

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## **MASTER**

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

*ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE DE L'EFFICACITÉ INHIBITRICE DE  
LA CORROSION DE CUIVRE EN MILIEU ACIDE PAR  
L'EXTRAIT DE LA PLANTE MARRUBIUM VULGARE L*

Soutenu le ...../06/2023

Réalisé par : Djidja Kenza

Encadré par : Mr Souabaa Badis

Leulmi omama

Année Universitaire 2022- 2023

# Remerciement

Avant tout, je remercie DIEU, sans lui ce manuscrit n'aurait pu exister, et qui m'amène à ce degré de scène cé.

Je tiens à exprimer ma très grande considération et ma vive Reconnaissance aux sincères professeurs de l'Universités < 20 AOÛT 1955 SKIKDA> surtout de département Génie des procédé et pétrochimie.

J'exprime me vifs remerciements à mon encadreur Mr. SOUABAA BADIS pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de cette thèse.

Je remercie également les membres de jury qui ont bien voulu examiner et discuter ce travail.

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis de la promotion pour leur soutien et pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Je remercie également, toute personne Ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

KENZA & OMAMA

# *Dédicace*

*Premièrement je remercie Allah qui m'a donnée et la force pour accomplir ce travail*

*Je dédie ce travail*

*À ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :*

*À ma très chère mère < FATIHA >*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*À Mon père feu < MOHAMMAD >, pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur.*

*À vous mes frères < BOUBEKER, NESRODDINE, ABDELGHANI, YAHYA > et sœurs < FATIMA, MERIEM, ABLA > oui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*À mon encadreur Mr. SOUABAA pour vos conseils et votre guidage tout au long de ce travail.*

*À tous les membres de ma famille à tous mes amis et tous ceux qui m'aiment ....*

**KENZA**

# Dédicace

*Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé.*

*Je le dédie à toutes personnes qui me sont chère ;*

*Au deux être les plus chers au monde qui ont donnés sens à mon existence,*

*et*

*qui m'ont soutenu nuits et jours durant tout mon parcours.*

*Ma très chère mère qui a consacré sa vie pour bâtir la mienne, je lui serai*

*Éternellement reconnaissante, merci maman.*

*Mon très cher père qui m'a donné un magnifique modèle de volonté, merci*

*baba, Avec mes prières qu'ils soient toujours en bonne santé.*

*A mes très chers frères : Salah, Ahlam et Saad*

*A tous ceux qui me sont chers ...*

*L. Omama*

## Liste des figures

Figure		PAGES
Figure I.1	Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine	5
Figure I.2	Exemple de bactérie responsable de la corrosion bactérienne et dentaire	6
Figure I.3	Corrosion générale	7
Figure I.4	La différence entre la corrosion générale (A) et localisée (B).	7
Figure I.5	La corrosion galvanique d'un tuyau galvanisée.	8
Figure I.6	Corrosion par piqûres.	8
Figure I.7	Création d'un vortex au cours de l'écoulement du fluide.	9
Figure I.8	La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée.	10
Figure I.9	Fissuration par corrosion sous contrainte d'un support latéral d'un avion.	10
Figure I.10	Corrosion inter granulaire.	11
Figure I.11	Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton	12
Figure I.12	Formation de soufflures par l'attaque de l'hydrogène	13
Figure II.1	Marrubium vulgare L	21
Figure II.2	Les différentes parties de Marrubium vulgare L.	23
Figure II.3	Le métal et le symbole de cuivre.	25
Figure II.4	Plaque de cuivre avant et après le découpage	27
Figure II.5	Plaque de cuivre avant polissage (A) et après le découpage polissage (B)	27
Figure II.6	Préparation de la solution électrolytiques (HCl 0.5M)	28
Figure II.7	Dispositif expérimentale de la méthode perte de masse	29
Figure III.1	Évaluation de la perte de masse de cuivre en fonction de temps en milieu corrosif HCl (0.5M) en absence d'inhibiteur	30
Figure III.2	Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre en fonction de temps en milieu corrosif HCl (0.5M) en absence d'inhibiteur	31
Figure III.3	Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 2 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	32
Figure III.4	Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 2 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	32
Figure III.5	Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de	33

	l'inhibiteur après 4 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	
Figure III.6	Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 4 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	34
Figure III.7	Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 6 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	35
Figure III.8	Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 6 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	35
Figure III.9	Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 8 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	36
Figure III.10	Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 8 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	37
Figure III.11	Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 24 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	38
Figure III.12	Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 24 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).	38
Figure III.13	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 2 heures d'immersion.	41
Figure III.14	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon modèle de Langmuir après 4 heures d'immersion.	41
Figure III.15	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 6 heures d'immersion.	42
Figure III.16	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 8 heures d'immersion.	42
Figure III.17	: Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 24 heures d'immersion.	43
Figure III.18	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 2 heures d'immersion.	43
Figure III.19	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 4 heures d'immersion.	44
Figure III.20	: Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 6 heures d'immersion.	44

Figure III.21	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 8 heures d'immersion.	45
Figure III.22	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 24 heures d'immersion.	45
Figure III.23	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 2 heures d'immersion.	46
Figure III.24	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 4 heures d'immersion.	46
Figure III.25	: Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 6 heures d'immersion.	47
Figure III.26	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 8 heures d'immersion.	47
Figure III.27	Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 24 heures d'immersion.	48

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableaux</b>		<b>Pages</b>
Tableau II.1	Principales caractéristiques physiques du cuivre	26
Tableau III.1	Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) sans inhibiteur à T = Tambiente.	30
Tableau III.2	Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à T = Tambiente et 2 heures d'immersion.	31
Tableau III.3	Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à T = Tambiente et 4 heures d'immersion.	33
Tableau III.4	Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à T = Tambiente et 6 heures d'immersion.	34
Tableau III.5	Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à T = Tambiente et 8 heures d'immersion.	36
Tableau III.6	Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à T = Tambiente et 24 heures d'immersion.	37
Tableau III.7	Résultats obtenus après 2h d'immersion.	39
Tableau III.8	Résultats obtenus après 4h d'immersion.	40
Tableau III.9	Résultats obtenus après 6h d'immersion.	40
Tableau III.10	Résultats obtenus après 8h d'immersion.	40
Tableau III.11	Résultats obtenus après 24h d'immersion.	40
Tableau III.12	Coefficient de corrélation des différentes isothermes à différentes durées d'immersion.	48

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
I.1. Généralités sur la corrosion.....	03
I.1.1. Définition .....	03
I.1.2. L'importance d'étudier la corrosion .....	03
I.1.3. L'impact économique de la corrosion .....	03
I.1.4. Les facteurs de la corrosion .....	04
I.1.4.1. Facteurs du milieu corrosif .....	04
I.1.4.2. Facteurs métallurgiques .....	04
I.1.4.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi .....	04
I.1.4.4. Facteurs dépendant du temps .....	04
I.1.5. Les types de corrosion .....	05
I.1.5.1. Les types de corrosion selon le processus .....	05
I.1.6. Les types de corrosion selon l'aspect .....	06
I.1.6.1. Corrosion généralisée ou uniforme .....	06
I.1.6.2. La corrosion localisée.....	07
I.1.7. Les différents types de la corrosion localisée .....	07
I.1.7.1. Corrosion galvanique (bimétallique) .....	07
I.1.7.2. Corrosion par piqûre .....	08
I.1.7.3. Corrosion érosion .....	09
I.1.7.4. Corrosion caverneuse (par crevasses) .....	09
I.1.7.5. Fissuration par corrosion sous contrainte .....	10
I.1.7.6. Corrosion inter granulaire (inter cristalline).....	11
I.1.7.7. La tribocorrosion .....	11
I.1.7.8. Corrosion fatigue .....	11
I.1.7.9. Corrosion sélective .....	12
I.1.7.10. Fragilisation par l'hydrogène .....	12
I.2. Protection et lutte contre la corrosion .....	13
I.2.1. Les inhibiteurs de corrosion .....	13
I.2.1.1. Définition .....	13
I.2.1.2. Conditions d'utilisation .....	14

I.2.1.3. Domaines d'utilisation .....	14
I.2.2. Les classes d'inhibiteurs .....	14
I.2.2.1. Les inhibiteurs organiques .....	14
I.2.2.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) .....	14
I.2.2.3. Inhibiteurs naturels .....	15
I.2.2.4. Inhibiteurs anodiques ou passivants.....	15
I.2.2.5. Inhibiteurs cathodiques .....	16
I.2.2.6. Inhibiteurs mixtes.....	16
I.2.3. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique .....	16
I.2.3.1. La physisorption : .....	16
I.2.3.2.1 La chimiosorption .....	16
I.2.4 Isothermes d'adsorption .....	17
I.2.4.1. Isotherme de Langmuir .....	17
I.2.4.2. Isotherme de Temkin .....	18
I.2.4.3. L'isotherme de Frumkin .....	18
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX, TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES</b>	
II.1. Méthodes d'étude .....	19
II.1.1. La méthode de la perte de mase (Étude gravimétrique) .....	19
II.1.1.1. Les avantages de la méthode .....	20
II.1.1.2. Les inconvénients de la méthode.....	20
II.2. Préparation de l'inhibiteur de corrosion .....	20
II.2.1. Présentation d'espèce Marrubium vulgare L.....	20
II.2.1.1. Généralités et description .....	20
II.2.1.2. Etymologie .....	21
II.2.1.3. Position taxonomique.....	21
II.2.1.4. Caractères dendrologiques.....	22
II.2.1.5. Répartition .....	23
II.2.1.6. Usage et intérêts .....	24
II.3. Le cuivre .....	24
II.3.1. Généralités .....	24
II.3.2. Propriété physiques et chimiques du cuivre .....	25
II.3.2.1. Propriétés électrochimiques .....	25

II.3.2.2. Propriétés physiques .....	25
II.3.3. Utilisation du cuivre.....	26
II.4. Réactifs, solvants et électrolyte.....	26
II.4.1. Matériaux utilisés .....	26
II.4.2. Préparation des échantillons.....	26
II.4.2.1. Découpage .....	26
II.4.2.2. Polissage .....	27
II.4.2.3. Préparation des solutions électrolytiques .....	27
II.4.2.4. Préparation de l'inhibiteur .....	28
II.4.2.5. Préparation des solutions inhibitrice .....	28
II.5. Manipulation de la méthode perte de masse.....	28

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

III.1 Cinétique de corrosion Sans inhibiteur .....	30
III.2. Cinétique de corrosion en présence de l'inhibiteur .....	31
III.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur .....	31
III.2.2. Influence du temps d'immersion de l'inhibiteur.....	33
III.2.2.1. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 2h .....	33
III.2.2.2. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 4h .....	33
III.2.2.3. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 6h.....	34
III.2.2.4. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 8h .....	35
III.2.2.5. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 24h .....	37
III.2.3. Types d'isotherme d'adsorption.....	39
III.2.3.1. Isotherme Lungmuir.....	41
III.2.3.2. Isotherme Temkin.....	43
III.2.3.3. Isotherme Frankin .....	46
Conclusion.....	50
Références bibliographiques.....	50

# Introduction générale

## INTRODUCTION GENERALE

La corrosion apparaît depuis toujours comme un mal mystérieux dans le monde, et malgré les progrès et les développements technologiques modernes, elle demeure toujours le sujet majeur dans de nombreux travaux parce qu'elle reste un problème constant, continu et souvent difficile à éliminer complètement. Elle peut causer de diverses formes de dommages qui sont des fois irréversibles à l'environnement et même en vie humaine, en entraînant des pertes de matériaux, d'énergie, d'argent, d'équipement, de matériaux de construction et des perturbations de bon fonctionnement des machines et peut provoquer aussi des problèmes à la santé comme la pollution et la contamination [1].

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les microorganismes, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... Le milieu agressif constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques.

Des facteurs inhérents au milieu peuvent influencer sur leur déroulement et peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion : forte teneur en ions , oxygène dissous, pH, aération, conditions hydrodynamiques. [2].

Bien que ce phénomène peut se manifester sous de nombreuses formes différentes, mais heureusement il existe à la fois de nombreuses méthodes pour prévenir et combattre contre lui, parmi ces méthodes de prévention on mentionne l'utilisation des inhibiteurs verts qui jouent un rôle important dans la protection contre la corrosion [3].

Les inhibiteurs verts sont des composés naturels désormais utilisés comme alternative non dangereuse à la prévention de la corrosion. Ce sont des composés avec des effets inhibiteurs renforcés, une non-toxicité, une biodégradabilité et des propriétés respectueuses de l'environnement, Ce qui amenant les scientifiques à se concentrer sur eux [4].

Plus précisément, les plantes (extraits et huiles) sont une source abondante, relativement moins chère et disponible que les autres inhibiteurs verts. En outre, les plantes sont une bonne source de composants qui peuvent être extraits par des techniques d'extraction simples [5].

Ces produits chimiques, isolés de diverses parties des plantes, agissent comme inhibiteurs de corrosion pour les métaux et les alliages en étant adsorbés sur la surface du métal, en bloquant les sites actifs et en réduisant l'avancement de la corrosion [6,7].

À cet effet, nous présenterons dans ce mémoire trois chapitres :

Le premier un aperçu bibliographique sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de ce problème et les méthodes de protection de ceux-ci.

La seconde a été consacrée à la description des méthodes les méthodes expérimentales, gravimétriques, utilisées dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués, est également donnée.

Et le dernier traite l'effet inhibiteur de l'extraits du Marrubium vulgare L au milieu acide HCl 0.5M, recueillir et discuter des résultats obtenus.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

# Chapitre I

## Partie bibliographique

Tous les métaux, a tendance à se dégrader superficiellement une fois soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et donc le milieu marin. La corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés. Dans ce chapitre nous donnons des définitions, les différents types, la morphologie de la corrosion et les différents moyens de protection contre ceux-ci.

## **I.1. Généralités sur la corrosion**

### **I.1.1. Définition**

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un matériau métallique et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.), du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie.

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes, les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

Composition chimique et microstructure du métal.

Composition chimique de l'environnement.

Paramètres physiques (température, irradiation, etc.).

Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.).

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant. [8.9]

### **I.1.2. L'importance d'étudier la corrosion**

Il y a quatre raisons essentielles pour étudier la corrosion, trois de ces raisons sont basées sur des enjeux sociaux concernant :

- La vie humaine et la sécurité.
- Le coût de la corrosion.
- La conservation des matériels.
- La quatrième raison c'est que la corrosion est intrinsèquement phénomène difficile à comprendre et son étude est intéressante et est un challenge (un défi) [10].

### **I.1.3. L'impact économique de la corrosion**

La corrosion concerne tous les domaines de l'économie et affecte tous les secteurs de la vie (industrie, énergie, transports, alimentation, machinerie, génie civil...etc.), aucun secteur n'est laissé à côté, elle commence à partir des circuits électroniques jusqu'aux mégastructures parce qu'elle endommage les métaux, les structures en béton armé, les pipelines transportant les hydrocarbures et l'eau, les moyens de transport (aérien, terrestre et naval), les ponts, les usines

chimiques et les réacteurs nucléaire, les centrales électriques, les appareils électroniques et bien d'autres encore [11,12].

Le coût mondial de la corrosion atteint 2,5 billions de dollars américains, ce coût concerne la somme des coûts directs (les coûts des remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés et ceux des méthodes de prévention tel que l'utilisation de matériaux plus résistants, application des revêtements et la protection cathodique) et aussi des coûts indirects (les coûts de perte de production et les coûts liés à la pollution...etc.) qui englobent également des coûts non quantifiables tels que la perte de vie humaine en cas de défaillance catastrophique, ces coûts indirects sont souvent difficiles à évaluer et peuvent dépasser les coûts directs. [3]

#### **1.1.4. Les facteurs de la corrosion**

Les phénomènes de corrosion impliquent un grand nombre de facteurs qui dépendent à la fois des propriétés du métal et de l'environnement, ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe et peuvent être classés en quatre groupes principaux [13,14] :

##### **1.1.4.1. Facteurs du milieu corrosif**

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- pH du milieu
- Température
- Pression

##### **1.1.4.2. Facteurs métallurgiques**

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Impureté
- Traitement thermique
- Traitement mécanique

##### **1.1.4.3. Facteurs définissant les conditions d'emploi**

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage

##### **1.1.4.4. Facteurs dépendant du temps**

- Vieillessement
- Tensions mécaniques
- Modification des revêtements protecteurs.

### 1.1.5. Les types de corrosion :

#### 1.1.5.1. Les types de corrosion selon le processus

Selon le processus et le mécanisme de corrosion, il existe deux types de corrosions, la corrosion électrochimique et la corrosion chimique.

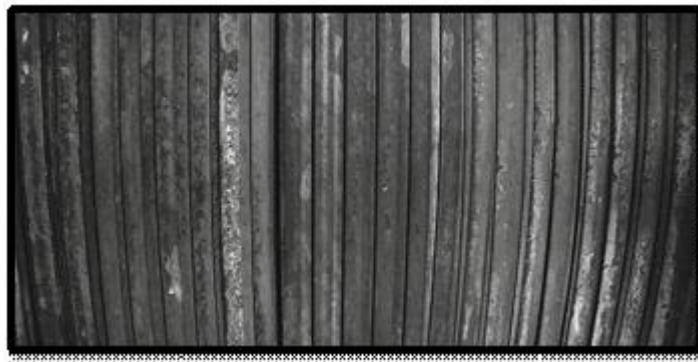
##### 1.1.5.1.1. La corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est un processus de destruction causé par une réaction électrochimique entre le métal et le milieu de conductivité ionique, avec une génération du courant. Elle s'appelle la corrosion électrochimique parce qu'elle présente les caractéristiques générales d'une réaction électrochimique (achevée par la réaction d'une cellule des électrodes).

- Une réaction anodique dans laquelle le métal perd des électrons (oxydation).
- Une réaction cathodique dans laquelle l'oxydant obtient des électrons (réduction). [15]

##### 1.1.5.1.2. La corrosion chimique

La corrosion chimique est la destruction causée par une réaction chimique pure directe entre le métal et le non-électrolyte ou sur action des gazeux (d' $O_2$ ,  $H_2$  et  $CO_2$ ). C'est à dire l'attaque directe du métal par son environnement, l'oxydant interagit directement avec les atomes de la surface métallique pour générer des produits de corrosion et le transfert d'électrons se produit directement entre le métal et l'oxydant sans génération de courant, par exemple, la corrosion chimique qui se produit lors de l'oxydation à haute température. [15]

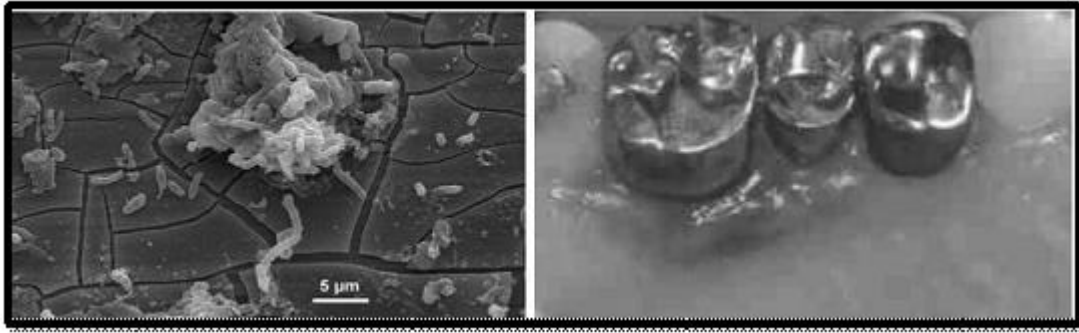


**Figure I.1** : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.

##### 1.1.5.1.3. La corrosion biologique

La corrosion biologique appelée aussi la corrosion bactérienne ou bio-corrosion est une corrosion causée à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates ou due par des micro-organismes (bactéries, champignons, ...). Elle peut se produire dans les matériaux métalliques et non métalliques par la production des substances corrosives ( $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ , ...).

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs. [16,11]



**Figure I.2 :** Exemple de bactérie responsable de la corrosion bactérienne et dentaire

#### **1.1.5.1.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique**

Ce type de corrosion est très dangereux car il peut entraîner des ruptures catastrophiques du matériau causant des dommages à la sécurité des biens et des personnes. Il se produit souvent lorsque le matériau est soumis à des contraintes mécaniques externes ou internes causées par une utilisation prolongée telles que des frottements, abrasion, et des vibrations, etc. [17]

#### **1.1.6. Les types de corrosion selon l'aspect**

Cette classification présente deux types principaux basés sur les caractéristiques visuelles et le mode d'attaque ainsi sur le type d'environnement auquel la surface est exposée, la première dite corrosion générale, si les dommages sur toute la surface, la deuxième dite corrosion localisée, si les dommages sont seulement sur des petites parties de surface [13].

##### **1.1.6.1. Corrosion généralisée ou uniforme**

Cette définition est basée sur l'évaluation visuelle qui suppose que les dommages de la corrosion sont caractérisés par une perte relativement régulière du métal, c'est-à-dire une perte distribuée et répartie sur toute la surface métallique et au même rythme, même en présence de quelques piqûres ouvertes un peu profondes. Cette forme de corrosion est très répandue, parce qu'elle est très caractéristique de la corrosion atmosphérique (rouille) et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la structure métallique.

La caractéristique électrochimique de cette corrosion uniforme est que les zones cathodiques et anodiques de la cellule de corrosion sont très petites et non identifiables dans une échelle microscopique. En plus, la position de la microanode et de la microcathode change constamment ses places et se déplacent sur la surface métallique tout le temps. Si les zones anodiques et cathodiques sont fixées à des endroits permanents, cela entraîne une autre corrosion non uniforme c'est ce qu'on l'appelle corrosion localisée. [18]



**Figure I.3 :** Corrosion générale

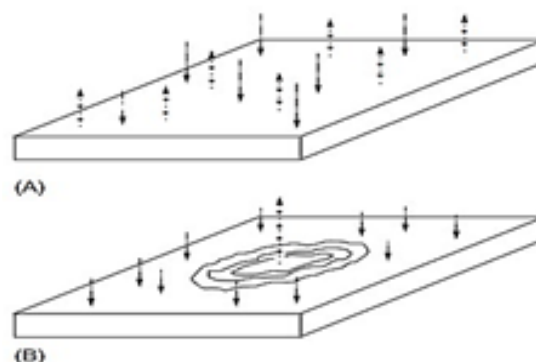
### 1.1.6.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique. En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique.

La corrosion localisée est relative à la corrosion générale, mais sa caractéristique n'est que limitée ou concentrée dans des parties particulières du métal, tandis que le reste de la surface n'est presque pas endommagé ou légèrement corrodé.

Cette corrosion localisée se produit sur des sections spécifiques de la surface en raison de deux conditions générales :

- Une condition non-homogène pour le matériau ou l'environnement.
- Une attaque localisée spécifique due à la présence d'espèces agressives. [12,15]



**Figure I.4 :** La différence entre la corrosion générale (A) et localisée (B).

### 1.1.7. Les différents types de la corrosion localisée

#### 1.1.7.1. Corrosion galvanique (bimétallique)

La corrosion galvanique, appelée aussi la corrosion bimétallique, c'est un type de corrosion localisée qui peut se produire lorsque deux métaux différents sont en contact dans un électrolyte

cette forme de corrosion est plus fréquente sur les navires car ses pièces sont généralement constituées de différents matériaux [12,18]



**Figure I.5 :** La corrosion galvanique d'un tuyau galvanisée.

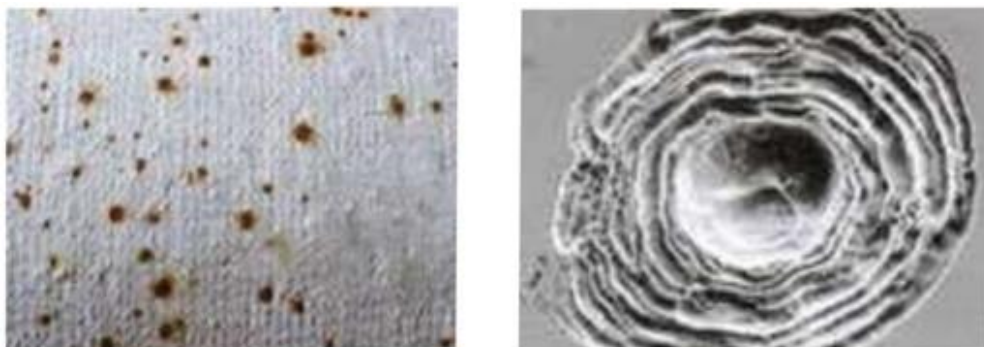
### 1.1.7.2. Corrosion par piqûre

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de petites cavités (piqûres) dans le métal, ces dernières peuvent varier considérablement en fonction de la profondeur et de la forme et être dispersées à la surface avec des fréquences différentes.

La principale cause des phénomènes de piqûres est la formation d'une cellule de corrosion stable, généralement à la surface d'un métal passif, dans cette cellule, la zone passive joue le rôle d'une cathode et le fond métallique de la piqûre se dissout sous forme d'anode.

La corrosion par piqûres peut être assez problématique que la corrosion générale qui est clairement visible à la surface, au contraire la corrosion par piqûres n'apparaît souvent que sous forme de petits trous à la surface et ces derniers sont généralement inconnus, car ils sont cachés et couverts par les produits de corrosion, ce qui rend la corrosion par piqûres plus difficile à détecter et à prévoir. [18,19]



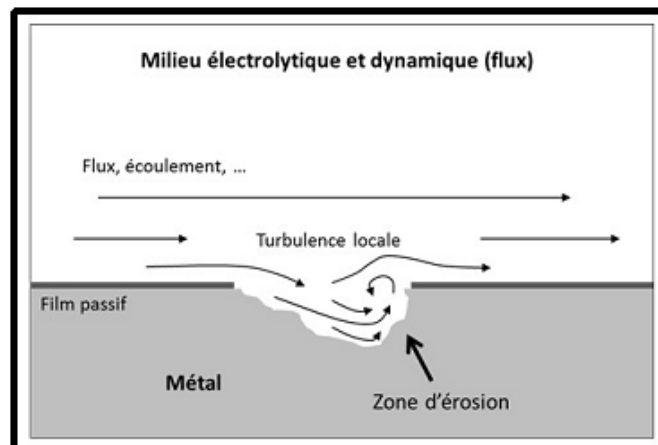
**Figure I.6 :** corrosion par piqûres.

Techniquement, il n'existe aucun moyen raisonnable pour contrôler la corrosion par piqûres, elle doit être exclue au départ par des considérations tel que l'utilisation de bon matériau. De plus, la corrosion par piqûres peut souvent être le point de départ d'autres formes de corrosion plus graves tel que la fissuration par corrosion sous contrainte. [12]

### 1.1.7.3. Corrosion érosion

La corrosion érosion, appelée aussi la corrosion d'abrasion dans certains livres, se produit sous l'action combinée mécanique et électrochimique quand le fluide coule à une grande vitesse sur la surface métallique.

L'écoulement de ce fluide produit une force mécanique à la surface du tuyau métallique. Cet écoulement a tendance à créer un vortex à une position fixe de la surface et conduit à une intensification de la force sur la surface locale. En conséquence, le film de surface (souvent un film d'oxyde) à cet endroit est détruit.



**Figure I.7 :** Création d'un vortex au cours de l'écoulement du fluide.

La zone endommagée agit comme anode et la zone non endommagée servant de cathode. Sous l'effet combinée de l'action électrochimique et de l'action mécanique, la corrosion de la zone anodique sera accélérée créant des fosses en forme de fer à cheval [20]

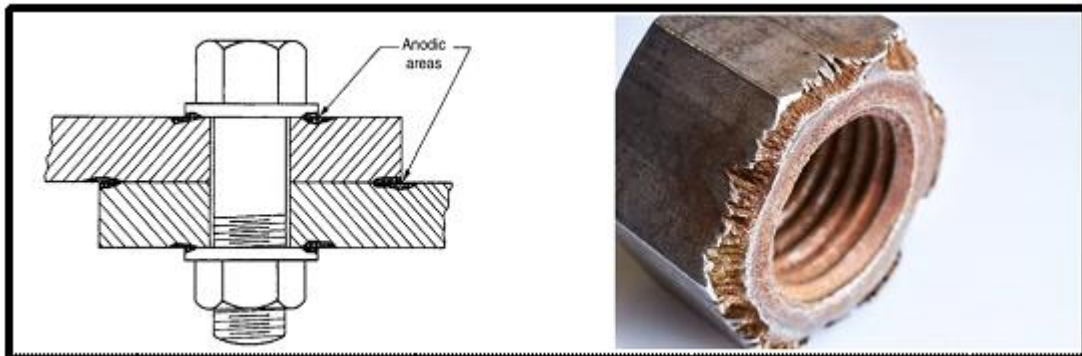
### 1.1.7.4. Corrosion caverneuse (par crevasses)

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée liée à la présence d'interstices étroites (trous, crevasses) formés entre les métaux de même ou différentes natures ou entre un métal et non-métal, en présence d'un milieu corrosif stagnant dans des interstices.

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse) n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend sur la largeur à la surface de

l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres. La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer. [12,18]



**Figure I.8** : La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée.

Il existe de principaux facteurs qui influencent sur la corrosion caverneuse tels que :

- Matériaux : composition d'alliage, structure métallographique
- Conditions environnementales telles que pH, concentration en oxygène, concentrations en halogénures, température.
- Caractéristiques géométriques des crevasses (taille de l'espace, sa profondeur et la surface)
- Le type de crevasse (métal-métal / métal-non métal) [11].

#### 1.1.7.5. Fissuration par corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) est un processus de développement de fissures qui peuvent aller jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique sous l'action simultanée d'une contrainte de traction mécanique et d'un milieu corrosif, elle peut être définie aussi comme un processus de corrosion mécanique et électrochimique combiné qui entraîne la fissuration de certains matériaux.



**Figure I.9** : Fissuration par corrosion sous contrainte d'un support latéral d'un avion.

Ce type de corrosion peut être compris comme un processus d'autocatalytique ou d'auto-accélération conduisant à des taux de dissolution des métaux élevés (réaction anodique). Initialement, une petite piqure se forme et se transforme en fissure en raison d'une contrainte

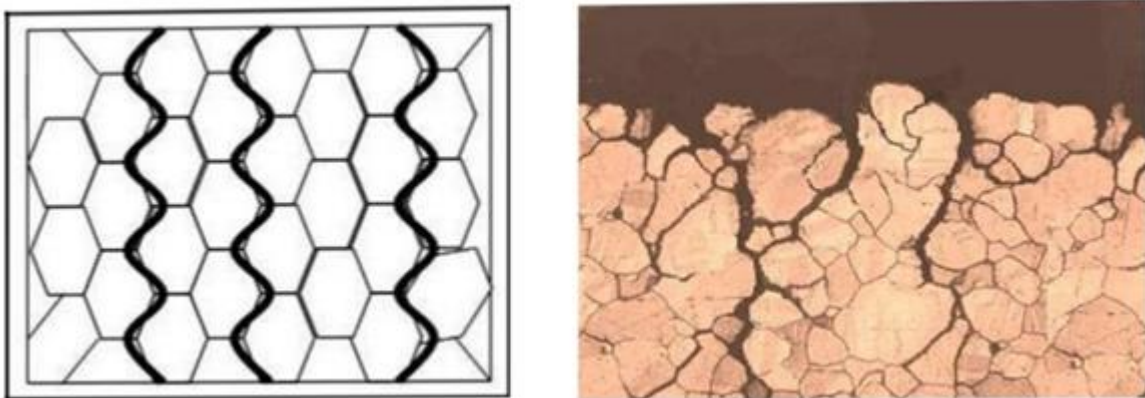
appliquée dans le matériau. Cette formation de fissures ouvre une nouvelle surface métallique active, qui se corrode encore très facilement, il est particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par les fissures inter ou Trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [1,20]

#### **1.1.7.6. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)**

C'est une forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la Structure mécaniquement fragile.

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique.

C'est un type de corrosion particulièrement dangereux car, bien que la quantité de métal attaque soit faible, les caractéristiques mécaniques du métal sont altérées car les fissures ainsi produites affaiblissent le métal. Par exemple ; l'acier inoxydable austénitique sensibilisées à chaud par précipitation du carbure de chrome aux joints des grains [21].



**Figure I.10 :** Corrosion inter granulaire.

#### **1.1.7.7. La tribocorrosion**

Le terme de « tribocorrosion » désigne le processus conduisant à l'endommagement (fissuration, écaillage) et à l'usure de la surface d'un matériau métallique sous les effets conjugués d'une sollicitation mécanique de contact (frottement, impact) et de la corrosion par un milieu environnant.

Il est important de noter qu'en raison des mécanismes conjoints de frottement et de corrosion des raisonnements basés uniquement sur la dureté ou sur d'autres caractéristiques physiques d'un matériau ne permettront pas de prévoir la durée de vie de tel ou tel matériau impliqué dans un contact. [22]

#### **1.1.7.8. Corrosion fatigue**

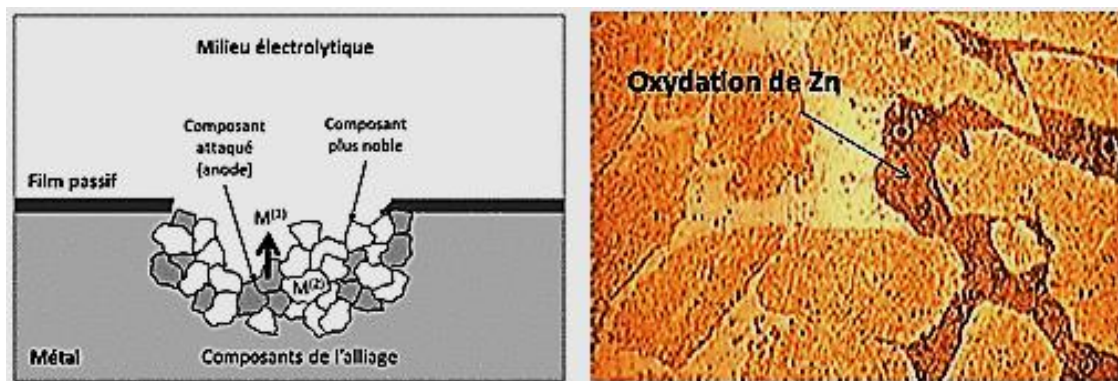
La fatigue-corrosion peut être définie comme l'action combinée d'un environnement agressif et d'une contrainte cyclique conduisant à une rupture prématurée du métal par fissuration.

Le mécanisme de rupture par fatigue est généralement divisé en trois stades :

- L'amorçage d'une fissure de fatigue à partir d'un défaut géométrique ou métallurgique conduisant à une concentration locale de déformation ou de contrainte.
- La propagation de cette fissure dans l'éprouvette ou la pièce.
- La rupture de celle-ci. [23]

#### 1.1.7.9. Corrosion sélective

Consiste en la dissolution de l'un des éléments de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse qui perd sa résistance, comme la dissolution sélective du zinc dans un laiton (70 % Cu - 30 % Zn). Elle est très dangereuse parce qu'elle est indétectable. [20]



**Figure 1.11** : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

#### 1.1.7.10. Fragilisation par l'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène des aciers, souvent désignée par FPH, est une des causes importantes de rupture de pièces dans l'industrie. Le caractère souvent brutal des ruptures et les conséquences humaines et économiques pouvant en résulter ont été à l'origine de nombreuses études et publications sur ce thème depuis la première mise en évidence du phénomène, il y a plus d'un siècle.

Les situations pouvant conduire à des phénomènes de FPH sont nombreuses et diverses :

- Introduction d'hydrogène dans le matériau à l'élaboration ou lors d'opérations de transformation et de mise en œuvre (traitements thermiques, soudage).
- Utilisation des aciers en présence d'hydrogène ou de mélanges gazeux hydrogénés.
- Hydrogène produit par des réactions électrolytiques (traitements de surface, protection cathodique).
- Hydrogène provenant des réactions de corrosion (environnements aqueux).

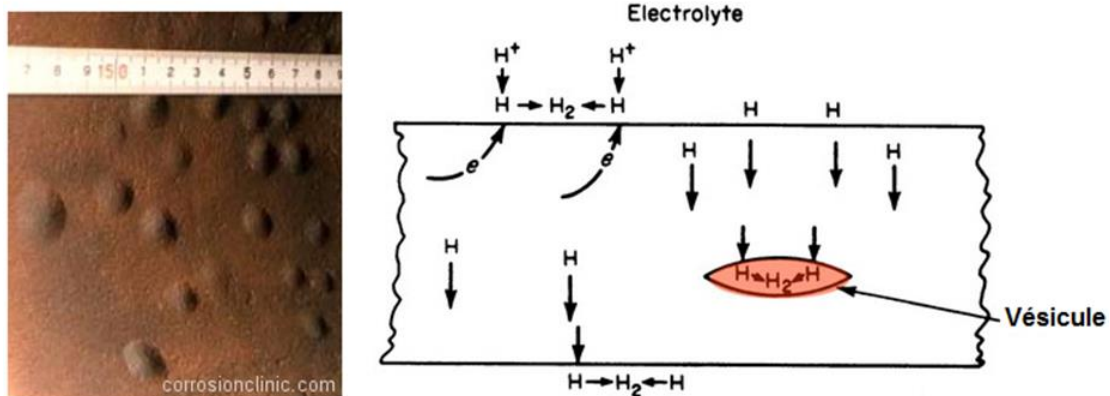
La fragilisation par l'hydrogène peut se manifester sous des formes diverses qui dépendent d'une multitude de paramètres :

- Matériau (état, composition, microstructure...).
- Milieu environnant (gaz, milieu aqueux, température...).

- Conditions de sollicitation mécanique (statique, dynamique, cyclique...).

Dans certains cas, la corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène ont lieu simultanément. Donc il n'existe pas de limite précise qui permette de distinguer les deux phénomènes.

Les solutions apportées aux problèmes de fragilisation par l'hydrogène ne sont jamais définitives et, dans de nombreux cas, pour des raisons de gains économiques ou de sécurité, il est important de se reposer la question de l'efficacité de la solution apportée. [20,24]



**Figure 1.12 :** Formation de soufflures par l'attaque de l'hydrogène

## I.2. Protection et lutte contre la corrosion :

Les méthodes de protection contre la corrosion connue également sous le nom de "contrôle de corrosion" sont des techniques utilisées pour minimiser le taux de corrosion, comme l'application d'un revêtement anticorrosif, une protection électrochimique cathodique et des applications qui rendent le métal plus résistant à la corrosion. Parmi ces méthodes on peut citer aussi les inhibiteurs de corrosion qui sont plus préconisés, et peuvent être utilisés comme un moyen unique de protection [17].

### I.2.1. Les inhibiteurs de corrosion

#### I.2.1.1. Définition

Un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal
- Être stable en présence des autres constituants dans le milieu
- Être stable à la température d'utilisation

- Être efficace à faible concentration
- Être compatible avec les normes de sécurité [25,26]

### **I.2.1.2. Conditions d'utilisation**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection soit comme protection permanente soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage. Il peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile...etc. [27].

### **I.2.1.3. Domaines d'utilisation**

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.),
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport,
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [28].

## **I.2.2. Les classes d'inhibiteurs**

### **I.2.2.1. Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur efficacité, leur moindre coût relatif, leur bonne solubilité, leur toxicité qui est relativement faible et aussi leur compatibilité avec les matériaux protégés.

Les inhibiteurs organiques efficaces doivent contenir des hétéroatomes avec des paires d'électrons libres (azote, oxygène, soufre et phosphore) et des électrons  $\pi$  (noyaux aromatiques et liaisons multiples) qui jouent le rôle d'un centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal en favorisant le processus d'adsorption.

Le mécanisme d'action des inhibiteurs organiques est basé sur l'adsorption sur la surface pour former un film protecteur qui empêche le contact du milieu corrosif avec la surface métallique et protège le métal contre la détérioration, ce processus n'est pas une adsorption purement physique ou purement chimique cela dépend du cas, car l'adsorption est influencée par différents facteurs tel que la structure chimique des inhibiteurs organiques, la nature et la charge de surface métallique, la distribution de la charge dans la molécule et le type de milieu agressif. [3,28,29]

### **I.2.2.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs inorganiques sont très populaires pour diminuer la corrosion et en particulier celle du béton armé, parmi ces derniers le nitrite de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  qui est l'inhibiteur inorganique le plus utilisé et qui n'a aucun effet secondaire sur la résistance du métal après une longue durée. Ces inhibiteurs se dissocient dans la solution en anions et cations assurant en fait

l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont aussi les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [28,30].

### **I.2.2.3. Inhibiteurs naturels**

Les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, a montré une efficacité d'inhibition significative. Mais, la plupart de ces composés sont coûteux et toxiques pour les êtres vivants.

Dans les dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée. Ils sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc..... La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc.... Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules que contient une huile ou un extrait.

L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les polyphénols, les terpènes, les alcaloïdes, les flavonoïdes...etc.

Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion. [30,31].

### **I.2.2.4. Inhibiteurs anodiques ou passivants**

Un inhibiteur anodique agit en formant un film protecteur à la surface du métal ce qui déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif par la diminution de la densité de courant, et provoque un important décalage anodique qui force la surface métallique dans la région de passivation, toute cette procédure est parfois appelée passivation. Certains exemples sont les chromates, les nitrates, le molybdate et le tungstate.

Il existe deux types d'inhibiteur passivant : les anions oxydants, tels que le chromate, le nitrite et le nitrate qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène et d'autres non oxydants, tels que le

phosphate, le tungstate et le molybdate qui ne nécessitent pas la présence d'oxygène pour passiver l'acier [31].

#### **I.2.2.5. Inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques résistent à la corrosion en ralentissant le taux de réactions cathodiques où des ions métalliques qui ont la capacité de générer une réaction cathodique du métal en produisant des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur le site cathodique. Les carbonates, phosphates, silicates, oxyde de zinc et poly phosphates sont des exemples d'inhibiteurs cathodiques. Ces inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces que ceux anodiques [32,33].

#### **I.2.2.6. Inhibiteurs mixtes**

Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et des inhibiteurs cathodiques. Ils agissent sur la partie anodique et les emplacements cathodiques et réduisent le taux de corrosion sans un changement considérable du potentiel de corrosion, Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [34].

### **I.2.3. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

C'est un phénomène de surface qui fait intervenir des interactions physiques et chimiques par lesquelles des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse ou liquide. Il existe deux types de processus d'adsorption adsorption physique et adsorption chimique [33].

#### **I.2.3.1. La physisorption**

La physisorption ou l'adsorption physique est une fixation des molécules adsorbâtes sur la surface adsorbante qui se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible (c'est-à-dire les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées quand on diminue la pression ou augmente la température) [34].

### I.2.3.2. La chimisorption

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que celui de la physisorption et conduit à une adhésion plus importante car l'énergie de la liaison est beaucoup plus forte que celle de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Par ailleurs, ce transfert est favorisé par la présence de doublets libres d'hétéroatomes (O, N, S, P) ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables basées sur des énergies de liaison plus importantes [35].

### I.2.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal. D'autre part, l'adsorption des inhibiteurs sur l'interface métal/solution dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type d'électrolyte [35,36].

Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes. L'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution.

Pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion, différents auteurs utilisent les isothermes courants de Langmuir, Temkin, et Frumkin pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs. Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration d'inhibiteur par les équations suivantes [35,36].

#### I.2.4.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose qu'il y a un nombre fixe de sites sur la surface, chaque site ne pouvant absorber qu'une seule molécule. De plus, ce modèle néglige tout type d'interaction entre les molécules adsorbant, L'équation de l'isotherme est de la forme I.1 suivante :

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

Où :

$K_{ads}$  : est une constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C : est la concentration de l'inhibiteur en solution

$\theta$  : est le taux de recouvrement.

Cette isotherme prise en considération les hypothèses suivantes :[37]

1 -Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

2 -Absence d'hétérogénéité de surface.

3 -Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.

#### **I.2.4.2. Isotherme de Temkin**

L'isotherme de Temkin représentée par la variation du taux de recouvrement  $\theta$  en fonction de Logarithme népérien de la concentration de l'inhibiteur en solution. Cette variation doit être linéaire. Elle est exprimée par l'équation I.2 suivante :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{ads} C$$

Où :

$K_{ads}$  : est une constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C : est la concentration de l'inhibiteur en solution

$\theta$  : est le taux de recouvrement.

$\alpha$  : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.[37]

#### **I.2.4.3. L'isotherme de Frumkin**

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. Elle est exprimée par l'équation I.3 suivante :

$$\ln \left( \frac{C(1-\theta)}{\theta} \right) = \log K_{ads} + \alpha C$$

Où :

$K_{ads}$  : est une constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C : est la concentration de l'inhibiteur en solution

$\theta$  : est le taux de recouvrement.

$\alpha$  : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée. [37]

# Chapitre II

Matériaux, techniques

et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter Une description des matériaux, métaux et matière végétale dont nous avons extrait l'inhibiteur de corrosion, et des montages effectués, et les conditions opératoires dans le cadre de cette étude.

La technique de la méthode de macération à froid a été utilisée pour la préparation de l'inhibiteur, puis l'extrait obtenu été testé comme inhibiteur de corrosion de cuivre dans le milieu HCl par la méthode de perte en masse.

Aussi, nous avons exposés un rappel de certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

## II.1. METHODES D'ETUDE

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- La voltamétrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique
- Méthode d'évolution de l'hydrogène
- Méthode thermométrique

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que la GC-MS, HPLC et IR-TF. L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que : la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman. [38]

Dans notre étude en utilise la méthode gravimétrique (perte de masse). Cette méthode est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

### II.1.1. La méthode de la perte de masse

Elle est une méthode d'utilisation relativement simple et préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, leur utilisation reste limitée par leur productivité, qui ne peut pas toujours être estimée mais qui permet de juger de l'importance du phénomène. [39].

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation suivante II.1 :

$$W_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_p}{S.t} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

$\Delta m$  : Perte de masse en mg.

$m_i$  (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

$m_p$  (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.

$S$  : Surface exposé en  $\text{cm}^2$

$t$  : Temps d'exposition dans la solution en heure

$W_{\text{corr}}$  : Vitesse de la corrosion en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

L'efficacité inhibitrice (%  $\eta$ ) du composé étudié calculée par la relation II.2:

$$\% \eta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}} \times 100$$

$W_{\text{cor}}$  et  $W_{\text{inh}}$  représentent la vitesse de corrosion en absence et présence d'inhibiteur.

Le taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur  $\theta$ , il est défini par la relation suivante II.3 :

$$\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}}$$

#### II.1.1.1. Les avantages de la méthode

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de la corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.
- Elle est une méthode spontanée, ne pas nécessiter un appareillage important (balance analytique de précision à 0.1mg), facile à mettre en œuvre.

#### II.1.1.2. Les inconvénients de la méthode

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destinés aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation.
- La vitesse de corrosion mesurée est une vitesse moyenne.[39]

### II.2. Préparation de l'inhibiteur de corrosion

#### II.2.1. Présentation d'espèce Marrubium vulgare L

##### II.2.1.1. Généralités et description

La famille des Lamiacées, également connue sous le nom de Labiées, regroupe un vaste ensemble de plantes comprenant près de 258 genres et 6970 espèces d'herbes, d'arbustes et d'arbres.

Le genre *Marrubium* est composé d'environ 30 espèces réparties principalement le long de la Méditerranée, dans les zones tempérées de l'Eurasie et dans quelques pays d'Amérique latine. Ces espèces comprennent *Marrubium vulgare*, *Marrubium supinum*, *Marrubium peregrinum*, *Marrubium alysson*, *Marrubium alyssoides* Pomel et *Marrubium deserti* de Noé, qui se trouvent en Algérie.

Ce genre se caractérise par un calice à 10 dents, dont les 5 dents commissurales sont plus courtes et se terminent en pointe épineuse. Il s'agit d'un arbuste avec des tiges et la face inférieure des feuilles recouvertes d'un duvet blanc tomenteux. Les inflorescences sont regroupées en glomérules verticillés, et les bractées sont linéaires et aiguës. Les fleurs sont de couleur blanche. *Marrubium vulgare* L., communément appelé Marrube commun, est une espèce du genre *Marrubium*. Cette plante herbacée est largement répandue dans les régions tempérées de l'Eurasie et de l'Afrique du Nord. Elle se caractérise par un calice à 10 dents, dont les 5 dents commissurales sont plus courtes et terminées en pointe épineuse. Les tiges et la face inférieure des feuilles sont recouvertes d'un duvet blanc tomenteux. Les inflorescences sont regroupées en glomérules verticillés et les fleurs sont de couleur blanche. [40-44]

#### II.2.1.2. Etymologie

*Marrubium vulgare* L, communément appelé Marrube commun, tire son nom scientifique du latin "marrubium" qui fait référence à une plante amère utilisée à des fins médicinales, et de l'épithète spécifique "vulgare" qui signifie "commun" ou "ordinaire ». [45]



**Figure II.1 :** *Marrubium vulgare* L

#### II.2.1.3. Position taxonomique

La position systématique de l'espèce *Marrubium vulgare* est ainsi : [46]

<b>Règne</b>	Végétale
<b>Embranchement</b>	Angiosperme
<b>Classe</b>	Eudicotylédones
<b>Sous-classe</b>	Gamopétale
<b>Ordre</b>	Lamiales
<b>Famille</b>	Lamiacées
<b>Genre : Marrubium</b>	Marrubium
<b>Espèce</b>	Marrubium vulgare L.

En ce qui concerne la place du *Marrubium vulgare* dans la classification phylogénétique, nous avons le suivant :

<b>Règne</b>	Végétale
<b>Sous règne</b>	Angiosperme
<b>Embranchement</b>	Spermatophytes
<b>Division</b>	Magnoliophytes
<b>Classe</b>	Magnolipsides
<b>Sous classe</b>	Astérides
<b>Ordre</b>	Lamiales
<b>Famille</b>	Lamiacées
<b>Genre</b>	Marrubium
<b>Espèce</b>	Marrubium vulgare L

#### II.2.1.4. Caractères dendrologiques

Les caractères morphologiques de l'espèce *Marrubium vulgare* L, communément appelée Marrube commun, sont les suivants :

- Racines et tiges : Les racines sont ligneuses, pivotantes et ramifiées avec des racines latérales fibreuses. Les tiges sont nombreuses, ramifiées, mesurant environ 20 à 100 cm de hauteur et 5 à 7 mm de largeur. Elles sont de couleur vert clair, ont une section carrée (quadrangulaire) et sont décrites comme ayant une apparence de forme cylindrique. [47,48]
- Feuilles : Les feuilles mesurent environ 1 à 2 pouces de long et sont disposées en paires opposées sur la tige. Elles sont ovales, légèrement émoussées au sommet et rétrécies ou en forme de cœur à la base. La face supérieure des feuilles est ridée et légèrement velue, tandis que la face inférieure présente de fortes nervures. [49]
- Fleurs et graines : Les fleurs sont blanches et regroupées en verticilles axillaires serrés. Elles fleurissent en juillet. Le calice des fleurs est tubulaire en forme d'entonnoir avec 10 dents, et la

corolle est blanche à lavande pâle, tubulaire cylindrique et bilabée. Les étamines sont cachées dans le tube de la corolle et les graines sont contenues dans le fond du calice. [50]

- Trichomes : Les calices, les fleurs et surtout les feuilles sont couverts de différents types de trichomes, tels que des trichomes stellaires, des trichomes glandulaires peltés, des trichomes glandulaires et des trichomes non glandulaires. [51]

- Fruits : Les fruits consistent en quatre akènes lisses et glabres qui mûrissent en automne. Les fleurs et les fruits de la plante dégagent un parfum intense et musqué, et les fruits ont une saveur amère. [52]



**Figure II.2 :** Les différentes parties de *Marrubium vulgare* L.

#### II.2.1.5. Répartition

*Marrubium vulgare* L, également connue sous le nom de marrube commun, est originaire d'Europe et est largement répandue dans la région méditerranéenne, y compris en Afrique du Nord, en Asie, en Australie et en Nouvelle-Zélande. Elle a également été introduite dans certaines régions d'Amérique du Nord, notamment en Californie et au Texas, ainsi qu'en Amérique du Sud (Argentine, Chili, Pérou, Uruguay, etc.). Elle pousse principalement à l'état sauvage le long des routes, dans des lieux incultes, des décombres, des terrains vagues, des prairies chaudes et sèches, ainsi que dans des situations ensoleillées. [53-55]

### **II.2.1.6. Usage et intérêts**

Marrubium vulgare L est largement utilisée dans la médecine traditionnelle en raison de ses nombreux effets bénéfiques sur le corps humain. Les préparations à base de feuilles, ou de feuilles et de fleurs de la plante, sont couramment utilisées pour traiter les problèmes respiratoires tels que les bronchites aiguës ou chroniques, la toux et la coqueluche, en favorisant l'évacuation du mucus accumulé dans les bronches. Elle est également utilisée comme expectorant pour le catarrhe, la grippe, le croup, l'asthme et les infections thoraciques, ainsi que pour traiter la laryngite, l'amygdalite, la pneumonie et la tuberculose. [56]

Les utilisations traditionnelles comprennent également le traitement de l'aménorrhée, des irrégularités et des douleurs menstruelles, des plaies douloureuses et des infections parasitaires. Elle est réputée pour ses propriétés stimulantes, antispasmodiques, diurétiques et laxatives douces pour le traitement de la constipation. Elle a été utilisée dans le passé pour la jaunisse, le diabète, les maux de tête, les troubles nerveux, les obstructions viscérales et utérines, les problèmes de bile, les maladies du foie et de la rate. En usage externe, les feuilles sont utilisées pour nettoyer les lésions de la peau, les ulcères et les muqueuses malades. Elles sont également utilisées dans les inflammations, les affections oculaires, la cécité nocturne et pour renforcer les dents. La pâte de feuilles est appliquée sur les furoncles et utilisée pour les rhumatismes.

En termes d'utilisation médicinale, Marrubium vulgare L favorise la transpiration, aidant ainsi à faire baisser la fièvre et à rafraîchir le corps. Elle aide également à éliminer l'excès d'eau et la sensation de ballonnement. Certains herboristes l'utilisent comme tonique circulatoire pour aider à réduire la pression artérielle, grâce à son effet relaxant sur le tissu cardiaque. Cependant, il est important de consulter un médecin avant de l'utiliser dans cette situation, car des doses plus élevées peuvent entraîner des rythmes cardiaques anormaux.[57]

## **II.3. Le cuivre**

### **II.3.1. Généralités**

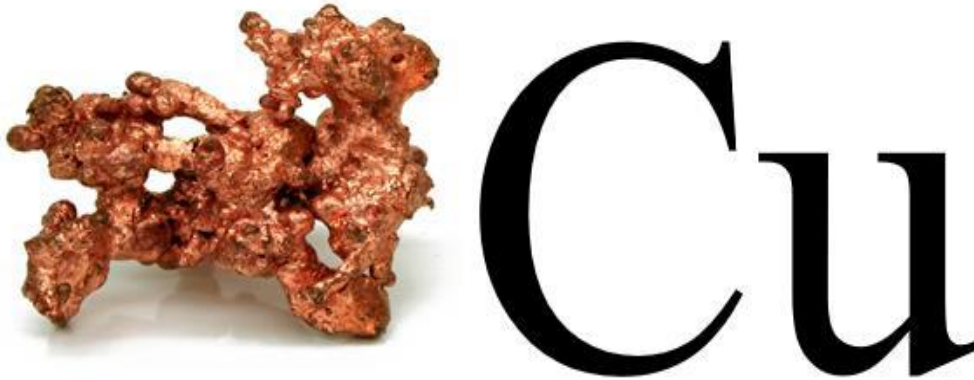
Le cuivre est un métal rouge orangé. Il est très malléable et ductile, presque mou. Ses capacités en conductivité thermique et électriques sont très élevées.

A l'air libre, il s'altère et on voit une couche de couleur vert-grise, appelée patine ou vert-de-gris et qui recouvre le cuivre. C'est le dioxyde de carbone et non l'air qui oxyde le cuivre. [58]

Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc).

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc).



**Figure II.3 :** Le métal et le symbole de cuivre.

La plupart des acides attaquent le cuivre. Il se dissout parfaitement dans l'acide nitrique.

### **II.3.2. Propriété physiques et chimiques du cuivre**

#### **II.3.2.1. Propriétés électrochimiques**

Le cuivre, métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydation possibles :  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{+2}$ .

Sa couleur fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. L'air sec et l'eau pure sont sans action sur le cuivre. Tout cela confirme le caractère relativement noble de ce métal.

Le potentiel standard du couple  $\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}$  est supérieur à celui de l'hydrogène. Par conséquent, le cuivre n'est ainsi pas corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants ; par contre, les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage (sulfochromique, sulfonitrique). En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passivera par formation superficielle d'oxydes ; également article Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi .

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions  $\text{Cu}^+$  des complexes très stables, produisant une très forte corrosion du cuivre, même en l'absence d'oxydants. En effet, dans ces milieux, le domaine de passivation est excessivement réduit et le potentiel d'équilibre du cuivre abaissé à une valeur considérablement plus basse » (autrement dit, le cuivre devient beaucoup moins noble). [58,59]

#### **II.3.2.2. Propriétés physiques**

Le cuivre est relativement mou et ductiles et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner, par exemple, les laitons et les bronzes

Les principales caractéristiques physiques du cuivre sont données dans le tableau II.2. [58]

**Tableau II.1** : Principales caractéristiques physiques du cuivre.

	Détails
Formule	Cu
No atomique	29
État physique	Solide
Dureté	3
Masse molaire	63.54 g/mol
Point de fusion	1084.62°C
Point d'ébullition	2562°C
Masse volumique	8.97 g/cm <sup>3</sup>
Rouge	Couleur
Rayon métallique	1.28 Å
Conductivité électrique	59.6 10 <sup>6</sup> S/m
Conductivité thermique	Conductivité thermique 401 w/m. k
Résistivité électrique	$\rho = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot M$
Énergie de fusion	13,05 kJ·mol <sup>-1</sup>
Chaleur massique	380 J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

### II.3.3. Utilisation du cuivre

Le cuivre est le métal le plus utilisé dans le monde après le fer et l'aluminium. Il est utilisé sous sa forme de corps simple, et parfois en alliages.

Le cuivre est utilisé dans nombreux domaines notamment :

-Il est utilisé a longtemps en architecture, comme matériau de couverture étanche. Souvent, il a été utilisé dans la confection des toitures en forme de dôme .

-Le cuivre est utilisé en industrie pour la réalisation de conducteurs électriques, grâce à sa forte conductivité (Fabrication des câbles électriques et composants électronique). Sa conductibilité thermique est également appréciée (fabrication des chaudières ou d'échangeurs de chaleur). Par contre, on l'utilise assez peu dans l'industrie ménagère en raison de son prix élevé. [58]

## II.4. Réactifs, solvants et électrolyte

### II.4.1. Matériaux utilisés

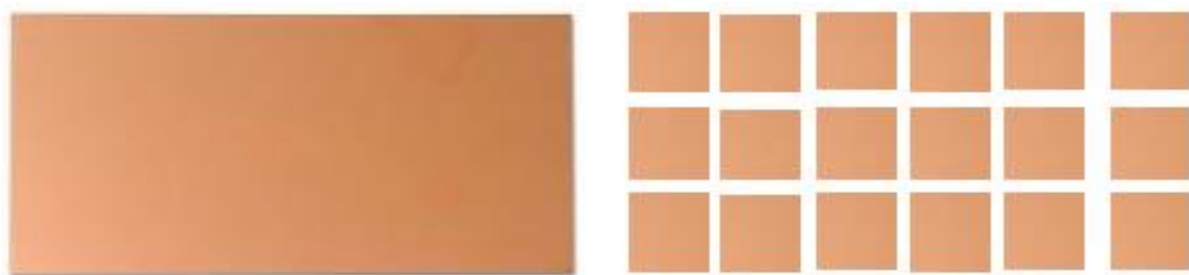
- le matériau testé dans cette étude est le cuivre.

- l'inhibiteur utilisé cette étude est l'extrait de Marrubium vulgare L.

### II.4.2. Préparation des échantillons

#### II.4.2.1. Découpage

On coupe la plaque en cuivre pour obtenir des plaquettes carrés (1x1cm<sup>2</sup>).



**Figure II.4 :** Plaque de cuivre avant et après le découpage

Avec le pied à coulisse, on prend les mesures des plaquettes (longueurs L, largeurs J, épaisseurs e) puis on les pèse avec une balance analytique de précision et on calcule la surface selon la relation suivante :

$$S = 2 \times ((L \times J) + (L \times e) + (J \times e))$$

#### II.4.2.2. Polissage

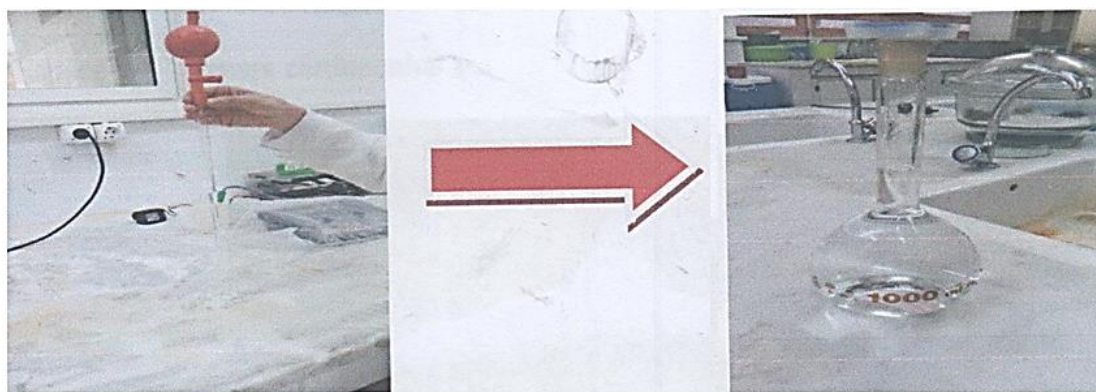
Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les échantillons subissent avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon au papiers abrasifs de granulométries fine. Ensuite, elles sont rincées à l'eau à l'eau de robinet pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique, puis rincée à l'acétone d'un nettoyage et dégraissages chimique qui élimine les corps indésirables, puis rincée l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone, et enfin l'échantillon est séché par un séchoir électrique à fin d'éviter la formation immédiate des produits de corrosion.



**Figure II.5 :** Plaque de cuivre avant polissage (A) et après le découpage polissage (B)

#### II.4.2.3. Préparation des solutions électrolytiques

La préparation de la solution électrolytiques (HCl 0.5M) a été obtenu par la dilution de 41.80ml de HCl dans un litre de l'eau distillé, de l'acide commerciale 37% et 1.18 densité, l'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.



**Figure II.6 :** Préparation de la solution électrolytiques (HCl 0.5M)

#### II.4.2.4. Préparation de l'inhibiteur

L'extrait hydro-méthanolique de l'extrait de *Marrubium vulgare* L a été obtenu par la méthode de macération à froid.

Les feuilles de la plante ont été nettoyées et séchées à température ambiante, ensuite broyées à l'aide d'un broyeur électrique. 180 grammes de broyat ont été macérées dans 1440 mL méthanol et 360 mL d'eau distillée (80/20) pendant 96 heures sous agitation. Après la filtration par papier filtre et coton hydrophile, le filtrat obtenu est évaporé à l'aide du rotavapeur suivi par le séchage dans l'étuve de type MEMMERT de à température ambiante, l'extrait obtenu est conservé au réfrigérateur (4°C) jusqu'à l'utilisation.

#### II.4.2.5. Préparation des solutions inhibitrice

Après la préparation les inhibiteurs, nous préparons des solutions, avec l'inhibiteur à différentes concentrations.

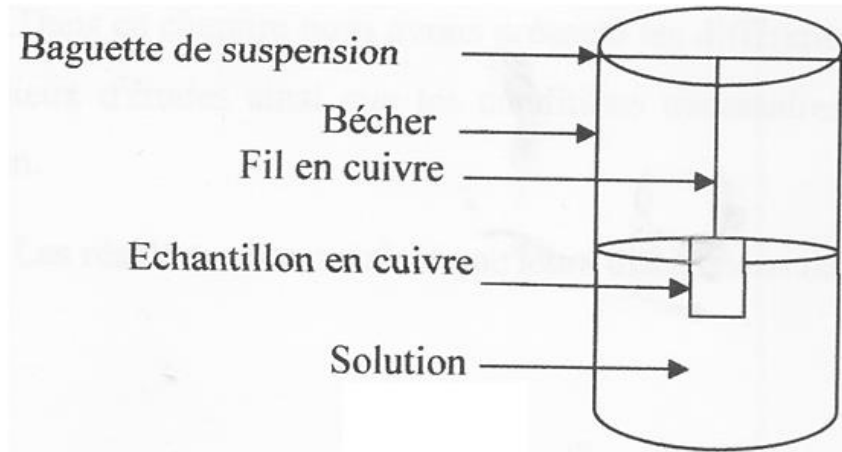
<b>Concentration (ppm)ou mg/l</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>
<b>Concentration (g/l)</b>	<b>0.1</b>	<b>0.2</b>	<b>0.3</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>

On met les différentes concentrations de Dans des flacons de 100 ml

#### II.5. Manipulation de la méthode perte de masse

Cette méthode dont le dispositif est représenté dans la figure II.9 nécessite le matériel de laboratoire suivant :

- Échantillons.
- Béchers.
- Balance de précision.
- Baguette de suspension.
- Fil de cuivre.



**Figure II.7 :** Dispositif expérimentale de la méthode perte de masse

- Les surfaces préparées sont rincées et dégraissées avec l'acétone pour éliminer toutes les traces, puis ils sont lavés avec l'eau distillée, séchées puis immergés une fois dans les flacons de la solution corrosif et une autre fois dans la solution inhibitrice, à des temps précis.
- À la fin de chaque test les pièces testées sont rincées avec de l'eau distillée et séchées ensuite, les pièces sont pesées.
- Les essais sont réalisés à la température ambiante.
- La durée d'immersion a été fixée à 0h,2h,4h,6h,8h,24h, pour tous les tests.
- Chaque essai a été répété au moins trois fois, afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

# Chapitre III

## Résultats et discussions

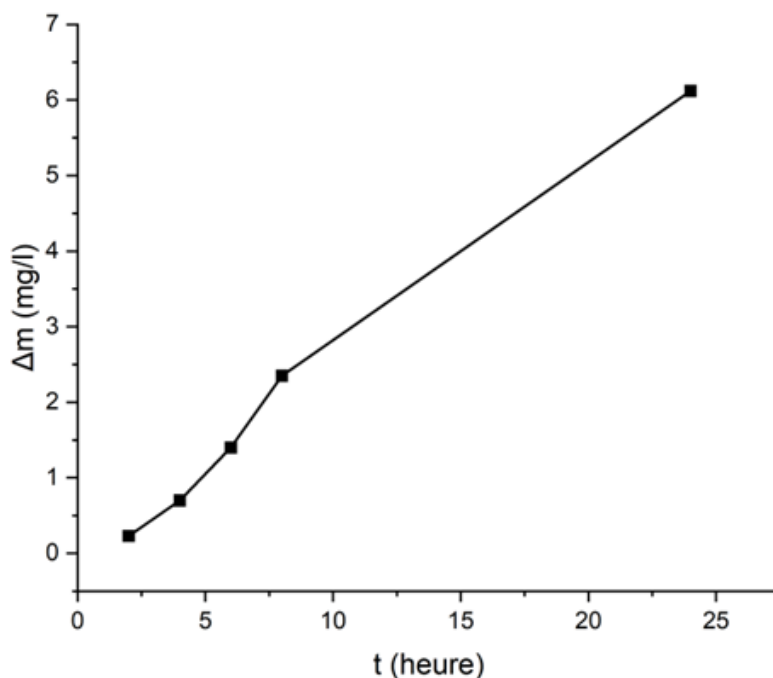
Dans la présente étude nous avons utilisés la méthode gravimétrique pour suivre la corrosion d'un échantillon de cuivre en milieu acide chlorhydrique HCl (0.5 M) , et nous avons calculé plusieurs paramètres tels que la Vitesse de corrosion  $V_{corr}$ , l'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) ainsi que le taux de recouvrement de cuivre après un temps d'immersion , en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations à une température ambiante, en utilisant comme inhibiteur de corrosion l'extrait de Marrubium vulgare .

### III.1 Cinétique de corrosion Sans inhibiteur

La vitesse de corrosion de cuivre immergé dans les solutions sont déterminés par la méthode gravimétrique. Les séries d'expérience ci-dessous sont réalisés sans inhibiteur de corrosion, dans un but de déterminer les concentrations optimales assurant une protection maximale du métal.

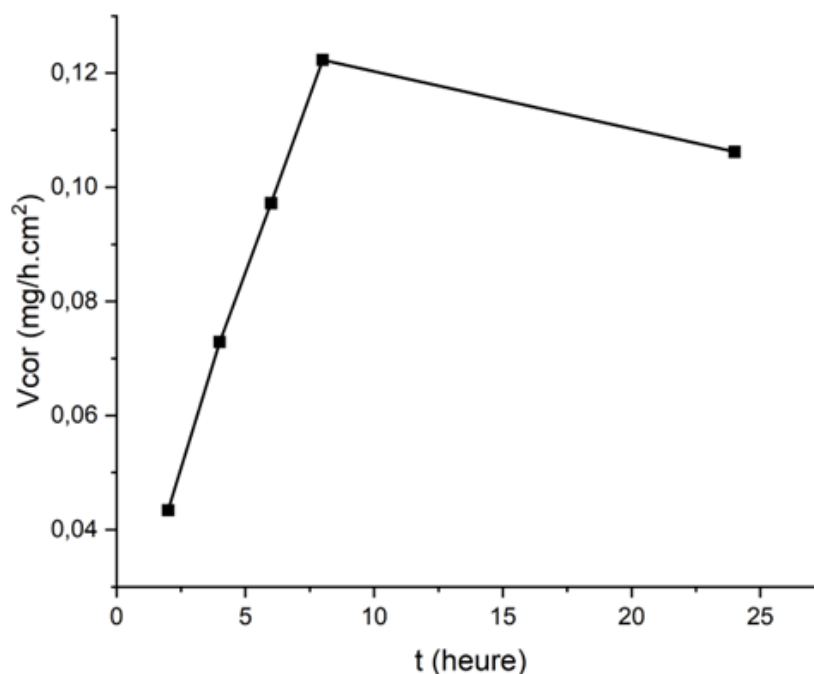
**Tableau III.1 :** Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5 M) sans inhibiteur à  $T = T_{ambiente}$ .

Temps (heure)	2	4	6	8	24
$\Delta m$ (mg)	0.23	0.70	1.40	2.35	6.12
$V_{cor}$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	0.0434	0.0729	0.0972	0.1223	0.1062



**Figure III.1 :** Évaluation de la perte de masse de cuivre en fonction de temps en milieu corrosif HCl (0.5M) en absence d'inhibiteur

La figure III.1 représente la variation de la perte de masse de cuivre en fonction de temps en milieu corrosif HCl (0.5M) en absence d'inhibiteur, La perte de masse de cuivre augmente légèrement à 6.12 mg après 24 heures d'immersion.



**Figure III.2 :** Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre en fonction de temps en milieu corrosif HCl (0.5M) en absence d'inhibiteur

L'analyse des résultats de la figure III.2, montre que la vitesse de corrosion de cuivre augmente avec l'augmentation de temps d'immersion à 6 heure ( $V_{max} = 0.1223 \text{ mg/h.cm}^2$ ) suivi d'une diminution de la vitesse de corrosion à 24 heure ( $V = 0.1062 \text{ mg/h.cm}^2$ ).

### III.2. Cinétique de corrosion en présence de l'inhibiteur

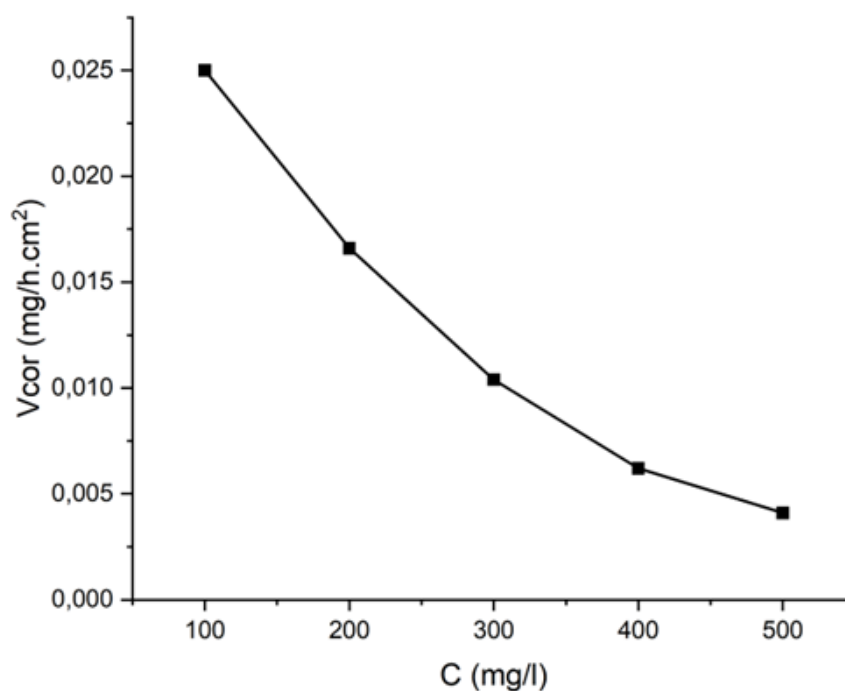
#### III.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

Le tableau III.2 regroupe les résultats de la vitesse de corrosion  $V_{corr}$ , l'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) ainsi que le taux de recouvrement  $\theta$  de cuivre, obtenus après 2 heures d'immersion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur.

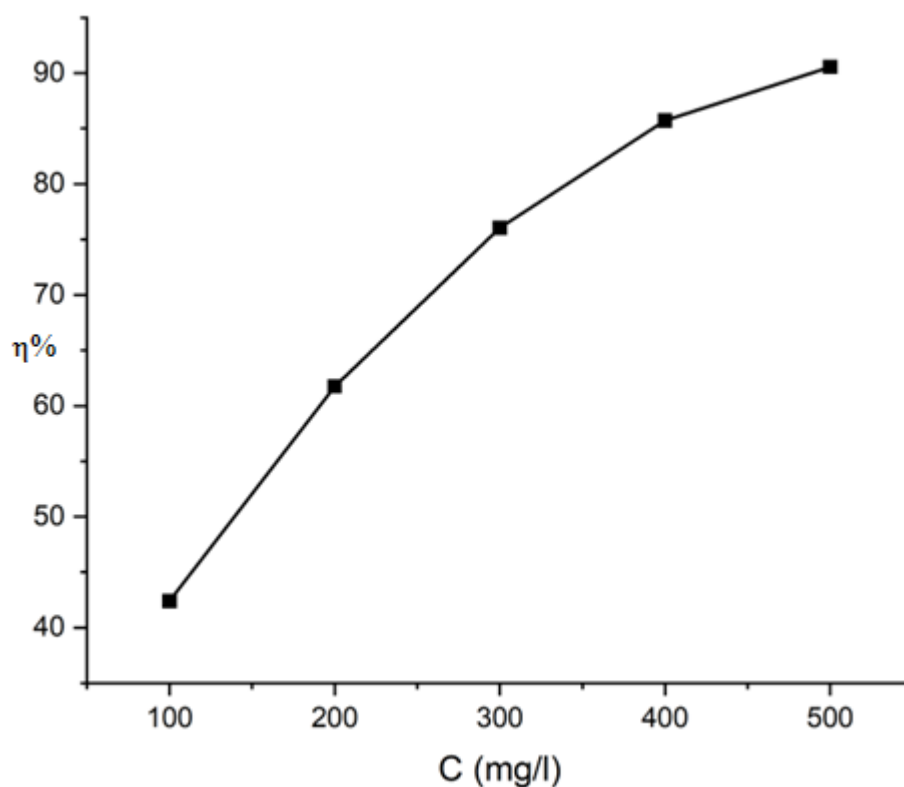
**Tableau III.2 :** Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à  $T = T_{ambiante}$  et 2 heures d'immersion.

C (mg/l)	$\Delta m$ (mg)	$V_{cor}(\text{mg/h.cm}^2)$	$\theta$	$\eta\%$
0	0.23	0.0434	-	-
100	0.12	0.0250	0.4239	42.39
200	0.08	0.0166	0.6175	61.75
300	0.05	0.0104	0.7603	76.03
400	0.03	0.0062	0.8571	85.71
500	0.02	0.0041	0.9055	90.55

En traçant la variation de la vitesse de corrosion de cuivre après 2 heure d'immersion en milieu acide HCl (0.5M) en fonction de la concentration de l'inhibiteur, et d'autre part la variation de l'efficacité inhibitrice dans les mêmes conditions.



**Figure III.3 :** Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 2 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).



**Figure III.4 :** Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 2 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).

D'après les résultats présentés dans le Tableau III.2, on peut conclure qu'il y a une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et par conséquent, une diminution de la vitesse de corrosion (figure III.3 et III.4). Ceci indique que l'extrait possède de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de cuivre. A partir de ces résultats, il en résulte que, la concentration critique de cet extrait est de l'ordre de 125mg/l, cette concentration nous donne une efficacité maximale de 90.55%.

### III.2.2. Influence du temps d'immersion de l'inhibiteur

#### III.2.2.1. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 2h

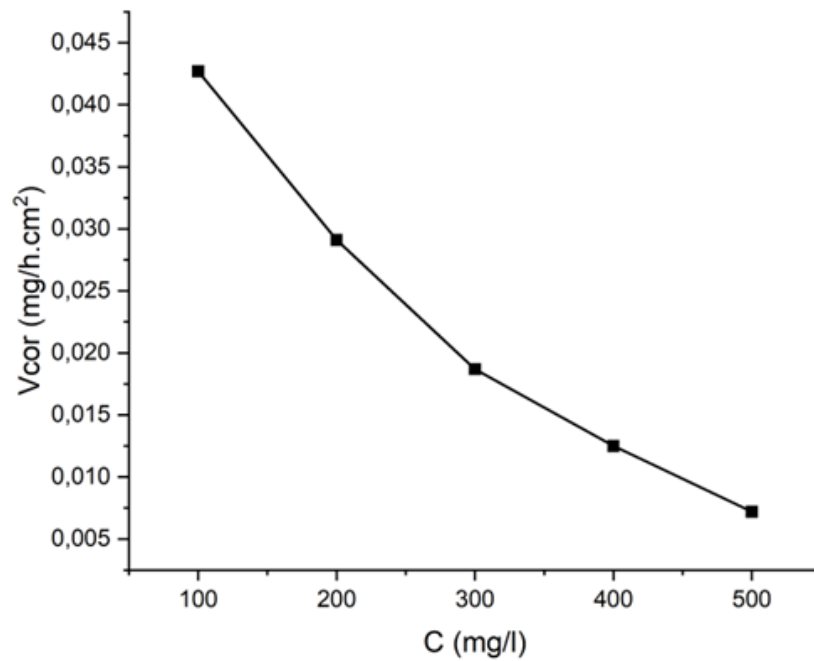
Les résultats que nous avons obtenus dans ces conditions ont été rassemblés dans le tableau III.2 et représentés dans les figures III.3 et III.4, elles sont étudiées et analysées dans l'élément III.2.1.

#### III.2.2.2. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 4h

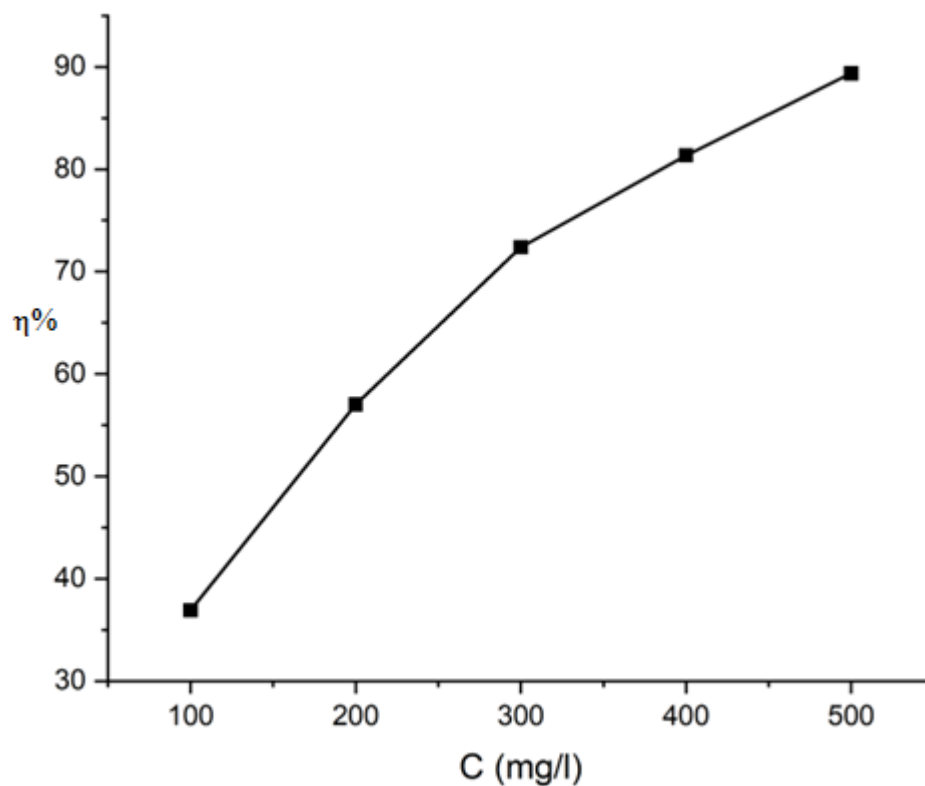
**Tableau III.3 :** Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à T = Tambiente et 4heure d'immersion.

C (mg/l)	$\Delta m$ (mg)	$V_{cor}$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	$\theta$	$\eta\%$
0	0.65	0.0677	-	-
100	0.41	0.0427	0.3692	36.92
200	0.28	0.0291	0.5701	57.01
300	0.18	0.0187	0.7237	72.37
400	0.12	0.0125	0.8135	81.35
500	0.07	0.0072	0.8936	89.36

En traçant la variation de la vitesse de corrosion de cuivre après 4 heure d'immersion en milieu acide HCl (0.5M) en fonction de la concentration de l'inhibiteur, et d'autre part la variation de l'efficacité inhibitrice dans les mêmes conditions.



**Figure III.5 :** Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 4 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).



**Figure III.6 :** Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 4 heure d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).

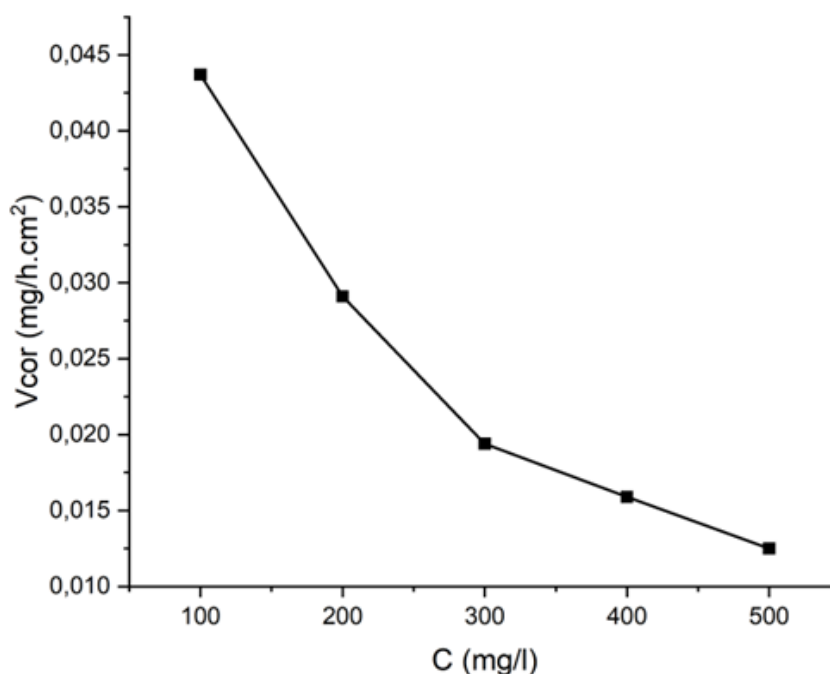
### III.2.2.3. Temps d'immersion de l'inhibiteur $t = 6h$

Le tableau III.4 regroupe les résultats de la vitesse de corrosion  $V_{cor}$ , l'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) ainsi que le taux de recouvrement  $\theta$  de cuivre, obtenus après 6 heures d'immersion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur.

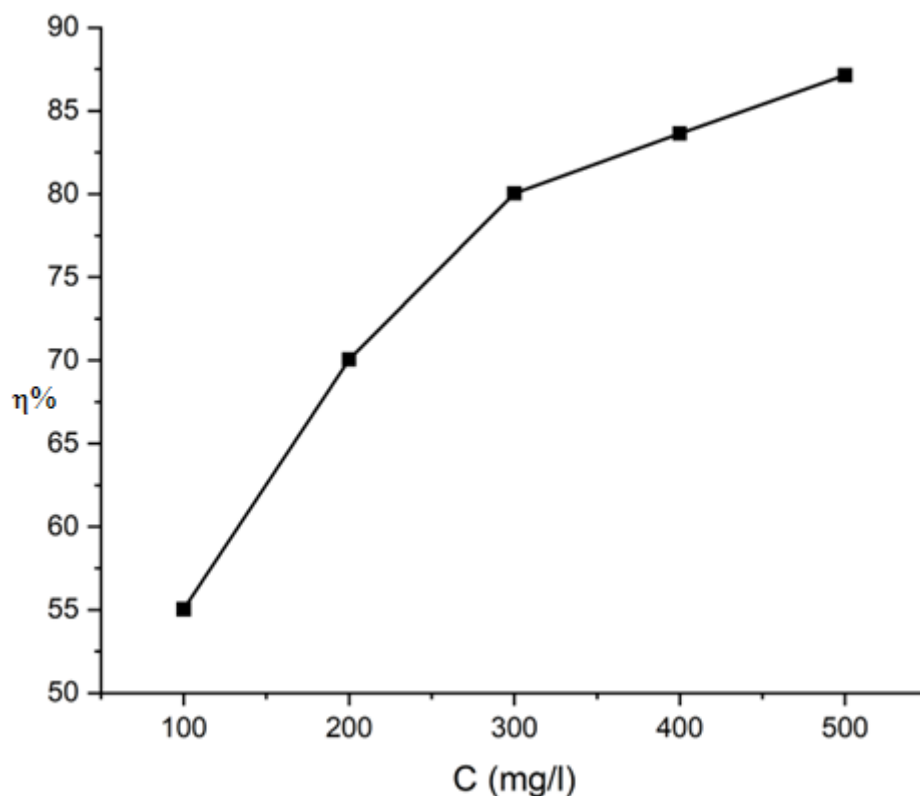
**Tableau III.4 :** Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à  $T = T_{ambiante}$  et 6 heures d'immersion.

C (mg/l)	$\Delta m$ (mg)	$V_{cor}$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	$\theta$	$\eta\%$
0	1.40	0.0972	-	-
100	0.63	0.0437	0.5504	55.04
200	0.42	0.0291	0.7006	70.06
300	0.28	0.0194	0.8004	80.04
400	0.23	0.0159	0.8364	83.64
500	0.18	0.0125	0.8714	87.14

En traçant la variation de la vitesse de corrosion de cuivre après 6 heures d'immersion en milieu acide HCl (0.5M) en fonction de la concentration de l'inhibiteur, et d'autre part la variation de l'efficacité inhibitrice dans les mêmes conditions.



**Figure III.7 :** Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 6 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).



**Figure III.8:** Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 6 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).

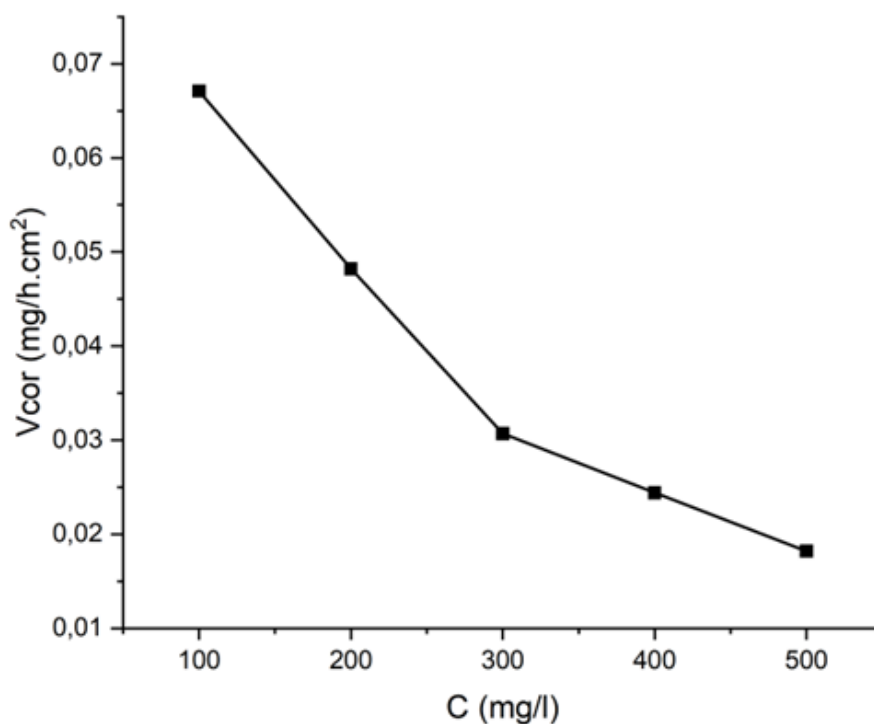
#### III.2.2.4. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 8h

Le tableau III.5 regroupe les résultats de la vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$ , l'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) ainsi que le taux de recouvrement  $\theta$  de cuivre, obtenus après 8 heures d'immersion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur.

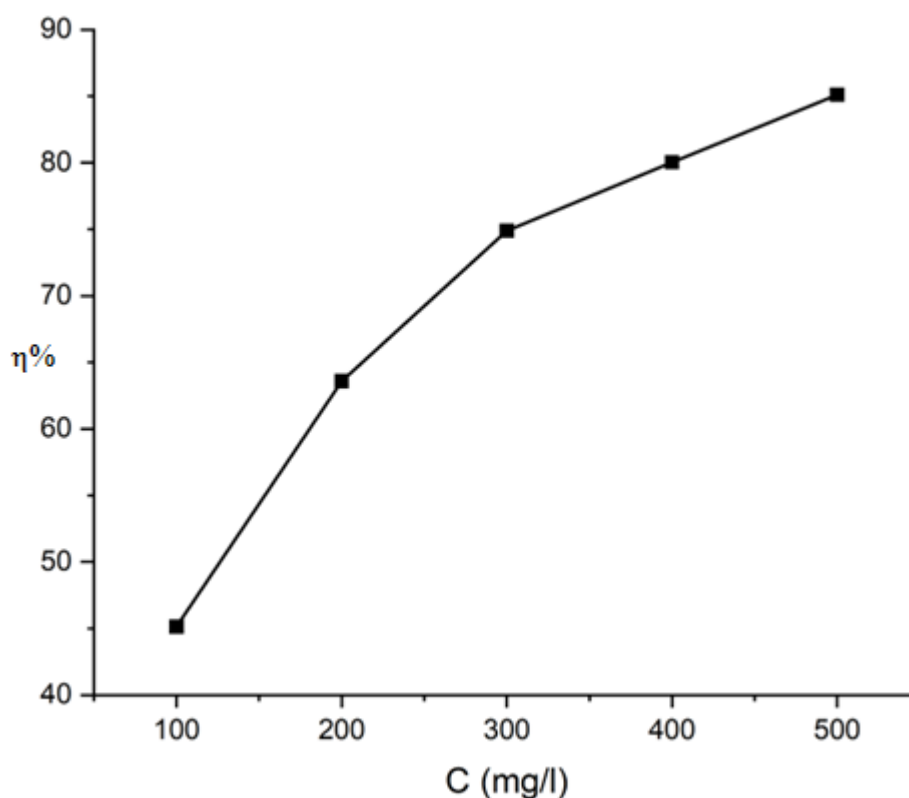
**Tableau III.5 :** Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à  $T = T_{\text{ambiante}}$  et 8 heures d'immersion

C (mg/l)	$\Delta m$ (mg)	$V_{\text{cor}}$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	$\theta$	$\eta\%$
0	2.35	0.1223	-	-
100	1.29	0.0671	0.4513	45.13
200	0.85	0.0482	0.6358	63.58
300	0.59	0.0307	0.7489	74.89
400	0.47	0.0244	0.8004	80.04
500	0.35	0.0182	0.8511	85.11

En traçant la variation de la vitesse de corrosion de cuivre après 8 heures d'immersion en milieu acide HCl (0.5M) en fonction de la concentration de l'inhibiteur, et d'autre part la variation de l'efficacité inhibitrice dans les mêmes conditions.



**Figure III.9 :** Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 8 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).



**Figure III.10:** Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 8 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).

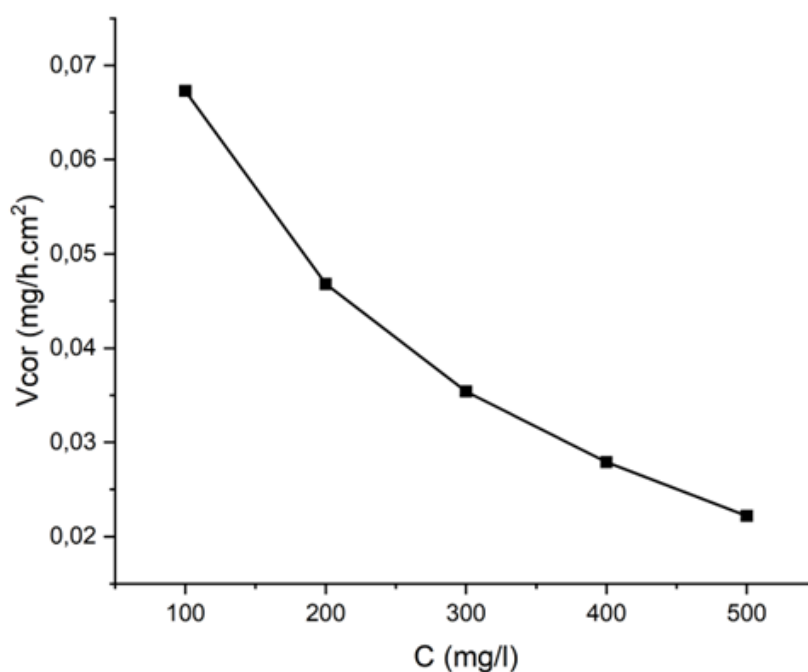
### III.2.2.5. Temps d'immersion de l'inhibiteur t = 24h

Le tableau III.6 regroupe les résultats de la vitesse de corrosion  $V_{cor}$ , l'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) ainsi que le taux de recouvrement  $\theta$  de cuivre, obtenus après 48 heures d'immersion de cuivre en milieu acide HCl (0.5 M) à différentes concentrations de l'inhibiteur.

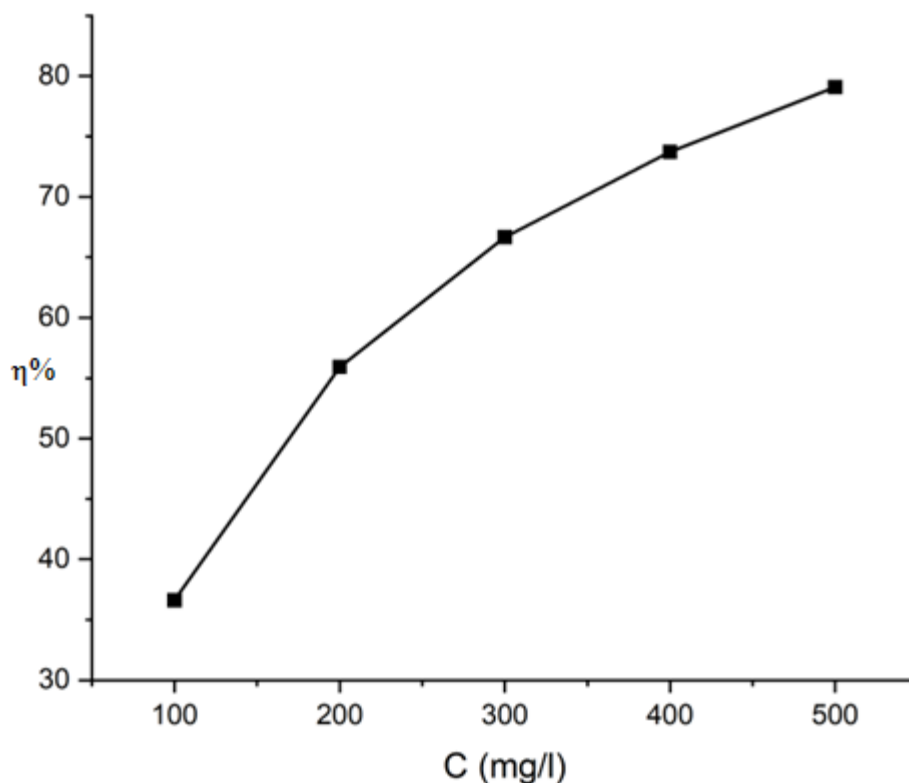
**Tableau III.6 :** Cinétique de corrosion de cuivre en milieu acide HCl (0.5M) à différentes concentrations de l'inhibiteur à  $T = T_{ambiente}$  et 48 heures d'immersion

C (mg/l)	$\Delta m$ (mg)	$V_{cor}$ (mg/h.cm <sup>2</sup> )	$\theta$	$\eta\%$
0	6.12	0.1062	-	-
100	3.88	0.0673	0.3662	36.62
200	2.70	0.0468	0.5593	55.93
300	2.04	0.0354	0.6666	66.66
400	1.61	0.0279	0.7372	73.72
500	1.28	0.0222	0.7909	79.09

En traçant la variation de la vitesse de corrosion de cuivre après 24 heures d'immersion en milieu acide HCl (0.5M) en fonction de la concentration de l'inhibiteur, et d'autre part la variation de l'efficacité inhibitrice dans les mêmes conditions.



**Figure III.11 :** Évolution de la vitesse de corrosion de cuivre à différentes concentrations de l'inhibiteur après 24 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).



**Figure III.12:** Évolution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations après 24 heures d'immersion en milieu corrosif HCl (0.5M).

À partir des résultats obtenus nous constatons que :

- la perte de masse du cuivre diminue en présence de l'inhibiteur pour les différentes périodes d'immersion dans le milieu corrosif.

- Dans tous les cas, il y'a une diminution de la vitesse de corrosion en fonction de la durée d'immersion en présence de l'inhibiteur et d'autre part, il y'a une augmentation de l'efficacité inhibitrice dans les différentes durées d'immersion

- L'efficacité inhibitrice optimale est enregistré en présence de 500 mg/L de l'extrait dans les différentes périodes d'immersion.

- L'efficacité inhibitrice maximale est enregistré en présence de 90.55 mg/L de l'extrait après 2 heures d'immersion, est de 90.55%.

Cette augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration est le résultat de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbe davantage à la surface du métal et couvre les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche protectrice qui réduit la réactivité du métal. [60,61].

### III.2.3. Types d'isotherme d'adsorption

Les valeurs de taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations de l'inhibiteur obtenues à partir des mesures de perte de poids à différentes durées d'immersion, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption des inhibiteurs. Ainsi,

différentes isothermes comprenant Lungmuir, Temkin et Framkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Pour cela il faut tracer les courbes :

- En traçant  $C/\theta=f(C)$  pour l'isotherme Lungmuir
- En traçant  $\theta = f(\ln(C))$  pour l'isotherme Temkin
- En traçant  $\ln (C (1- \theta)/ \theta) = f(C)$  pour l'isotherme Framkin

Les tableaux suivants regroupent les résultats obtenus à différentes périodes d'immersion que nous utiliserons pour tracer les courbes de chaque isotherme.

**Tableau III.7 :** Résultats obtenu après 2h d'immersion

C (mg/l)	$\theta$	$\eta$ %	$C/\theta$	$\ln(C)$	$\ln (C (1-\theta)/\theta)$
100	0.4239	42.39	235.90	4.6051	4.9119
200	0.6175	61.75	323.88	5.2983	4.8193
300	0.7603	76.03	394.58	5.7037	4.5494
400	0.8571	85.71	466.69	5.9914	4.2000
500	0.9055	90.55	552.12	6.2146	3.9542

**Tableau III.8 :** Résultats obtenu après 4h d'immersion

C (mg/l)	$\theta$	$\eta$ %	$C/\theta$	$\ln(C)$	$\ln (C (1-\theta)/\theta)$
100	0.3692	36.92	270.85	4.6051	5.1408
200	0.5701	57.01	350.81	5.2983	5.0160
300	0.7237	72.37	414.53	5.7037	4.7408
400	0.8135	81.35	491.70	5.9914	4.5158
500	0.8936	89.36	559.53	6.2146	4.0865

**Tableau III.9 :** Résultats obtenu après 6h d'immersion

C (mg/l)	$\theta$	$\eta$ %	$C/\theta$	$\ln(C)$	$\ln (Cx(1-\theta)/\theta)$
100	0.5504	55.04	181.68	4.6051	4.4028
200	0.7006	70.06	285.46	5.2983	4.4481
300	0.8004	80.04	374.81	5.7037	4.3149
400	0.8364	83.64	478.24	5.9914	4.3597
500	0.8714	87.14	573.78	6.2146	4.3012

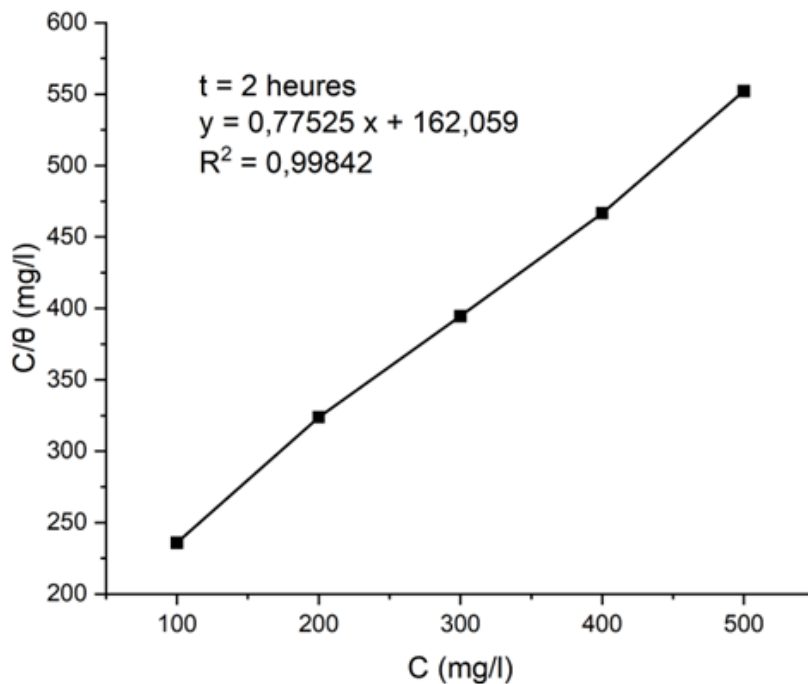
**Tableau III.10** : Résultats obtenu après 8h d'immersion

C (mg/l)	$\theta$	$\eta$ %	C/ $\theta$	Ln(C)	Ln (C(1- $\theta$ )/ $\theta$ )
100	0.4513	45.13	221.58	4.6051	4.8005
200	0.6358	63.58	313.23	5.2983	4.7411
300	0.7489	74.89	400.58	5.7037	4.6110
400	0.8004	80.04	499.75	5.9914	4.6026
500	0.8511	85.11	587.47	6.2146	4.4713

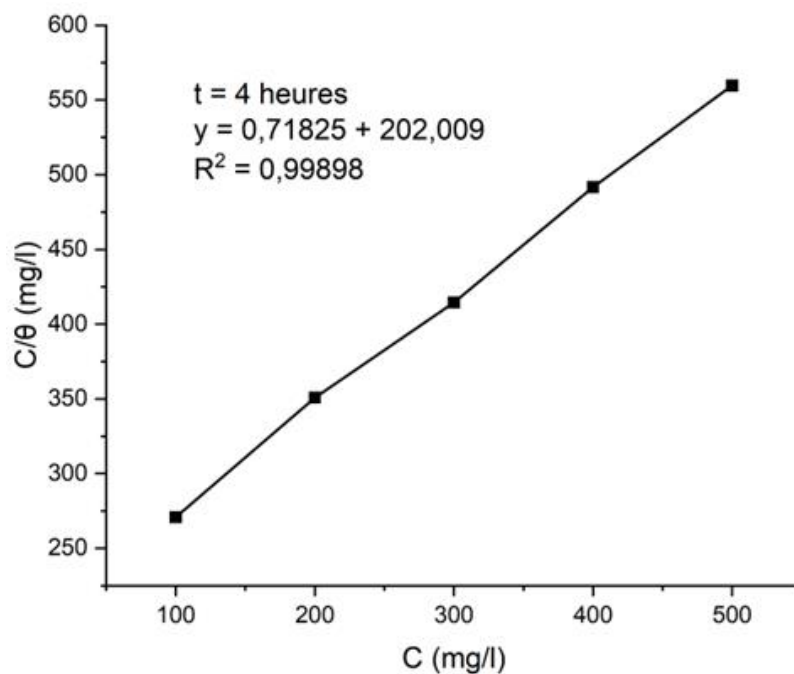
**Tableau III.11** : Résultats obtenu après 24h d'immersion

C (mg/l)	$\theta$	$\eta$ %	C/ $\theta$	Ln(C)	Ln (C(1- $\theta$ )/ $\theta$ )
100	0.3662	36.62	273.07	4.6051	5.1537
200	0.5593	55.93	357.58	5.2983	5.0599
300	0.6666	66.66	450.04	5.7037	5.0109
400	0.7372	73.72	542.59	5.9914	4.9599
500	0.7909	79.09	632.19	6.2146	4.8842

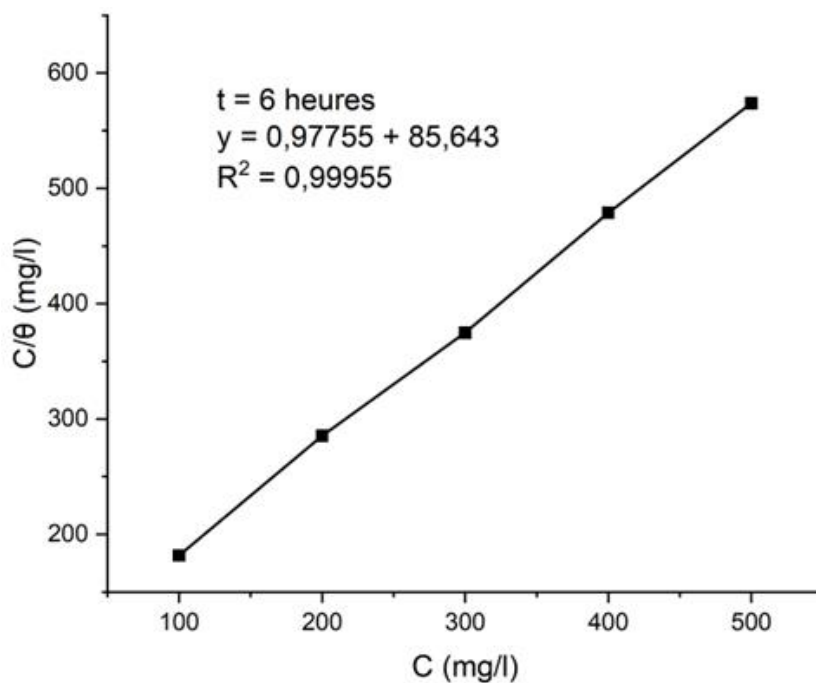
### III.2.3.1. Isotherme Lungmuir



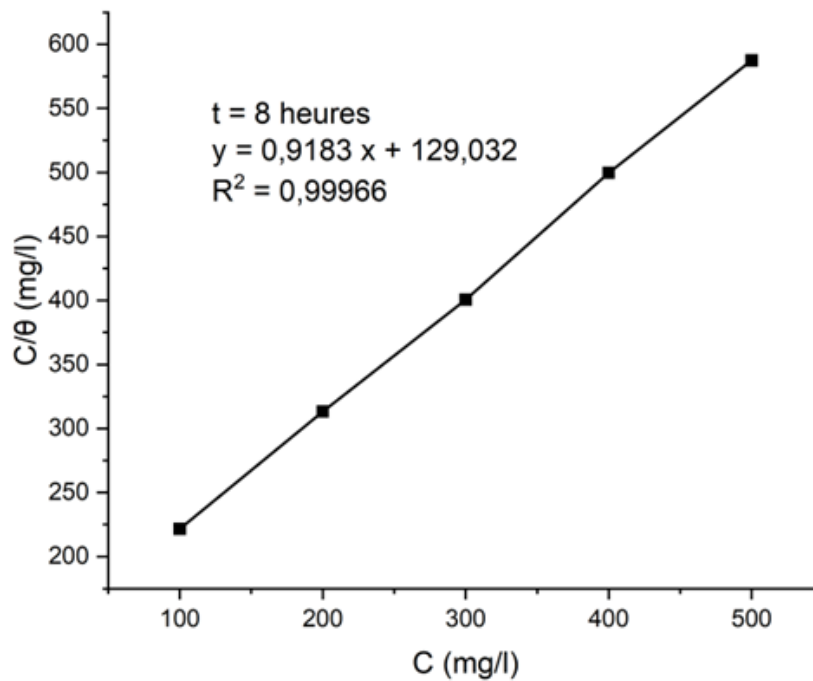
**Figure III.13** : Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 2 heures d'immersion.



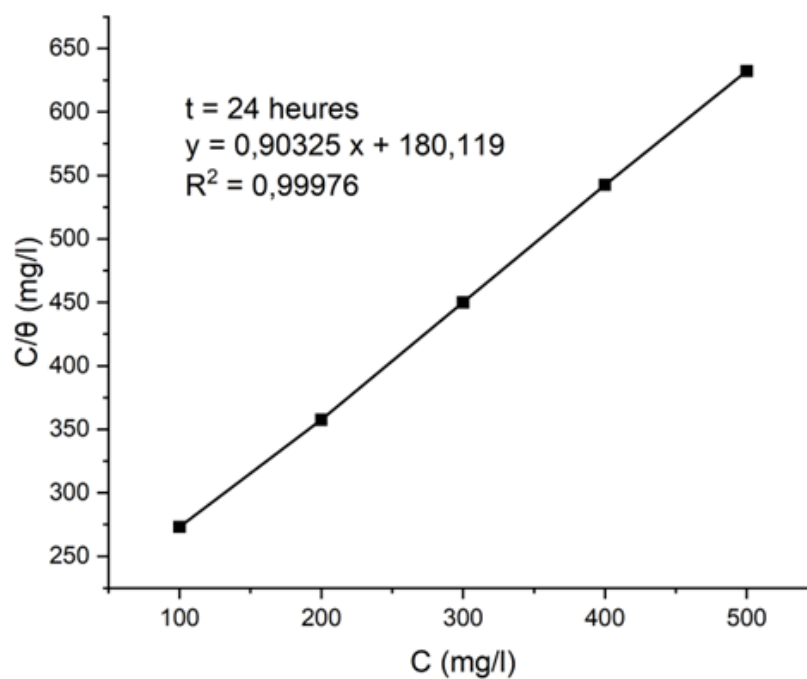
**Figure III.14 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 4 heures d'immersion.



**Figure III.15 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 6 heures d'immersion.

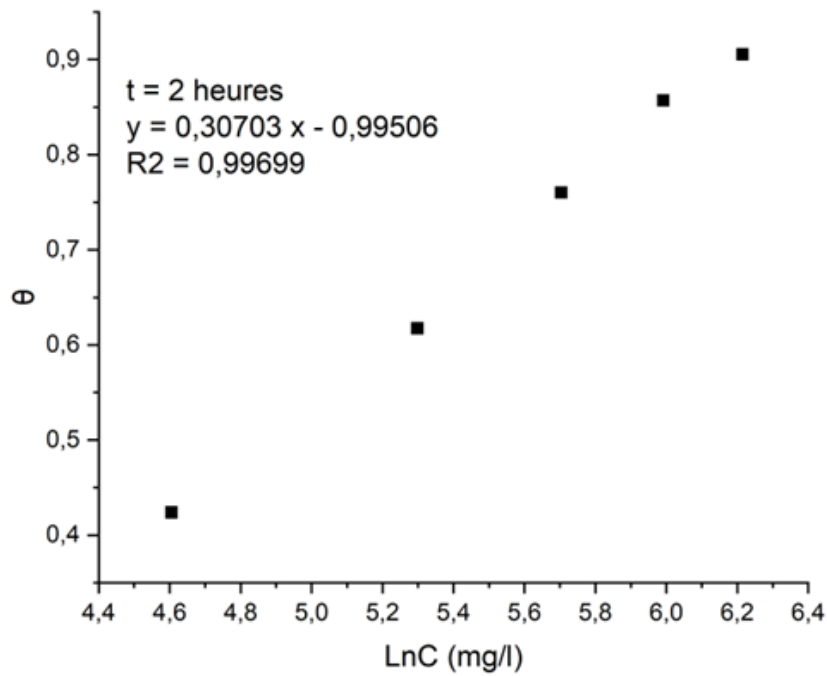


**Figure III.16 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 8 heures d'immersion.

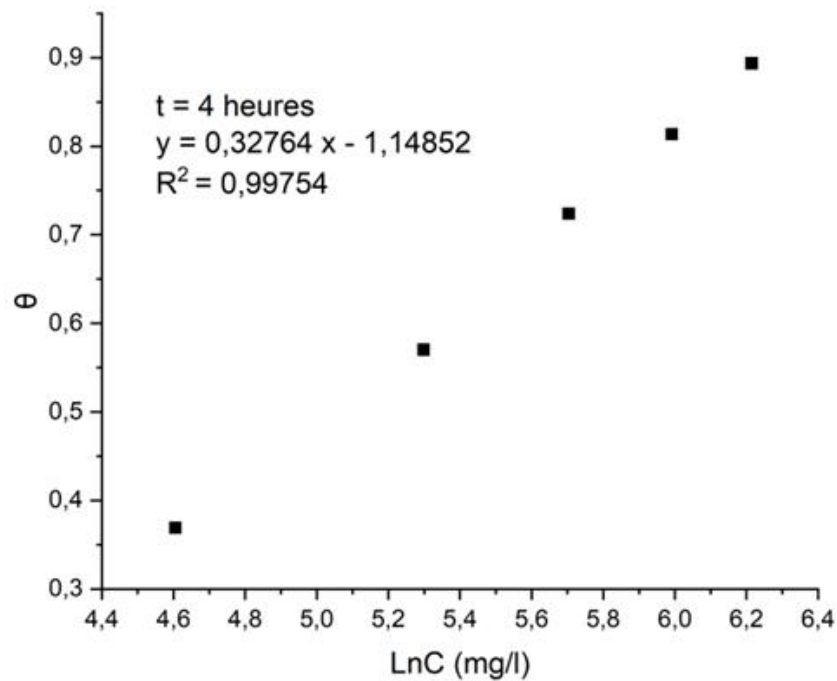


**Figure III.17 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Langmuir après 24 heures d'immersion.

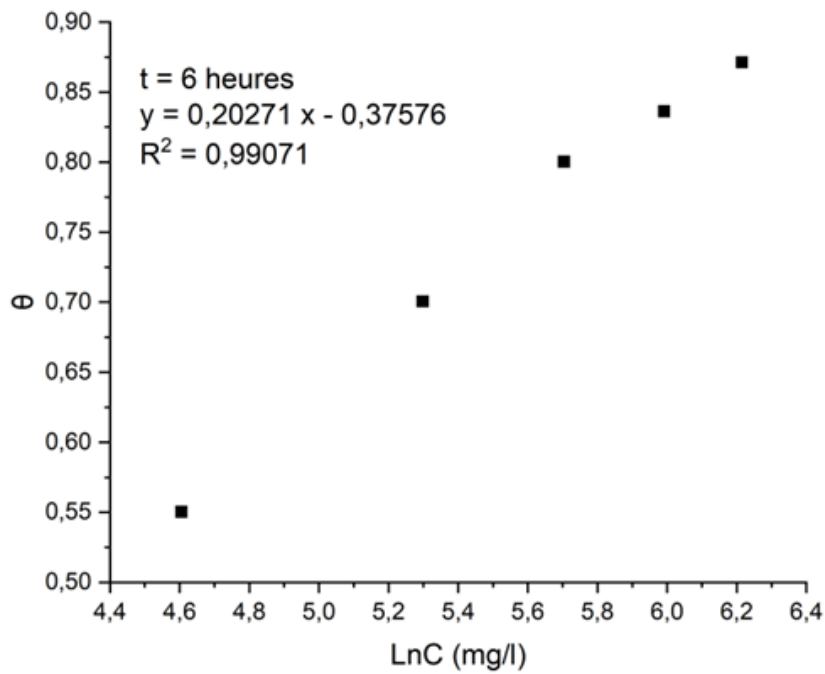
### III.2.3.2. Isotherme Temkin



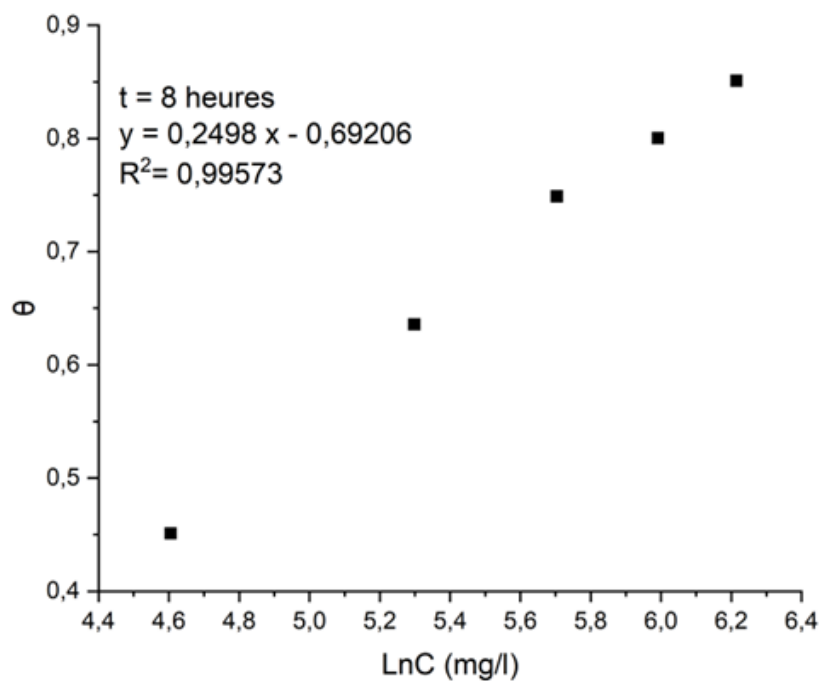
**Figure III.18 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 2 heures d'immersion.



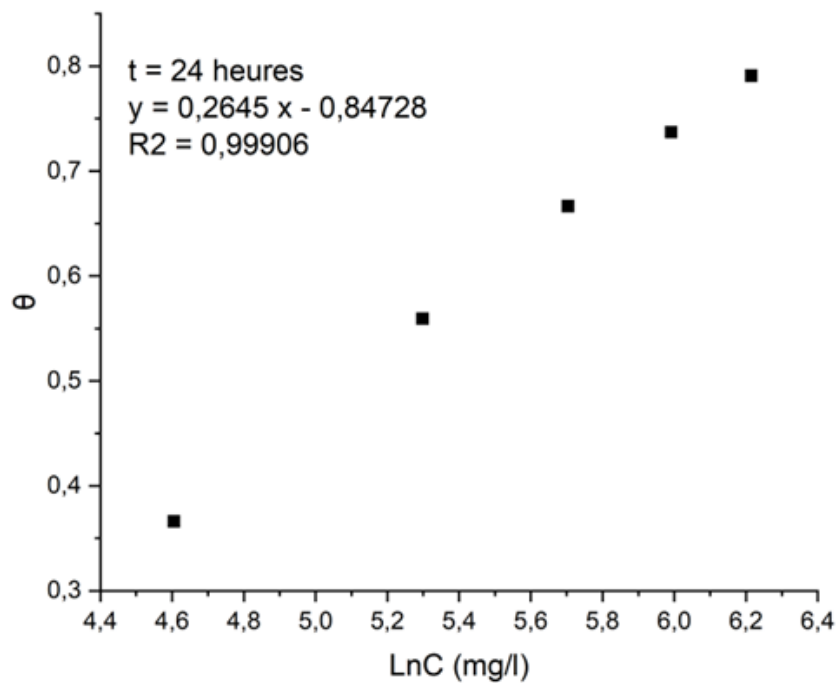
**Figure III.19 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 4 heures d'immersion.



**Figure III.20 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 6 heures d'immersion.

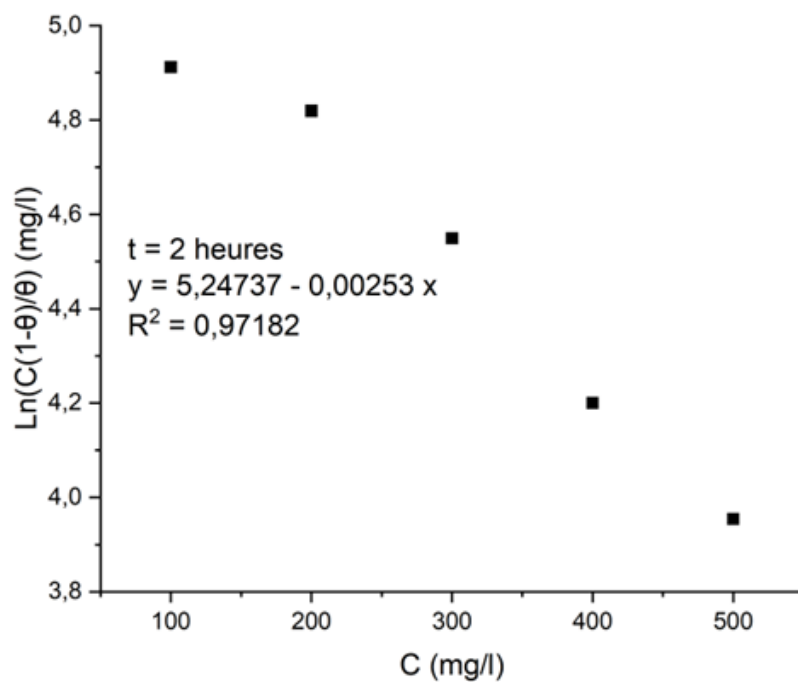


**Figure III.21 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 8 heures d'immersion.

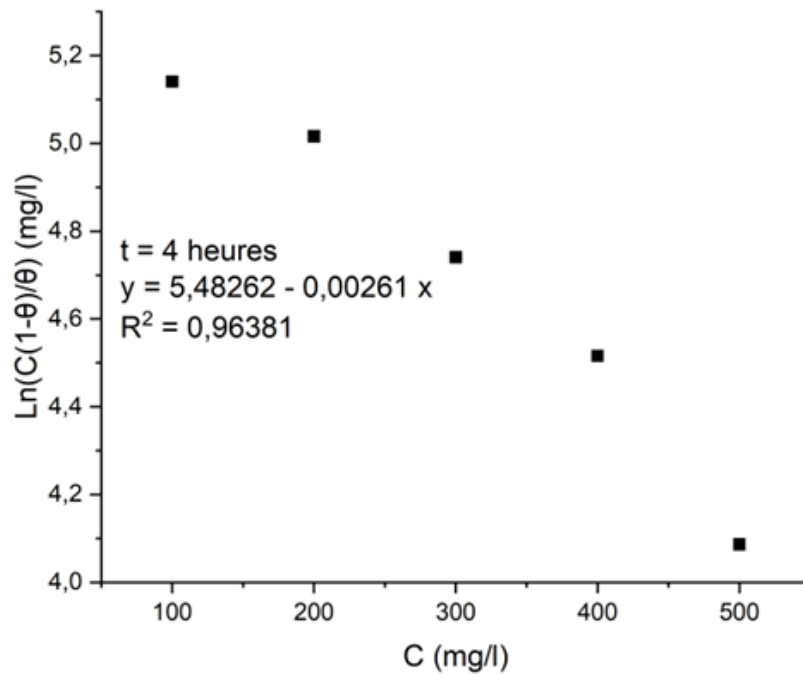


**Figure III.22 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Temkin après 24 heures d'immersion.

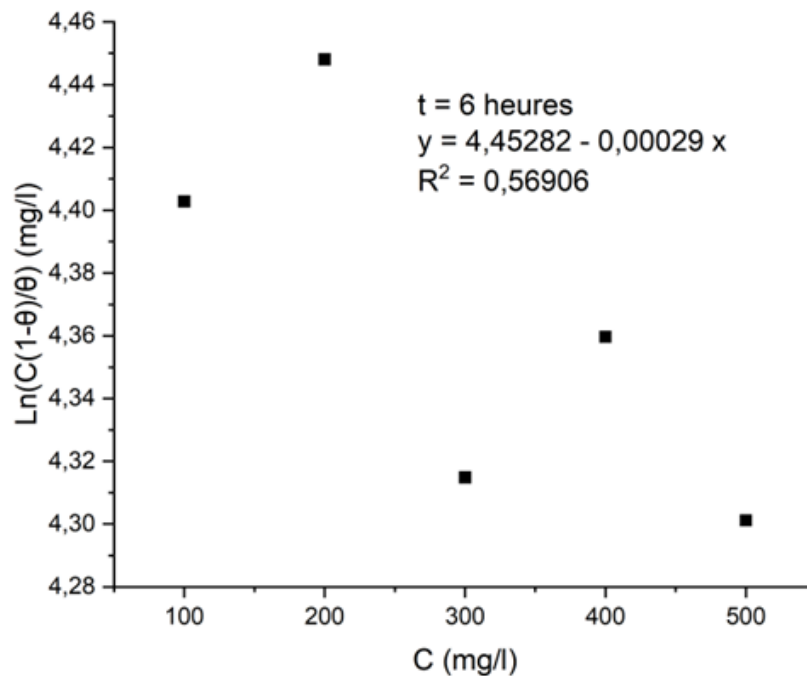
### III.2.3.3. Isotherme Frankin



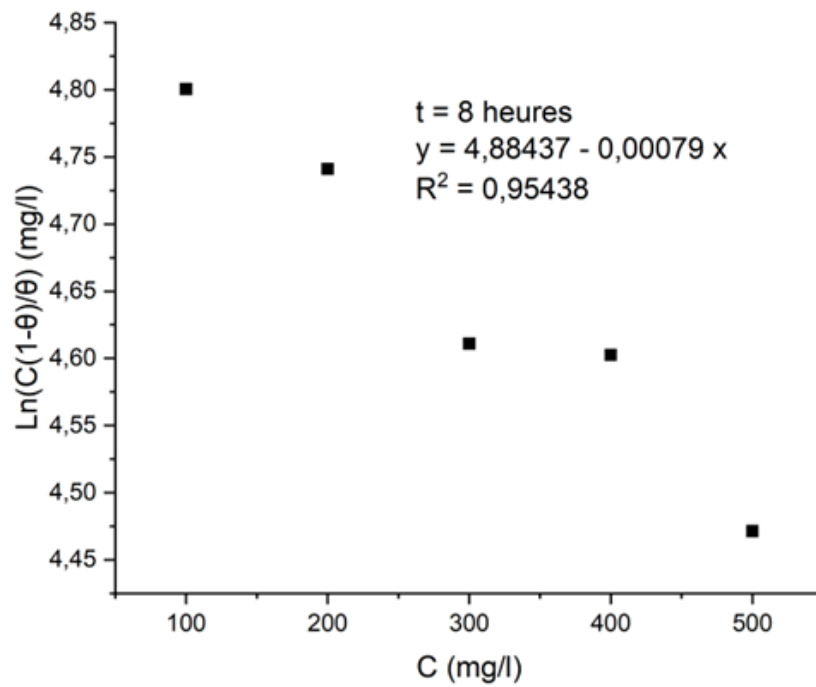
**Figure III.23 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 2 heures d'immersion.



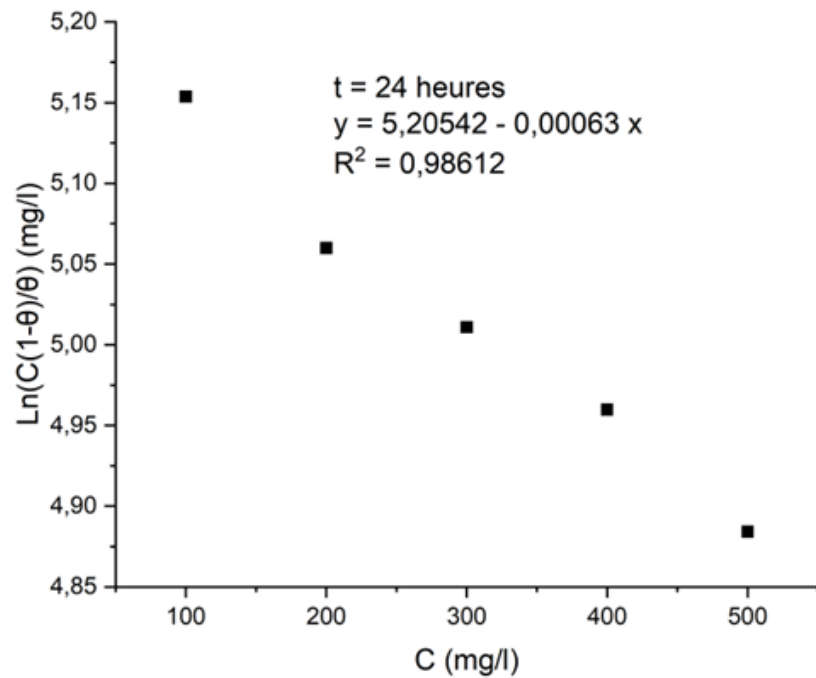
**Figure III.24 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 4 heures d'immersion.



**Figure III.25 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 6 heures d'immersion.



**Figure III.26 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 8 heures d'immersion.



**Figure III.27 :** Isotherme d'adsorption de l'extrait de Marrubium vulgare selon le modèle de Frankin après 24 heures d'immersion.

**Tableau III.12 :** Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes durées d'immersion

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )				
	2	4	6	8	24
Langmuir	0.99842	0.99898	0.99955	0.99966	0.99976
Temkin	0.99699	0.99754	0.99071	0.99573	0.99906
Frumkin	0.97182	0.96381	0.56906	0.95438	0.98612

Le tableau III.12 regroupe les résultats de coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes durées d'immersion.

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations d'inhibiteur, obtenues à partir des mesures de perte de masse, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur vert. Ainsi, selon la valeur des coefficients de corrélation  $R^2$ .

Sur cette base, nous notons que les courbes ( $C/\theta$ ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur vert, pour toutes les durées d'immersion, sont linéaires avec un coefficient de corrélation  $R^2$  très proche de 1 (tableau III-12). Le plus adapté pour notre cas est celle du modèle d'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation des courbes est très proche de l'unité par rapport aux autres. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de cuivre en milieu HCl 0.5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Selon Langmuir, une adsorption idéale correspond à un coefficient de corrélation égale à 1, c'est-à-dire forte interaction électrique entre l'inhibiteur et le cuivre. Dans notre étude, le coefficient les valeurs de corrélation entre 0.99842 et 0.99976 à différentes durées d'immersion, cette déviation de l'unité peut être expliquée sur la base des interactions entre l'espèce adsorbée sur la surface du métal. [61,62,63]

# Conclusion générale

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué pour étudier le pouvoir du l'extrait de Marrubium vulgare L En tant qu'inhibiteur de corrosion respectueux de .0l'environnement du cuivre dans un milieu acide chlorhydrique (HCl 0.5M)

A cet effet, nous avons utilisé la technique de la masse perdue pour étudier l'influence de la concentration du l'extrait et du temps sur le processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

À travers de cette étude les conclusions suivantes peuvent être dégagées :

- l'extrait de Marrubium vulgare L agisse bien comme un inhibiteur de corrosion parce que nous marquons que la vitesse de corrosion est diminuée tandis que son efficacité inhibitrice est augmentée en fonction de la concentration dans le milieu corrosive.
- La concentration inhibitrice dans le milieu de corrosion a un effet positif, où l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration, Les résultats obtenu montrent qu'un maximum d'efficacité enregistrée à une concentration de 500mg/l avec un pourcentage d'efficacité de 90.55%.
- Les résultats obtenus a différentes périodes d'immersion montrent que la meilleur efficacité inhibitrice est obtenu pour une concentration de 500mg/l avec un pourcentage d'efficacité de 90.55% après 2 heures d'immersion.
- Le fonctionnement de ce type d'inhibiteur se base au le processus d'adsorption des molécules de l'extrait sur la surface de métal dans le milieu corrosif traduit par la formation d'un film protecteur qui empêche la dissolution du métal.
- En étudiant les courbes des différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin), ils s'avèrent que l'adsorption des molécules de l'extrait obéit à l'isotherme de Langmuir, qui affiche une valeur  $R^2$  proche de 1.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- L'évaluation de l'efficacité de cet extrait comme inhibiteur de la corrosion pour d'autres métaux et alliages dans différents milieux.
- Réalisation d'une étude complémentaire de l'effet inhibiteur de cet extrait, par l'utilisation des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, l'impédance électrochimique...)

# Référence bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] - Evert D.D. Durning, Corrosion Atlas: A Collection of Illustrated Case Histories Broché. 3<sup>ème</sup> édition. Elsevier Science Ltd, 2018, 826 p. ISBN 978-0444642691.
- [2] - KHIATI Zoulikha. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfates neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole. Thèse Doctorat Chimie Physique et Chimie Analytique. Oran : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2013, 277 p.
- [3] - Mahmood Aliofkhazraei, Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications Relié. édition. IntechOpen, 2018, 262 p. ISBN 978-9535139171
- [4] - Zerroug Meriem, Ferkous Hana, Djellali Souad, et al., Experimental and theoretical evaluation of the adsorption process of some polyphenols and their corrosion inhibitory properties on mild steel in acidic media. Journal of Environmental Chemical Engineering Vol 9 (2021) 106482
- [5] - H. Wei, et al., Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, Mater. Today Sustain. Vol 10 (2020), 100044.
- [6]- M. Scendo, et al., Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, Corrosion. Sci. Vol 49 (2007) 3953–3968.
- [7]- M. Mihit, et al., study of the inhibition of the corrosion of copper and zinc in HNO<sub>3</sub> solution by electrochemical technique and quantum chemical calculations, Arab. J. Chem. Vol 3 (2010) 55–60.
- [8] - Gérard Beranger, Henri Mazille, Corrosion et anti-corrosion : pratique industrielle, Édition. Paris, Lavoisier 2002, 302 p. ISBN 9782746204676.
- [9] - H.Elbakouri. (. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique[en ligne]. Disponible sur : <<https://s1p.studylibfr.com/store/data/010049320.pdf?k=AwAAAYhOsndEAAACWJr2VoC7W-E5eX-Ar9HS82SMZV5->>>. (Consultée 28/05/2023).
- [10] - E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science. Springer Science & Business Media, 2010, 571 p. ISBN 978-1-4419-0455-3.
- [11] - Mavis Sika Okyere, Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures Relié. 1<sup>ère</sup>édition. CRC Press, 2019, 186 p. ISBN 978-0367172800
- [12] - Luciano Lazzari and MariaPia Pedeferra, Corrosion Science and Engineering. 1<sup>ère</sup> édition. Springer Cham, 2018, 737p. ISBN 978-3-319-97624-2
- [13] - Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Corrosion et inhibition des puits et collectes. Paris, Technip, 1981, 82 p. ISBN 13. 978-2-7108-0409-3

- [14] - S. Bensaada. Cours de corrosion. Edition 2.09. 5267. Alger, office des publication universitaires, 2011, 70 p. ISBN : 978-9961-0-1511-7
- [15]- Zhigang Fang, Jingyi Cao, Yong Guan, Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. 1<sup>ère</sup> édition. Springer Verlag, Singapore, 2020, 438p. ISBN 978-9811519314
- [16]. Bruno Lefevre. Corrosion des aciers revêtues de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles [en ligne]. Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI. 2014, 214 p. Disponible sur : <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002339/document.pdf> (consulté le 28.05.2023)
- [17] - Jean-Jacques Lamoureux, Précis de corrosion, Laval (Québec) : Beauchemin, Canada 1994, 229 p. ISBN 2-225-84595-6
- [18] - Riskin, Joseph, Alexander Khentov, Electrocorrosion and Protection of Metals. 2<sup>ème</sup> édition. Elsevier, 2019, 418p. 978-0444640215.
- [19] - Hilti Corporation. Corrosion handbook [en ligne]. Disponible sur : < <https://pdf4pro.com/cdn/corrosion-handbook-hilti-5b719d.pdf>>. (Consulté le 27/05/2023).
- [20] - Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux 12, Presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne 1997, 553 p. ISBN 2-88074-245-5.
- [21] - AUDISIO Sylvain. Le livre multimédia de la corrosion 2<sup>ème</sup> édition [CD-ROM]. Lyon : LPCI, INSA de Lyon, 2003.
- [22] – Caroline Richard, Jean Geringer. Tribocorrosion. Techniques de l'ingénieur, 2021. COR60 (139-145).
- [23] - Henri-Paul LIEURADE. Essais de fatigue-corrosion. Techniques de l'ingénieur, 1998. M4170 (57-63).
- [24] - Anne-Marie BRASS, Jacques CHÊNE, Lionel COUDREUSE. Fragilisation des aciers par l'hydrogène : Etude et prévention. Techniques de l'ingénieur, 2010. M175 (49-55).
- [25] - Comité Technique CEN/TC 262. ISO 8044 : Corrosion des métaux et alliages -Termes principaux et définitions. 3<sup>ème</sup> édition. ISO 8044, Genève, Suisse., 1999, 65 p.
- [26] - R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı et al. Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2008, vol. 43, pp. 186-191.
- [27] - Hamed, E. "Studies of the corrosion inhibition of copper in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy." Materials Chemistry and Physics, 2010, vol. 121, pp. 70-76.

- [28] - Lam, Ousmane A.; David, Ghislain; Hervaud, Yves et al. High-performance anticorrosive coatings based on new phosphonic methacrylate terpolymers. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 2009, vol. 47, pp. 5090-5100.
- [29] - Kalpana Bhrara, Hansung Kim, Inhibiting effects of butyl triphenyl phosphonium bromide on corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric acid solution and its adsorption characteristics. *Journal of Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2747-2754.
- [30] - Hwa-Sung Ryu, Jitendra Kumar Singh, Han-Seung Lee, et al. An Electrochemical Study to Evaluate the Effect of Calcium Nitrite Inhibitor to Mitigate the Corrosion of Reinforcement in Sodium Chloride Contaminated Ca (OH)<sub>2</sub> Solution. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 2017, pp.1-14.
- [31] - Alireza Bahadori, *Electro corrosion and Protection of Metals*. 1<sup>ère</sup> édition. John Wiley & Sons, 2014, 576p. 978-1-118-86922-2.
- [32] - Oladis Troconis de Rincon, Orlando Perez, Edgar Paredes et al. Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor. *Cement and concrete composites*, 2002, vol. 24, pp. 79-87.
- [33] - Joseph R. Davis, *Corrosion: Understanding the Basics B-ASM-006*. 1<sup>ère</sup> édition. ASM International, USA 2000, 563p. 978-0-87170-641-6.
- [34] - Lebrini, Mounim. Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. [en ligne]. Thèse Doctorat structure et dynamique des systèmes réactifs. Sétif : Université de Lille 1, 2005, 246 p. Disponible sur : <[https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/Th\\_Num/2005/50376-2005-Lebrini.pdf](https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/Th_Num/2005/50376-2005-Lebrini.pdf)> (consulté le 27.05.2023).
- [35] - Alan D. McNaught, Andrew Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology (IUPAC Chemical Data)*. 2<sup>ème</sup> édition. Blackwell Science, 1997, 450 p. ISBN 9780865426849..
- [36] - P.B. Raja, M.G. Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for métaux in corrosive media, a review" *Mater. Lett.*, 62 (2008) 113-116.
- [37] - NADJI Ayoub. Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique. Thèse Master Chimie des Produits Naturels. Tébessa : Université de Larbi Tébessi, 2020, 91 p.
- [38] - D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, et coll, Revue : Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. *Journal of materials and environmental science submission* 4, no. 6: 855-866, (2013).
- [39] - A. Mokaddem. Étude de L'effet inhibiteur d'un composé Amide vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M. *Université Abou-bekrBelkaid – Tlemcen*. p 26, 2019.

- [40] - Guignard, J.-L. Les Familles de Plantes. Groupe France Agricole.2001
- [41] - Quezel, P. Flore de l'Algérie : Analyse Synthétique de la Flore d'Algérie. Lechevalier.1963
- [42] - Rigano, D. Flora d'Italia : Manuale per l'identificazione delle piante vascolari. Edagricole.2006
- [43] - Meyre, J. Marrubium. In: Flora Iberica, vol. 12. Real Jardín Botánico, CSIC.2005
- [44] - Tutin, T.G., Heywood, V.H., Burges, N.A., Moore, D.M., Valentine, D.H., Walters, S.M., & Webb, D.A. (Eds.). Flora Europaea (Vol. 2). Cambridge University Press.1993
- [45] - Stearn, W. T. Botanical Latin: History, grammar, syntax, terminology, and vocabulary. Timber Press.2004
- [46] - Judd, W. S., Campbell, C. S., Kellogg, E. A., Stevens, P. F., & Donoghue, M. J. Plant systematics: a phylogenetic approach (2nd ed.). Sinauer Associates.2002
- [47] - Ahvazi M., Balali G., Jamzad Z, et al. A Taxonomical, Morphological and Pharmacological Review of Marrubium vulgare L., An Old Medicinal Plant in Iran. Journal of Medicinal Plants, 2017, vol. 17, pp.7-24.
- [48] - Mittal V., Nanda A. A Taxonomical, Pharmacognostical Evaluation of the Marrubium vulgare Linn Collected from the Pulwama District of Jammu and Kashmir State in India. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2016, vol. 6, pp.7-15.
- [49] - Galloway B. Bulletin (United States. Bureau of Plant Industry). Vol. 29, U.S. Government Printing Office, 1912, 72 p.
- [50] - William Withering. Withering's British Plants: The Flowering Plants and Ferns of Great Britain and Ireland, Arranged According to the Linnaean System: with Instructions to Beginners, Illustrative Figures, a Glossary, and Outline of a Natural Classification. 10<sup>ème</sup> édition library of the University of California,1858, p 273.
- [51] - Marta Dmitruk, Weronika Haratym. Morphological differentiation of non-glandular and glandular trichomes on marrubium vulgare L. Modern Phytomorphology 6: 85, 2014
- [52] - Ghedadba Nabil. Contribution à l'étude de l'activité biologique des deux espèces de Marrubium vulgare L et Marrubium deserti de Noé in vitro et in vivo. Thèse Doctorat Sciences Biologiques. batna : Université Mustapha Ben-Boulaïd, Batna 2, 2018, 230 p.
- [53] - Roderick Peter Randall, A global compendium of weeds. 3<sup>ème</sup> édition. R. G. and F. J. Richardson,2002, 905 p. 978-0958743983.
- [54] - Weiss J., Sagliocco J.L., Wills E. a comparison between European and Australian populations Of Horehound (Marrubium vulgare). 12th Australian Weeds Conference, 1999.pp-555-559.

Disponible sur: < <https://caws.org.nz/old-site/awc/1999/awc199915961.pdf>>. (consulté le 29.05.2023).

[55] - Griffith, R. Medical botany, or, Illustrations and descriptions of the medicinal plants of the London, Edinburgh, and Dublin pharmacopoeias. Houlston & Stoneman. 1847

[56] - Joanne Barnes, Linda A. Anderson, J. D. Phillipson, Herbal Medicines. 4<sup>ème</sup> édition. Pharmaceutical Press, 2013, 928 p. 978-0-85-711035-0.

[57] - Anne McIntyre. The Complete Herbal Tutor: The ideal companion for study and practice Paperback. 2<sup>ème</sup> édition. GAIA, 2010, 256 p. 978-1856753180

[58] - Superprof ressources. Que sait-on sur le cuivre, ce métal ancestral ? [en ligne]. <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/tout-niveau/tableauperiode/metal-rouge.html> (consulté le 18.05.2022) . /

[59] - Yves BADÉ. Caractéristiques physico-chimiques du cuivre « Cuivrage ». Techniques-ingenieur, 1982, M1605 v1.

[60] - S. A. Ali, A. M. El Shareef, R. F. Al-Ghandi, M. T. Saeed, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion science 47 (11), 2659-2678, 2005.

[61] - N. Soltani, M. Khayatkashani, Gundelia tournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, International Journal of Electrochemical Science 10 (1), 46-62, 2015.

[61] - B. Hireche, H. Ferhat. « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (Cupressus Sempervirens. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». Mémoire de Master. Université de Biskra (Algérie), 2019.

[62] - N. Abdulwali. « Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles ». Thèse de Doctorat. Université de Rabat (Maroc), 2016.

[63] - O. Sebaoui, M.S. benmesmoudi. « Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse : influence de la température ». Mémoire de Master. Université de Tlemcen (Algérie), 2017.

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude d'un moyen de lutte contre la corrosion de cuivre par l'utilisation d'inhibiteur de corrosion, extrait de Marrubium vulgare L, en milieu acide HCl 0.5M. Cette étude a été réalisée par une méthode expérimentale : la méthode de la perte de masse. Nous avons étudié cet inhibiteur en différentes concentrations (100,200,300,400, et 500mg/l.). À température ambiante, nous avons obtenu la meilleure concentration d'inhibition à 500mg/l avec une efficacité inhibitrice de 90.55%.

Cette efficacité est due à l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique où les résultats obtenus montrent qu'en présence de l'extrait, le cuivre se passive, et son processus d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

**Mots clés :** Corrosion, inhibiteur de corrosion, extrait Marrubium vulgare L, la méthode de la perte de masse, acide chlorhydrique HCl, cuivre.

## Abstract

The objective of this work is to study a means of combating copper corrosion by using a corrosion inhibitor, an extract of Marrubium vulgare L, in an acid medium of 0.5M HCl. This study was carried out using an experimental method: the lost mass method.

We have studied this inhibitor in different concentrations (100,200,300,400, and 500mg/l.). At room temperature, we obtained the best concentration of inhibition at 500mg/l with an inhibitory efficacy of 90.55%.

This efficiency is due to the adsorption of organic molecules on the metal surface where the results obtained show that in the presence of the extract, copper is passive, and its adsorption process follows the Langmuir isotherm.

**Keywords:** Corrosion, corrosion inhibitor, Marrubium vulgare L extract, mass loss method, hydrochloric acid HCl, copper.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة وسيلة لمكافحة تآكل النحاس باستخدام مثبط التآكل، مستخلص Marrubium vulgare L، في وسط حمضي يبلغ 0.5 مولار من حمض الهيدروكلوريك. أجريت هذه الدراسة باستخدام الطريقة التجريبية: طريقة فقدان الكتلة.

لقد درسنا هذا المانع بتركيزات مختلفة (100، 200، 300، 400، 500 ملجم / لتر). في درجة حرارة الغرفة، حصلنا على أفضل تركيز للتثبيط عند 500 ملجم / لتر بكفاءة تثبيط 90.55%.

هذه الكفاءة ناتجة عن امتزاز الجزيئات العضوية على سطح المعدن حيث أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها في وجود المستخلص يكون النحاس سلبيًا، وعملية الامتزاز تتبع لانجموير متساوي الحرارة.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، مانع التآكل، مستخلص Marrubium vulgare L، طريقة خسارة الكتلة، حمض الهيدروكلوريك HCl، النحاس.