 (2006) 1093-1105.
- [37] M. Rezaeivala, M. Bozorg, N. Rafiee, K. Sayin, B. Tuzun, Corrosion inhibition of Carbon Steel using a new morpholine-based ligand during acid pickling: Experimental and theoretical studies, Inorganic Chemistry Communications, vol. 148, année 2023.
- [38] F. Kang, Q. Lv, J. Liu, Y. Meng, Z. Wang, X. Ren, S. Hu, Organic–inorganic calcium lignosulfonate compounds for soil acidity amelioration, Environmental Science and Pollution Research, vol. 29, pp. 74118–74132, année 2022.
- [39] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion> (consulté en 2025).
- [40] [https://www.suezwaterhandbook.fr/search?search\\_text=inhibiteurs+cathodiques](https://www.suezwaterhandbook.fr/search?search_text=inhibiteurs+cathodiques) (consulté en 2025).
- [41] J. Benrd, A. Michel, J. Philibert, J. Talbort, Métallurgie générale, Masson, année 1969.
- [42] F. Bentiss et al., Corrosion inhibition of steel in HCl solution by organic compounds: Mechanism of adsorption and corrosion inhibition, Applied Surface Science, année 2001.
- [43] D. D. Macdonald, Passivity – the key to our metals-based civilization, Pure and Applied Chemistry, année 1999.
- [44] <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/physisorption> (consulté en 2025).

# CHAPITRE II

# **Partie 1 :**

# **Technique d'étude et méthodes**

### II.1.1. Introduction

Cette section du chapitre 2 décrit en détail la démarche expérimentale adoptée pour analyser le comportement du cuivre face à la corrosion en milieu acide. Pour mener à bien cette étude, la technique gravimétrique (basée sur la mesure de la perte de masse du métal exposé) a été privilégiée en raison de sa simplicité et de sa fiabilité. Afin d'assurer le bon déroulement des expériences, l'ensemble du matériel requis ainsi que les réactifs nécessaires ont été soigneusement préparés et mis à disposition avant chaque manipulation.

### II.1.2 Dispositifs

Dans le cadre de l'étude de la corrosion du cuivre en milieu acide, plusieurs dispositifs et instruments ont été mobilisés afin d'assurer la rigueur et la précision des mesures expérimentales.

Un **bain-marie de type Nuvebath** a été utilisé pour contrôler et maintenir la température de l'électrolyte à une valeur constante durant toute la durée d'immersion des échantillons. La stabilité thermique est en effet un facteur essentiel, car la température influence fortement la cinétique de la corrosion.

Des **flacons en verre** ont servi de récipients pour les solutions corrosives et les essais gravimétriques. Leur utilisation permet de garantir un environnement stable, et chimiquement neutre pour les réactions en cours.

Le **piéd à coulisse** a été utilisé pour mesurer avec précision les dimensions des pièces de cuivre avant et après chaque expérience, ce qui permet de déterminer la surface exacte exposée à la corrosion, essentielle pour le calcul des paramètres tels que le taux de corrosion.

Les **papiers abrasifs de différentes granulométries (400, 600, 800, 1000)** ont servi à la préparation de la surface des échantillons métalliques. Ce polissage progressif élimine les impuretés, oxydes ou couches préexistantes, assurant ainsi une surface propre et homogène, favorable à des résultats reproductibles.

Un **séchoir** a été utilisé pour le séchage rapide des échantillons après chaque étape de rinçage, en particulier après l'immersion dans l'électrolyte. Cela permet d'éviter toute altération ou oxydation supplémentaire de la surface avant pesée.

La **balance de précision** est un élément central de la méthode gravimétrique. Elle permet de mesurer très précisément la masse initiale et finale des échantillons avec une sensibilité de l'ordre du 0.1 milligramme, ce qui est crucial pour évaluer la perte de masse due à la corrosion.

### II.1.3 Produits chimiques

L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est un acide minéral très fort, largement employé dans les domaines industriels et en laboratoire. Il se distingue par sa forte acidité et ses propriétés oxydantes marquées à haute concentration. Dans le cadre de cette étude, l'acide utilisé est de qualité analytique, présentant une pureté de 98 %, et fourni par la société Sigma-Aldrich. Le sirop testé provient de l'entreprise pharmaceutique **Magpharme** tandis que l'eau distillée a servi à la préparation des différentes solutions expérimentales.

#### II.1.3.a Solution inhibitrice

La solution liquide employée dans cette étude est un mélange issu d'extraits de plantes médicinales. Ce produit est généralement utilisé pour traiter les troubles de l'appétit chez les enfants. En raison des propriétés thérapeutiques des plantes qui le composent, il contribue à améliorer l'appétit et à soulager les troubles digestifs.

#### II.1.3.b Caractéristiques du cuivre

Le cuivre est un métal très répandu et apprécié en raison de ses nombreuses qualités. On le retrouve dans la nature sous forme de différents minerais, notamment la chalcoppyrite et la malachite [1]. Sur le plan cristallographique, le cuivre adopte une structure cubique à faces centrées (CFC), où chaque atome est entouré de douze autres. Cette configuration dense et symétrique favorise des propriétés physiques telles qu'une grande ductilité et une excellente malléabilité, rendant le cuivre particulièrement adapté à de nombreuses applications industrielles (Figure 1).

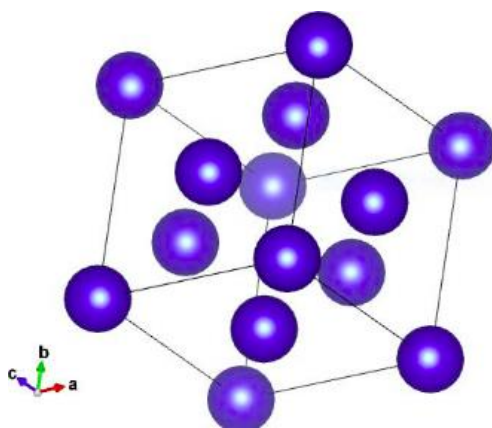


Figure 2.1.1 : Modèle cristallin du cuivre [2]

Le cuivre, identifié par le symbole Cu et portant le numéro atomique 29, fait partie des métaux de transition. Il possède un rayon atomique de 128 picomètres et une configuration électronique de type [Ar] 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>. Cette répartition électronique lui confère d'excellentes propriétés de conductivité, tant électrique que thermique [3].

Les propriétés cristallographiques du cuivre sont illustrées dans les deux tableaux suivants [4]:

**Tableau 1.1** : Les paramètres de la maille cristalline

a	3.58 Å
b	3.58 Å
c	3.58 Å
$\alpha$	90.00 °
$\beta$	90.00 °
$\gamma$	90.00 °
Volume	45.78 Å <sup>3</sup>

**Tableau 1.2** : Les paramètres de symétrie

Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m
Groupe ponctuel	m $\bar{3}$ m
Nombre d'atomes	4
Densité	9.22 g·cm <sup>-3</sup>

### II.1.4 Préparation du matériau et des solutions

Pour réaliser les mesures gravimétriques, des échantillons de cuivre ont été usinés sous forme de plaques rectangulaires d'environ 24 × 22 × 0.9 mm. La préparation de ces pièces métalliques s'est déroulée selon un protocole publié dans une thèse de doctorat [5] : elles ont d'abord été polies à l'aide de papiers abrasifs de granulométries croissantes (du grade 400 au 1000), afin d'assurer une surface homogène. Les échantillons ont ensuite été soigneusement rincés à l'eau distillée, dégraissés à l'acétone, puis séchés au moyen d'un séchoir électrique avant leur immersion dans les solutions corrosives pour les essais de perte de masse.

Le milieu corrosif utilisé est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,5 mol/L, obtenue par dilution d'acide sulfurique concentré avec de l'eau distillée. Les solutions contenant l'inhibiteur ont été préparées selon des concentrations volumiques comprises entre 0,1 % et 0,4 % v/v.

### II.1.5 Méthode de la perte de masse (gravimétrie)

La méthode gravimétrique est largement employée dans l'analyse de la corrosion des métaux. Elle consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon métallique après son exposition, durant un temps déterminé, à un milieu corrosif. Cette technique présente l'avantage d'être simple à réaliser, peu coûteuse et ne requiert pas d'instruments sophistiqués. Toutefois, elle ne permet pas d'obtenir d'informations détaillées sur les mécanismes électrochimiques de corrosion.

Le principe repose sur la comparaison de la masse du métal avant et après immersion dans la solution agressive. La perte de masse ( $\Delta m$ ) ainsi obtenue permet de calculer la vitesse de corrosion. Cette méthode est couramment utilisée pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et peut être appliquée à une grande variété de métaux et d'environnements corrosifs. La vitesse de corrosion  $W$  est déterminée selon la formule suivante [6,7] :

$$W = \frac{\Delta m}{t \times s} \quad (1)$$

Dans cette dernière relation,  $\Delta m$  représente la perte de masse de l'échantillon (en grammes),  $t$  correspond à la durée d'exposition (en heures), et  $s$  désigne la surface de l'échantillon exposée (en  $\text{cm}^2$ ). Pour évaluer l'efficacité des composés inhibiteurs, on compare la vitesse de corrosion mesurée en l'absence de l'inhibiteur ( $W_0$ ) à celle obtenue en sa présence ( $W$ ). L'efficacité de l'inhibition  $E$  (%), ainsi que le taux de couverture de la surface métallique, peuvent être calculés à l'aide des équations (2) et (3), respectivement.

$$E(\%) = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (3)$$

## Références

- [1] H. K. Ahlem, Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par un produit pharmaceutique, mémoire de master, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, année universitaire 2023–2024.
- [2] <https://geophysics.earth.northwestern.edu/NUGeopaths/MConnell/subpages/copper.html> (consulté en 2025).
- [3] <https://fr.periodic-table.io/element-29> (consulté en 2025).
- [4] [https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-30#how\\_to\\_cite](https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-30#how_to_cite) (consulté en 2025).
- [5] B. Abbas, Étude de l'inhibition de la corrosion par des poly(vinylpyrrolidone) dans un milieu corrosif, thèse de doctorat en sciences, soutenue le 16 mai 2021.
- [6] T. Attar, A. Benchadli, B. Messaoudi, N. Benhadria, E. Choukchou-Braham, Experimental and Theoretical Studies of Eosin Y Dye as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Perchloric Acid Solution, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 15, pp. 454–464, année 2020.
- [7] A. Benchadli, T. Attar, E. Choukchou-Braham, Corrosion Inhibition of Carbon Steel (XC 38) in Hydrochloric Acid by Potassium Iodide, *JARST*, vol. 5, pp. 834–844, année 2018.

# **Partie 2 :**

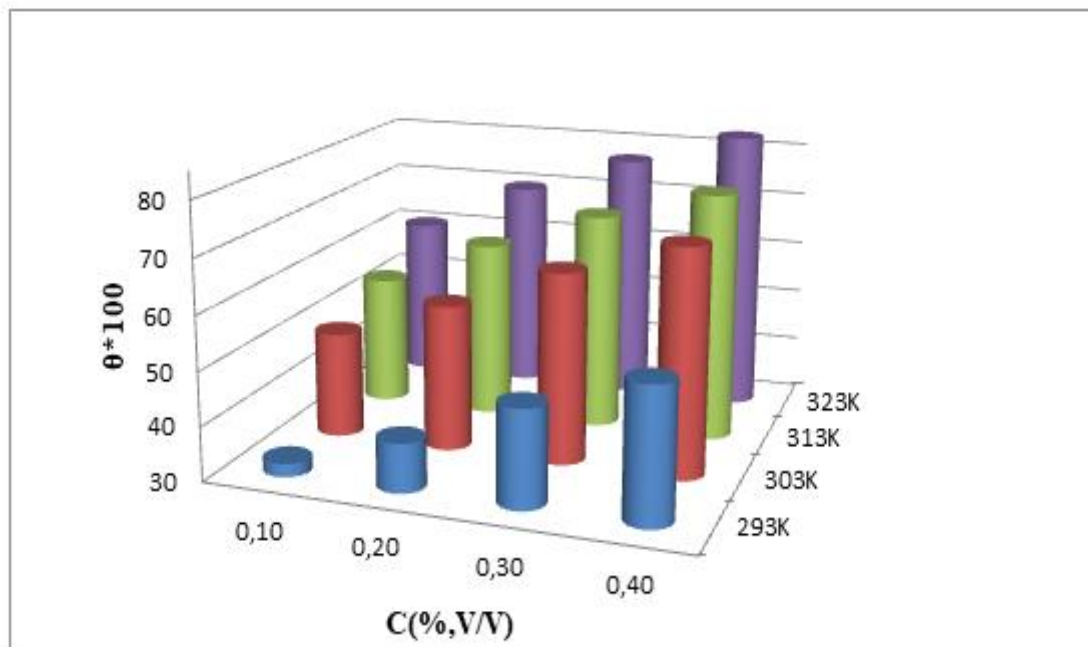
# **Résultats et discussions**

## II.2.1 Introduction

Cette étude a porté sur l'évaluation de l'effet d'un sirop formulé à partir d'extraits végétaux sur la corrosion du cuivre dans une solution d'acide sulfurique de concentration  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Les expériences ont été réalisées par gravimétrie, une méthode basée sur la mesure de la perte de masse du métal en présence ou en absence d'inhibiteur. L'influence de plusieurs paramètres a été examinée, notamment la température (de 293 à 323 K), la concentration de l'inhibiteur (comprise entre 0,1 et 0,4 % v/v) ainsi que la durée d'immersion. Le mode d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre a également été analysé. Par ailleurs, les paramètres thermodynamiques associés aux phénomènes d'adsorption de l'inhibiteur et de dissolution du cuivre ont été déterminés.

## II.2.2 Effet de la température et de la concentration

La figure 1 présente un diagramme en barres 3D illustrant l'efficacité d'inhibition (%) d'un produit pharmaceutique à base d'extraits de plantes en fonction de différentes températures (K) et concentrations (% v/v). Afin de mieux interpréter les tendances observées, il convient d'examiner séparément l'influence de la concentration de l'inhibiteur et celle de la température.



**Figure 2.2.1 :** Dépendance de l'efficacité de l'inhibiteur à la concentration et la température après 1h d'immersion

### II.2.3 Effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité d'inhibition

La figure montre que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur à toutes les températures. Les données indiquent que :

- À une concentration de 0,10 %, l'efficacité d'inhibition est la plus faible à toutes les températures.
- En augmentant la concentration à 0,20 %, 0,30 % et 0,40 %, l'efficacité d'inhibition s'améliore considérablement.
- La plus grande efficacité d'inhibition est observée à 0,40 %, ce qui indique que davantage de molécules d'inhibiteur s'adsorbent sur la surface du cuivre, bloquant ainsi les sites actifs de corrosion.

Lorsqu'un inhibiteur est ajouté au milieu corrosif, il s'adsorbe sur la surface du cuivre, formant une barrière protectrice qui empêche le métal de réagir avec l'environnement acide.

- À faible concentration (0,10 %), seule une fraction limitée de la surface métallique est couverte, permettant à la corrosion de se poursuivre.
- À des concentrations plus élevées (0,40 %), un plus grand nombre de molécules d'inhibiteur sont présentes, couvrant une plus grande surface et réduisant significativement le taux de corrosion.

### II.2.4 Effet de la température sur l'efficacité d'inhibition

L'analyse de l'effet de la température révèle les tendances suivantes :

- À basse température (293 K), l'efficacité d'inhibition est plus faible pour toutes les concentrations.
- En augmentant la température à 303 K et 313 K, l'efficacité d'inhibition s'améliore pour toutes les concentrations.
- À 323 K, l'efficacité d'inhibition reste élevée, en particulier pour les concentrations plus élevées (0,30 % et 0,40 %).

En général, le taux de corrosion augmente avec la température en raison de l'accélération des réactions chimiques.

Cependant, dans ce cas, l'efficacité d'inhibition reste élevée, voire s'améliore à des températures plus élevées, ce qui suggère que les molécules d'inhibiteur sont fortement adsorbées sur la surface du cuivre.

### II.2.5 Effet combiné de la concentration et de la température

En analysant ces deux facteurs ensemble, nous pouvons conclure que :

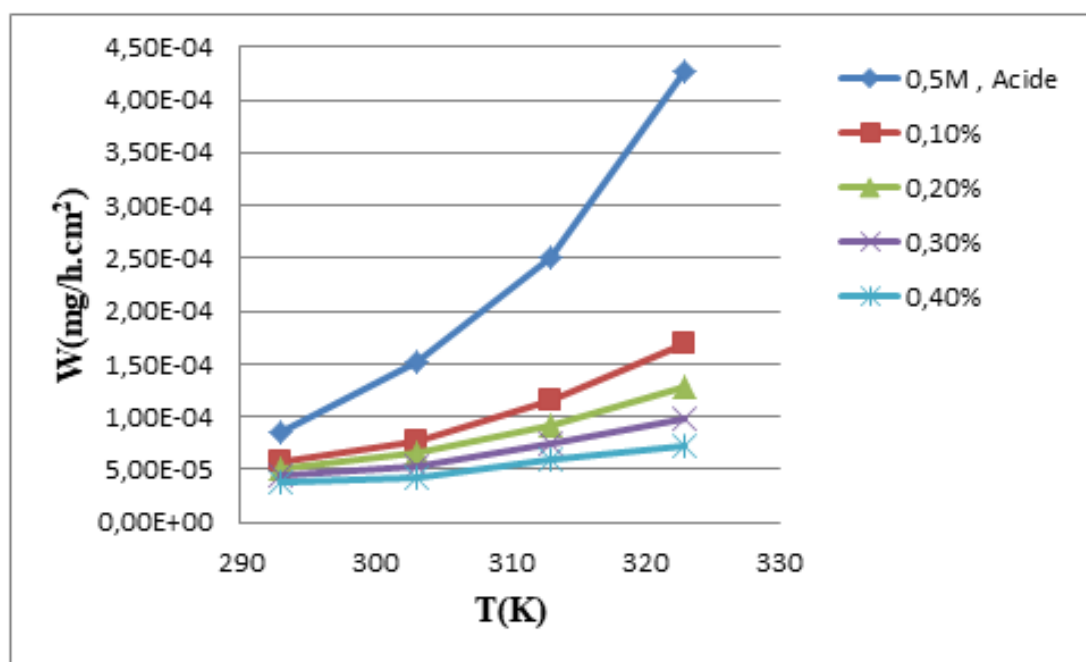
- À basse température (293 K), l'efficacité d'inhibition est modérée mais augmente avec la concentration.
- À température moyenne (303–313 K), l'efficacité d'inhibition s'améliore considérablement, en particulier à des concentrations élevées.
- À température élevée (323 K), l'efficacité d'inhibition reste importante, ce qui suggère fortement que l'inhibiteur forme un film protecteur stable sur la surface du cuivre, même sous contrainte thermique.
- Les concentrations élevées (0,30 % et 0,40 %) offrent une excellente inhibition même à haute température, indiquant une adsorption efficace et la formation d'une barrière protectrice.

Les réactions de corrosion sont influencées par des principes thermodynamiques fondamentaux. Lorsque la température augmente, les constantes d'équilibre des réactions chimiques impliquées dans la corrosion peuvent évoluer, favorisant ainsi la transformation du métal en produits de corrosion. Cette dynamique intensifie la dégradation du métal par dissolution. Les inhibiteurs de corrosion interviennent en se fixant à la surface métallique, créant une barrière protectrice qui limite les interactions corrosives. À des températures élevées, la mobilité accrue des molécules d'inhibiteur facilite leur adsorption sur la surface du métal, renforçant ainsi leur efficacité protectrice. Toutefois, certains inhibiteurs peuvent se dégrader thermiquement ou réagir chimiquement à haute température, ce qui peut réduire, voire annuler, leur effet inhibiteur.

Dans cette étude, la température agit comme un facteur synergique dans la relation entre la concentration de l'inhibiteur et l'efficacité de la protection. Autrement dit, l'influence positive de l'inhibiteur sur la réduction de la corrosion devient plus marquée à mesure que la température augmente. Ainsi, même si une concentration élevée d'inhibiteur est déjà favorable à l'efficacité anticorrosion, son effet protecteur se révèle encore plus significatif à haute température, indiquant que la température amplifie le rôle de la concentration dans le mécanisme d'inhibition [1].

## II.2.6 Effet de la température et la concentration sur de la vitesse de corrosion

La figure 2 illustre la vitesse de corrosion du cuivre dans un milieu acide à 0,5 M, à la fois sans et avec différentes concentrations en inhibiteur (0,10 %, 0,20 %, 0,30 %, 0,40 %) sur une plage de température allant de 293 à 323 K. Dans tous les cas, la vitesse de corrosion augmente avec la température, conformément au comportement d'Arrhenius, où des températures plus élevées accélèrent les réactions électrochimiques telles que l'évolution de l'hydrogène et la dissolution du cuivre.



**Figure.2.2.2 :** Effet de la température et la concentration sur de la vitesse de corrosion après 1h d'immersion en solution inhibitrice

Toutefois, les systèmes contenant l'inhibiteur présentent systématiquement des vitesses de corrosion inférieures à celle du témoin (acide seul), ce qui démontre l'effet protecteur de l'inhibiteur. Les concentrations plus élevées offrent une meilleure protection, la concentration de 0,40 % montrant les vitesses de corrosion les plus faibles, ce qui indique une couverture de surface plus efficace et un blocage accru des sites actifs de corrosion.

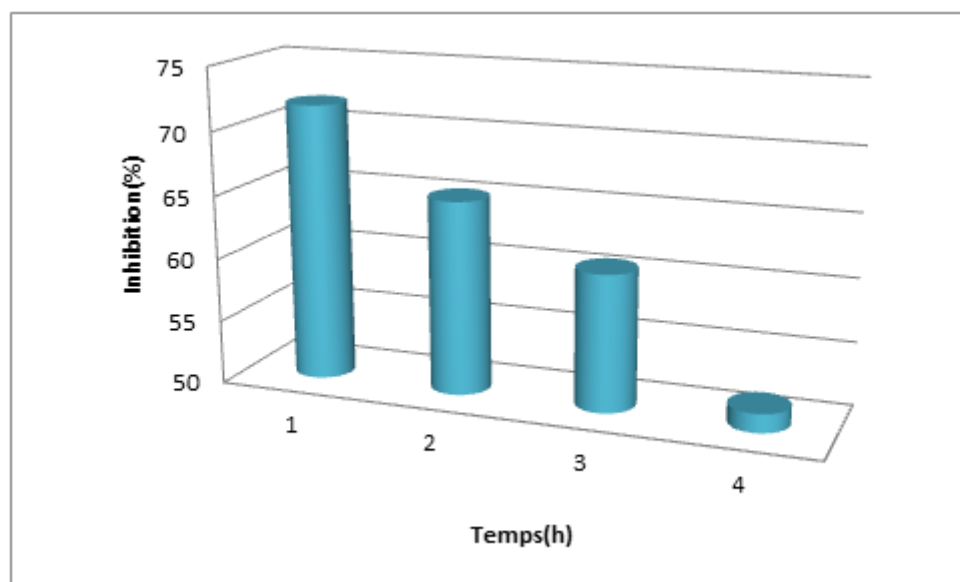
Pour des applications pratiques, la concentration de 0,40 % est optimale, notamment dans des milieux acides à température modérée. Cependant, son efficacité diminue à des

températures très élevées, où l'énergie thermique prédomine. Des études supplémentaires dans des conditions dynamiques pourraient affiner son applicabilité réelle.

Par ailleurs, les résultats mettent en évidence l'importance d'ajuster avec précision la concentration en inhibiteur afin d'obtenir une protection anticorrosion optimale. Une augmentation de la concentration entraîne une amélioration notable de l'efficacité de l'inhibition, se traduisant par une diminution des vitesses de corrosion. Cela démontre qu'un dosage rigoureux est indispensable, notamment dans les procédés industriels, pour garantir une protection maximale des matériaux. Sur le plan du mécanisme d'action, l'inhibiteur se fixe à la surface du métal et y forme une couche barrière. L'efficacité de cette adsorption est influencée à la fois par la concentration en inhibiteur et par la température ambiante. En effet, à des températures élevées, l'augmentation de l'agitation thermique peut favoriser la désorption, en affaiblissant les interactions entre les molécules inhibitrices et le substrat métallique [2].

### II.2.7 Effet du temps d'immersion sur l'inhibition

La Figure 3 montre l'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 303 K. On observe une diminution progressive de l'efficacité d'inhibition, passant d'environ 72 % après 1 heure à près de 50 % après 4 heures



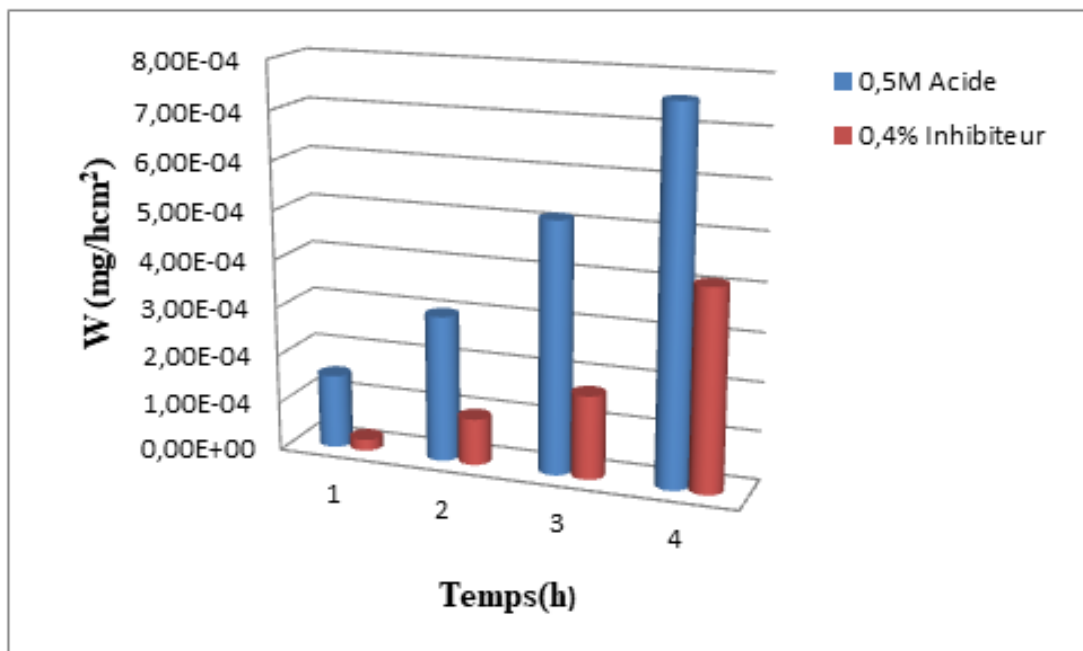
**Figure2.2.3** : Effet du temps d'immersion sur l'inhibition à 303K (1% d'inhibiteur)

Cette baisse indique que la performance de l'inhibiteur diminue avec le temps, probablement en raison de la désorption partielle des molécules inhibitrices de la surface du métal ou de la dégradation de la couche protectrice formée initialement [3].

Ce comportement suggère que l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal est de nature physique (physisorption), donc moins stable et moins durable dans le temps.

### II.2.8 Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

La Figure 4 illustre l'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion du cuivre à 303 K, en comparant deux milieux : une solution acide seule (0,5 M  $H_2SO_4$ ) et une solution contenant 0,4 % d'inhibiteur.



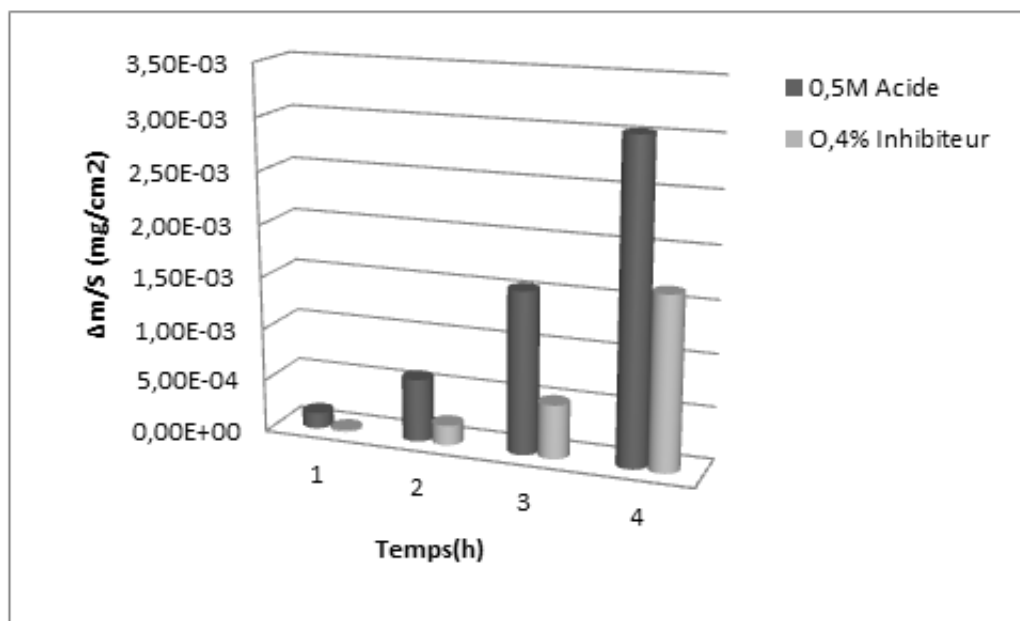
**Figure 2.2.4 :** Effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion à 303K

On observe que la vitesse de corrosion ( $W$ ) augmente avec le temps dans les deux cas, mais de manière plus marquée en absence d'inhibiteur. En présence de l'inhibiteur, la vitesse de corrosion reste significativement plus faible, ce qui confirme son efficacité dans la réduction du processus corrosif. Toutefois, une légère augmentation de la vitesse de corrosion est notée même avec l'inhibiteur, probablement due à la dégradation progressive de la couche protectrice. Cela montre que l'inhibiteur prolonge la protection mais n'arrête pas complètement la corrosion, surtout après une immersion prolongée.

### II.2.9 Effet du temps d'immersion sur la perte de masse spécifique

La Figure 5 illustre l'évolution du rapport  $\Delta m/S$  (perte de masse par unité de surface) du cuivre en fonction du temps d'immersion à 303 K, comparant deux milieux : un milieu acide ( $H_2SO_4$  0,5 M) et le même milieu contenant 0,4 % d'inhibiteur.

On observe une augmentation progressive de  $\Delta m/S$  avec le temps d'immersion dans les deux cas, ce qui est attendu, car une exposition prolongée favorise la dissolution du cuivre. Toutefois, cette augmentation est nettement plus marquée en absence d'inhibiteur, traduisant une corrosion plus rapide et plus intense.



**Figure2.2.5** : Effet du temps d'immersion sur le rapport  $\Delta m/S$  à 303K

En présence de l'inhibiteur, les valeurs de  $\Delta m/S$  sont significativement plus faibles, ce qui démontre l'efficacité de celui-ci à réduire la vitesse de corrosion. L'inhibiteur forme probablement une couche protectrice sur la surface du métal, limitant l'attaque acide.

Ainsi, cette figure met en évidence le rôle protecteur de l'inhibiteur et confirme que le temps d'immersion est un facteur critique dans l'évaluation de la stabilité et de l'efficacité des systèmes inhibiteurs.

## II.2.10 Etude des paramètres thermodynamiques d'activation de la corrosion du cuivre en milieu acide

La relation d'Arrhenius permet de modéliser la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. Elle repose sur l'hypothèse que le logarithme de la vitesse de

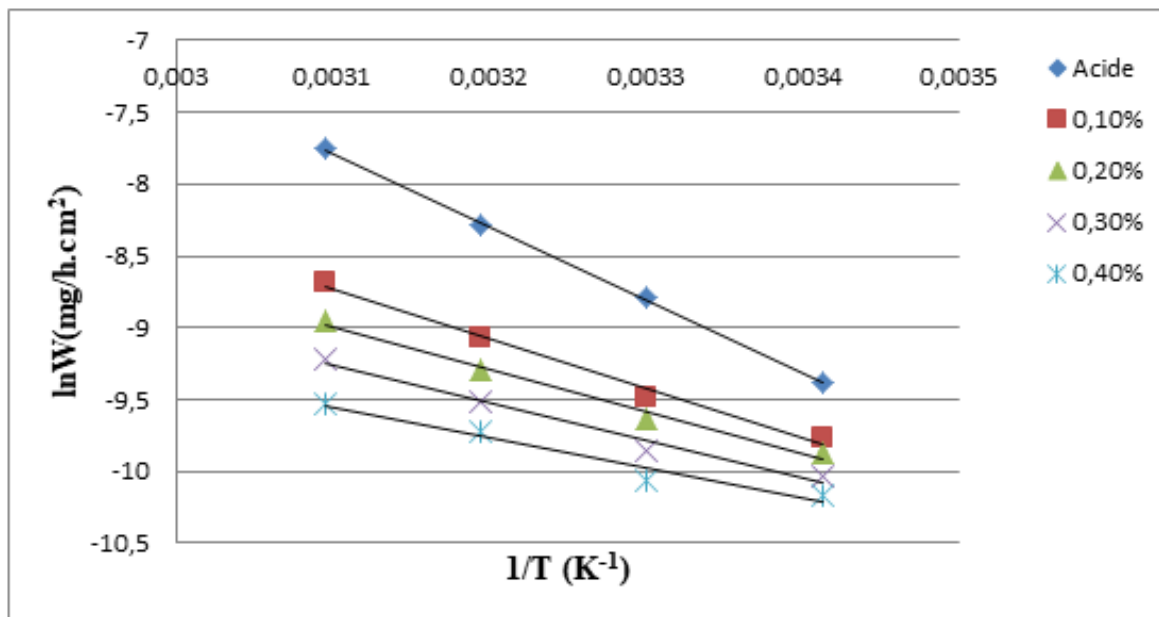
corrosion varie linéairement avec l'inverse de la température absolue ( $1/T$ ). Cette relation est généralement représentée par l'équation suivante [4]:

$$\ln W = - Ea/RT + A \quad (1)$$

Où

$W$  est la vitesse de corrosion,  $A$  est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, ( $E_a$ ) est l'énergie d'activation apparente,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue (K).

La Figure 6 représente les courbes d'Arrhenius de la dissolution du cuivre dans un milieu acide, en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (0,10 %, 0,20 %, 0,30 %, 0,40 %), à travers le tracé de  $\ln W$  (logarithme népérien de la vitesse de corrosion) en fonction de  $1/T$  ( $K^{-1}$ ). La pente de la droite permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ).



**Figure 2.2.6 :** Courbes d'Arrhenius de la dissolution du cuivre à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur en milieu acide

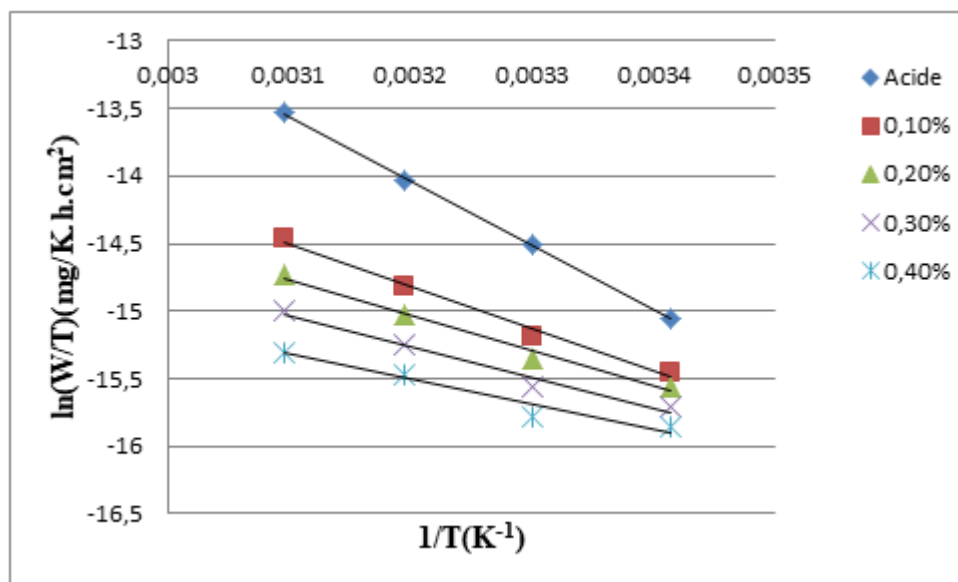
Toutes les courbes présentent une variation linéaire décroissante, ce qui indique que la corrosion du cuivre suit une loi de type Arrhenius, typique des processus thermiquement activés.

Plus la température augmente (c'est-à-dire que  $1/T$  diminue), plus la vitesse de corrosion augmente, traduisant une accélération des réactions électrochimiques.

La courbe correspondant à l'acide seul se situe au-dessus de toutes les autres, ce qui montre une vitesse de corrosion plus élevée en **absence d'inhibiteur**. À l'inverse, les courbes en présence d'inhibiteur sont situées plus bas, et plus la concentration de l'inhibiteur augmente, plus la courbe est éloignée de celle de l'acide, indiquant une réduction significative de la corrosion.

Ces résultats démontrent clairement que l'inhibiteur réduit efficacement la corrosion du cuivre, et que cette efficacité croît avec la concentration. Par ailleurs, les pentes de ces courbes permettent d'estimer les énergies d'activation ( $E_a$ ) associées à la corrosion, confirmant que l'inhibiteur agit en ralentissant le processus corrosif.

La figure présentée ci-dessus illustre la variation de  $\ln(W/T)$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) en absence (milieu acide) et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur (0,10 %, 0,20 %, 0,30 %, 0,40 %) (Figure 7). Cette représentation graphique correspond à l'équation de l'Eyring, dérivée de la théorie de l'état de transition appliquée aux processus de corrosion.



**Figure 2.2.7** : Variation de  $\ln(W/T)$  en fonction de  $1/T$  en absence et en présence de l'inhibiteur

Les courbes obtenues sont linéaires, ce qui confirme que le processus de corrosion suit bien un mécanisme activé thermiquement. Cela permet de valider l'utilisation de l'équation d'Eyring [5]:

$$\ln(W/T) = -\Delta H/RT + \Delta S_a/R + \ln(R/Nh) \quad (2)$$

A partir de cette équation on peut déterminer les valeurs de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et de l'entropie d'activation ( $\Delta S$ ), ainsi que l'énergie libre ( $\Delta G$ ) qui peut être calculée par la relation (3).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S_a \quad (3)$$

Où

$h$  est la constante de Planck,

$N$  est le nombre d'Avogadro,

$R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température du système.

Le tableau 1 donne les valeurs de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $E_a$  et  $\Delta G$

**Tableau 2.1** : Les paramètres d'activation du cuivre avec et sans inhibiteur

T	R <sup>2</sup>	<u>E<sub>a</sub></u> (KJ/mol)	R <sup>2</sup>	$\Delta H$ (KJ/mol)	<u>- <math>\Delta S</math></u> (J/mol.K)	$\Delta G$ KJ/mol
Acide	0,99	42	0,99	40	180	97
0,1%	0,98	28	0,98	26	230	99,1
0,2%	0,98	24	0,97	22	250	99,2
0,3%	0,99	21	0,99	19	260	100,2
0,4%	0,99	17	0,98	15	270	100,7

- L'énergie d'activation ( $E_a$ ) représente l'énergie minimale nécessaire pour initier la réaction de corrosion.

Une énergie d'activation plus élevée en présence d'inhibiteur, comparée à celle observée dans la solution acide seule, indique que la barrière énergétique nécessaire à la dissolution du cuivre est accrue. Cela suggère une adsorption efficace des molécules inhibitrices à la surface métallique, ralentissant ainsi le processus de corrosion. Ce comportement est typiquement associé à un mécanisme d'adsorption physique ou chimique, dans lequel les molécules forment une couche protectrice sans créer de liaisons chimiques fortes [6].

Cependant, certains travaux ont montré que, dans certains cas, l'énergie d'activation peut diminuer en présence d'inhibiteur [7].

Une telle diminution est généralement interprétée comme un signe d'adsorption chimique, où des liaisons plus fortes se forment entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, l'efficacité de

l'inhibition peut croître avec la température, car l'adsorption chimique est favorisée à haute température.

Ainsi, dans un milieu acide, l'interaction entre les inhibiteurs et la surface du cuivre peut impliquer à la fois une adsorption physique et chimique et surtout dans notre cas l'efficacité inhibitrice croissante avec la température pourrait alors résulter d'une meilleure couverture de la surface métallique et d'une stabilisation du film protecteur formé.

Une valeur plus faible de  $E_a$  en présence d'un inhibiteur peut indiquer un changement dans le mécanisme de corrosion, souvent dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, formant ainsi une barrière protectrice qui ralentit le transfert de masse et l'accès de l'acide à la surface métallique. Les valeurs d'énergie d'activation ( $E_a$ ) observées pour toutes les concentrations de l'inhibiteur varient entre 17 et 28 kJ/mol. Ces faibles valeurs indiquent que le processus d'inhibition suit un mécanisme d'adsorption physique (physisorption). En effet, selon la littérature, lorsque l' $E_a$  est inférieure à 80 kJ/mol, le phénomène est généralement attribué à une adsorption physique, caractérisée par des interactions faibles de type Van der Waals entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique.

Ce type d'adsorption se distingue de la chimisorption (adsorption chimique), qui implique la formation de liaisons chimiques plus fortes et nécessite des énergies d'activation supérieures, souvent supérieures à 80 kJ/mol. Par conséquent, les valeurs obtenues ici confirment que l'inhibiteur se fixe sur la surface du cuivre de manière réversible, sans altération chimique du substrat, ce qui est typique d'un mécanisme de physisorption [8].

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues permettent de mieux comprendre le mécanisme gouvernant le processus de corrosion. Selon la littérature, lorsque l'énergie d'activation ( $E_a$ ) est inférieure à 42 kJ·mol<sup>-1</sup>, le processus est généralement contrôlé par la diffusion. En revanche, des valeurs supérieures sont typiquement associées à des mécanismes dominés par des réactions chimiques [9].

Dans le cadre de notre étude, les énergies d'activation calculées, tant en l'absence qu'en présence de l'inhibiteur naturel, se situent en dessous de ce seuil. Ces résultats suggèrent que la corrosion du cuivre dans le milieu acide étudié est essentiellement un processus contrôlé par la diffusion. Ce constat indique que le transfert de masse – c'est-à-dire le mouvement des espèces corrosives depuis la solution vers la surface métallique – joue un rôle prédominant dans la cinétique du phénomène.

En outre, cette tendance est cohérente avec un mécanisme d'adsorption de type physiosorption, où les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique sont principalement de nature physique (forces de Van der Waals) plutôt que chimiques (liaisons covalentes ou ioniques), ce qui est typique dans les processus à basse énergie d'activation [10].

- Une enthalpie positive indique que la réaction de corrosion est endothermique, c'est-à-dire qu'elle absorbe de la chaleur. Cela suggère que l'augmentation de la température favorise le processus de corrosion. Des études ont confirmé que la dissolution du cuivre en présence d'inhibiteurs est un processus endothermique, nécessitant une absorption d'énergie pour se produire [11].

- Une entropie négative signifie une diminution du désordre lors de la formation de l'état de transition. Cela peut être attribué à l'adsorption ordonnée des molécules d'inhibiteur sur la surface du cuivre, réduisant ainsi le degré de liberté du système. Cette observation est cohérente avec des études montrant que l'adsorption d'inhibiteurs organiques sur le cuivre entraîne une organisation accrue à l'interface métal-solution [11].

- Une valeur positive de  $\Delta G$  indique que le processus de corrosion est non spontané dans les conditions expérimentales. Cela reflète l'efficacité de l'inhibiteur à ralentir la corrosion, en augmentant l'énergie libre nécessaire au processus. Des recherches ont montré que l'adsorption d'inhibiteurs sur le cuivre peut rendre le processus de corrosion thermodynamiquement défavorable [12].

### **II.2.11 Isotherme d'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, ions ou molécules présents dans un milieu (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. Ce processus joue un rôle crucial dans de nombreux domaines industriels et scientifiques, notamment dans le traitement des eaux, la catalyse, et la protection contre la corrosion. En chimie de la corrosion, l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface métallique permet la formation d'une couche protectrice qui réduit l'interaction du métal avec l'environnement corrosif. Ce processus peut être physique (physiosorption) ou chimique (chimisorption), en fonction des forces d'interaction impliquées. L'étude de l'adsorption à travers des modèles isothermes permet de mieux comprendre les mécanismes de protection et d'optimiser l'utilisation des inhibiteurs.

L'isotherme de Langmuir est un modèle classique utilisé pour décrire l'adsorption de molécules à la surface d'un solide. Il repose sur l'hypothèse que l'adsorption se produit en une seule couche (monocouche), que tous les sites d'adsorption sont identiques et que chaque site peut accueillir au maximum une molécule d'adsorbat. De plus, il est supposé qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

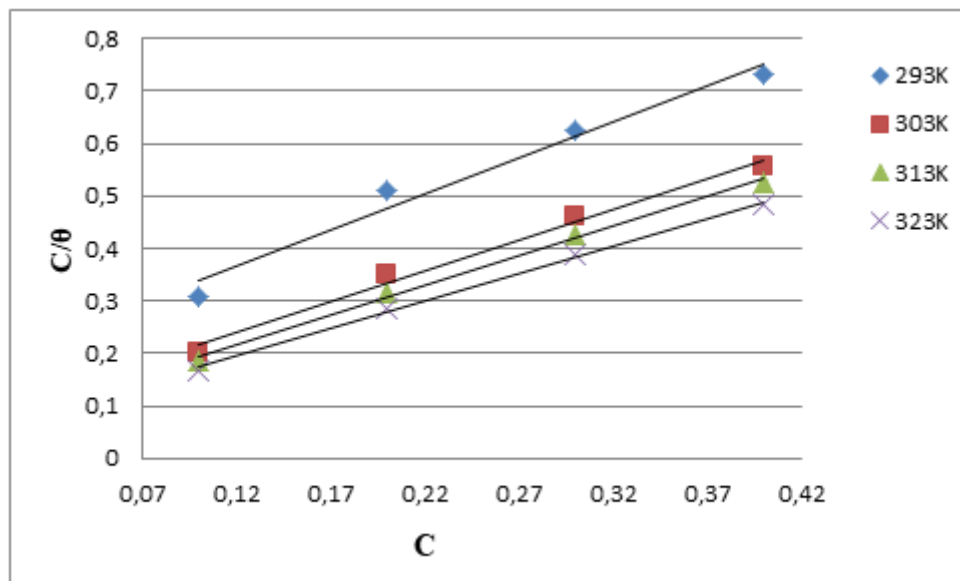
L'équation de Langmuir s'exprime généralement sous la forme [13]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C$$

Où :

- C'est la concentration de l'inhibiteur,
- $\theta$  est la fraction de la surface recouverte,
- $K_{\text{ads}}$  est la constante d'adsorption.

Une représentation graphique de  $C/\theta$  en fonction de  $C$  donne une droite, dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer  $K_{\text{ads}}$  (Figure .8 et Tableau.2). Une bonne conformité au modèle de Langmuir indique que l'adsorption suit un mécanisme d'interaction simple et homogène entre l'inhibiteur et la surface métallique.



**Figure2.2.8** : L'isotherme de Langmuir à différentes températures

**Tableau 2.2** : Les paramètres d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre

T	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub>	ΔH <sub>ads</sub> (kJ/mol)	ΔS <sub>ads</sub> (J/mol K)	ΔG <sub>ads</sub> (KJ/mol)
293	0,98	5,6	21,5	0,121	-14
303	0,99	6,9		0,120	-15
313	0,99	9,8		0,121	-16
323	0,99	12,4		0,121	-17,5

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, indiquant un mécanisme d'adsorption en monocouche. Les constantes d'équilibre d'adsorption présentent des valeurs positives qui augmentent avec la température, ce qui confirme la faisabilité de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre. Ce résultat corrobore la tendance observée d'une efficacité d'inhibition plus élevée induite par la hausse de la température, probablement due à des forces d'interaction renforcées. L'enthalpie d'adsorption positive confirme un processus endothermique [14], signifiant que l'adsorption est favorisée à des températures plus élevées, ce qui soutient un mécanisme de chimisorption. De plus, la variation d'entropie est positive indiquant une augmentation relative du désordre à l'interface, probablement en raison du déplacement des molécules d'eau par les molécules d'inhibiteur sur la surface du cuivre. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs confirment la spontanéité du processus d'adsorption, suggérant une physisorption à basse température et une transition possible vers une chimisorption à température plus élevée. Ces résultats montrent que l'inhibiteur forme une couche protectrice forte et stable, empêchant la dissolution du cuivre en milieu acide. L'augmentation de la constante d'adsorption et les paramètres thermodynamiques confirment que l'efficacité de l'inhibiteur s'améliore avec la température.

### II.2.12 Etude comparative

Une étude comparative de l'efficacité inhibitrice de divers extraits végétaux utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans des milieux acides a été réalisée, et les résultats sont rassemblés dans le tableau 3. Les performances varient selon le type de métal, le milieu corrosif et l'origine végétale de l'inhibiteur.

**Tableau 2.3** : Efficacité d'inhibition de différents extraits végétaux en milieux acides pour divers métaux

Inhibitor	Midium	EI(%)	Ref
Thé du Mexique	HCl, Acier doux (AD)	84	15
armoïse du Moyen Atlas	Acier au carbone (AC), HCl	92	16
Origan commun	AC, HCl	85.64	17
Huile d'eucalyptus	AD ,HCl	84,6	18
Huile naturelle de persil	X80 AC, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.68	19
<b>Armoïse blanche</b>	Acier, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74	20
Pin noir	AC, HCl	96	21
Rue fétide	AD ,HCl	94.8	22
our product	Cuivre, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83	Ce travail

Parmi les extraits testés dans l'acide chlorhydrique (HCl), l'extrait du Pin noir appliqué à l'acier au carbone affiche la meilleure efficacité avec 96 %, suivi de près par l'huile naturelle de persil utilisée pour protéger l'acier X80 dans l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), avec 95,68 %. L'extrait de Rue fétide montre également une forte capacité protectrice sur l'acier doux dans le HCl, atteignant 94,8 %.

D'autres extraits tels que l'Armoïse du moyen atlas, Origan commun et l'huile d'Eucalyptus présentent également de bonnes performances inhibitrices dans HCl, avec des efficacités respectives de 92 %, 85,64 % et 84,6 %. Concernant le thé du Mexique, il présente une efficacité inhibitrice de 84 % sur l'acier doux.

En ce qui concerne le milieu sulfurique, l'extrait de l'**Armoïse blanche** appliqué à l'acier offre une efficacité modérée de 74 %. Notre produit, un sirop à base d'extraits de plantes, appliqué au cuivre dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, affiche une efficacité inhibitrice de 83 %, ce qui est compétitif par rapport à certains extraits naturels testés sur d'autres métaux

## Références

- [1] A. F. S. Abdul Rahiman, S. Sethumanickam, "Corrosion inhibition, adsorption and thermodynamic properties of poly(vinyl alcohol-cysteine) in molar HCl", *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 3358–3366.
- [2] K. M. Emran, "Effects of concentration and temperature on the corrosion properties of the Fe–Ni–Mn alloy in HCl solutions", *Research on Chemical Intermediates*, 41 (2015) 3583–3596.
- [3] A. A. Al-Amiery, L. M. Shaker, A. H. Kadhum, M. S. Takriff, "Exploration of furan derivative for application as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution: Effect of immersion time and temperature on efficiency", *Materials Today: Proceedings*, 42 (2021) 2968–2973.
- [4] M. A. Quraishi, S. Khan, "Thiodiazoles – A potential class of heterocyclic inhibitors for prevention of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution", *Indian Journal of Chemical Technology*, 12 (2005) 576–581.
- [5] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system", *Corrosion Science*, 47 (2005) 2915–2931.
- [6] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, "Corrosion inhibition of steel by benzimidazole derivatives", *Corrosion Science*, 45 (2003) 33–58.
- [7] S. Martinez, I. Stern, "Inhibition of stainless steel corrosion by nicotinic acid: Quantum chemical study", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 973–978.
- [8] O. O. Ogunleye, A. O. Arinkoola, S. O. Alagbe, O. O. Agbede, A. E. Omodele, A. F. Morakinyo, Y. A. Osho, "Synthesis of green corrosion inhibitor for mild steel in acidic environment", *Indian Chemical Engineer*, (2019) 1–15.
- [9] K. G. Scheckel, D. L. Sparks, "Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces", *Soil Science Society of America Journal*, 65 (2001) 685–694.
- [10] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, "Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl", *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4089–4098.

- [11] A. Ali, S. Falih, N. Yousif, R. Rezgar, I. Kamal, "Modeling and optimization of structural steel corrosion inhibition using barley grass extract as green inhibitor", *American Journal of Environmental Engineering*, 7(4) (2017) 73–81.
- [12] T. Attar, A. Benchadli, B. Messaoudi, N. Benhadria, E. Choukchou-Braham, "Experimental and theoretical studies of eosin Y dye as corrosion inhibitors for carbon steel in perchloric acid solution", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 15 (2020) 454–464.
- [13] J. Zhang, L. Zhang, G. Tao, "A novel and high-efficiency inhibitor of 5-(4-methoxyphenyl)-3H-1,2-dithiole-3-thione for copper corrosion inhibition in sulfuric acid at different temperatures", *Journal of Molecular Liquids*, 272 (2018) 369–379.
- [14] E. A. Noor, "Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves", *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 1465–1475.
- [15] W. Daoudi, A. El Aatiaoui, N. Falil, M. Azzouzi, A. Berisha, L. O. Olasunkanmi, O. Dagdag, E. E. Ebenso, M. Koudad, A. Aouinti, M. Loutou, A. Oussaid, "Essential oil of *Dysphania ambrosioides* as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution", *Journal of Molecular Liquids*, 363 (2022).
- [16] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, "Artemisia mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29 (2015) 146–155.
- [17] R. Ihamdane, M. Tiskar, B. Outemsaa, L. Zelmat, O. Dagdag, A. Berisha, E. Berdimurodov, E. E. Ebenso, A. Chaouch, "Essential oil of *Origanum vulgare* as a green corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium", *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(6) (2023) 7685–7701.
- [18] A. F. Gualdron, E. N. Becerra, D. Y. Peña, J. C. Gutiérrez, H. Q. Becerra, "Inhibitory effect of *Eucalyptus* and *Lippia alba* essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid", *Journal of Materials and Environmental Science*, 1(1) (2013) 143–158.
- [19] M. Abdallah, K. A. Soliman, B. A. Al Jahdaly, J. H. Al-Fahemi, H. Hawsawi, H. M. Altass, M. S. Motawea, S. S. Al-Juaid, "Natural parsley oil as a green and safe inhibitor for corrosion of X80 carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution: A chemical,

- electrochemical, DFT and MC simulation approach", *RSC Advances*, 12(5) (2022) 2959–2971.
- [20] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, L. Majidi, "Application of essential oil of *Artemisia herba-alba* as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *Surface Review and Letters*, 16(1) (2009) 49–54.
- [21] A. Simović, B. Grgur, J. Novaković, P. Janačković, J. Bajat, "Black Pine (*Pinus nigra*) essential oil as a green corrosion inhibitor for carbon steel", *Metals*, 13(3) (2023).
- [22] M. Manssouri, A. Chraka, I. Raissouni, A. Wahby, N. El Aouad, "Anti-corrosion performance of *Ruta graveolens* essential oil as a green inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Evaluations of electrochemical, DFT and Monte Carlo", *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 16(6) (2024) 507–536.

# Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un sirop pharmaceutique formulé à partir d'extraits de plantes médicinales dans la protection du cuivre contre la corrosion en milieu acide. L'approche adoptée repose sur la méthode gravimétrique, qui consiste à quantifier la perte de masse du métal avant et après son immersion dans une solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5 M) sur une période déterminée. Cette méthode simple, fiable et reproductible permet d'obtenir des informations quantitatives sur le taux de corrosion.

Avant les essais, les échantillons de cuivre ont été soumis à une préparation rigoureuse pour garantir des surfaces homogènes, condition essentielle à la validité des résultats expérimentaux. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été systématiquement étudiés, notamment la concentration en inhibiteur, la température du milieu, ainsi que la durée d'immersion.

Les résultats expérimentaux ont révélé que le sirop testé possède un bon pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu considéré. L'efficacité inhibitrice a montré une dépendance positive à la concentration de l'inhibiteur, ainsi qu'à l'élévation de la température, suggérant une adsorption renforcée à haute température.

L'étude de l'adsorption du composé actif sur la surface métallique a montré que le processus suit l'isotherme de Langmuir, indiquant la formation d'une monocouche d'inhibiteur sur la surface du cuivre. L'analyse thermodynamique des paramètres d'adsorption a révélé que le processus est endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ) et spontané ( $\Delta G^0 < 0$ ), traduisant un mécanisme favorisé par l'augmentation de la température et une forte affinité entre l'inhibiteur et la surface métallique. La formation d'une couche protectrice stable réduit significativement l'accès des agents agressifs à la surface métallique, limitant ainsi le phénomène de corrosion.

Par ailleurs, la diminution de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) observée en présence de l'inhibiteur par rapport à la solution témoin sans inhibiteur suggère une modification du mécanisme réactionnel, probablement par formation de complexes stables à l'interface métal-solution. L'accélération de la dissolution du cuivre à des températures plus élevées a également été confirmée.

L'étude des paramètres d'activation montre que la valeur négative de l'entropie d'activation ( $\Delta S^0$ ) implique une organisation accrue du système lors de la formation de l'état activé, alors que les valeurs positives de  $\Delta G^0$  indiquent que la corrosion du cuivre en milieu acide est un processus non spontané dans les conditions expérimentales.

Enfin, le sirop étudié a démontré une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre de 83 %, positionnant ce produit comme une alternative verte prometteuse aux inhibiteurs classiques, notamment en comparaison avec d'autres extraits naturels testés sur différents substrats métalliques. Ces résultats soulignent le potentiel d'utilisation de formulations pharmaceutiques à base de plantes dans des applications de protection anticorrosion, tout en respectant les exigences de durabilité et de non-toxicité.

