

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique
(LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

MESSAOUDI Karima & SALHI Sylia

Thème

Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par des extraits de plante en milieu acide chlorhydrique.

Soutenue le 26/06/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme BRINIS Naima	MCA	Université de Bejaia	Présidente
Mme CHERCHOUR Nabila	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme AOUDIA Kahina	MCA	Université de Bejaia	Encadrante
M ^{lle} BENDELLALI Thanina	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrante

Année Universitaire : 2022/2023

« Dédicace »

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

Je dédie ce mémoire

À ma mère

Tu m'as donné la vie la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te port.

En témoignage je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

Mon très cher père

Qui m'a donné un magnifique modèle de volonté, merci papa.

Avec mes prières qu'ils soient toujours en bonne santé

À mes très chères sœurs : LYDIA, HASSIBA et LAMIA

À mes chers frères HAMZA, AMIROUCHE et ARBI

À ma chère binôme KARIMA et sa famille

À tous mes amis (e)

À tous ceux qui ont participé, de près ou de loin à la réalisation de ce Travail.

SYLIA

Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions **Dieu** le Tout Puissant de nous avoir donnés la volonté et le courage pour accomplir ce travail.*

*Nous remercions vivement notre promotrice **Mme AOUDIA KAHINA** enseignante au département de Génie des Procédés pour son encadrement, sa disponibilité, son expérience, son encouragement, sa générosité, sa confiance en nos capacités, ses précieux conseils tout au long de ce travail, qui nous ont permis de travailler dans les meilleurs conditions.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre co-encadreur **M^{lle} BENDELLALI THANINA**, doctorante au laboratoire LECVE à l'université de Béjaïa pour son encouragement, sa générosité, sa confiance, ses précieux conseils tout au long de ce travail.*

*Aussi, nous tenons également à exprimer nos remerciements à **Mme BRINIS NAIMA** d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

Nos remerciements vont également aux membres de jury

D'avoir accepté d'évaluer le contenu de ce manuscrit.

Nous tenons à remercier vivement nos collègues, nos amis et tous ceux qui ont

participé de près ou de loin pour l'achèvement de ce mémoire. Enfin, nous lui exprimons ici vives reconnaissances

Merci à Tous.

« Dédicace »

C'est avec plaisir que je dédie ce modeste travail :

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

A mes sœurs :

Wassila, Noura et Hana

*A tous mes amis, toute perssone qui occupe une place dans mon cœur
et à tous ceux qui ont participé à notre réussite*

KARIMA

Liste des abréviations et symboles

Cu : Cuivre

Cu^{2+} : Cation de cuivre

e^- : électron

H^+ : Proton

H_2 : Dihydrogène

O_2 : dioxygène

H_2O : Eau

OH^- : Anion d'hydroxyde

Cu_2O : Oxyde de cuivre (II)

CuO : Oxyde de cuivre (I)

$\text{Cu}(\text{OH})_2$: Hydroxyde de cuivre(II)

$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$: Le potentiel standard de Ag^+/Ag

$E_{\text{In}^{3+}/\text{In}}$: Le potentiel standard de In^{3+}/In

M : Masse molaire

NaCl : Chlorure de sodium

XX ème : vingtième siècle

M : mole/litre

Zn : Zinc

Sn : L'étain

ENH : Electrode normale à hydrogène

$-\text{NH}_2$: La radical amine

$-\text{COOH}$: Le radical carboxyle

$-\text{OH}$: Le radical hydroxyle

$-\text{SH}$: Le radical mercapto

Ca^{2+} : Cation de calcium

Zn^{2+} : Cation de zinc

HCL : Acide chlorhydrique

H₂SO₄: Acide sulfurique

KOH: Hydroxyde de potassium

FeOOH: Hydroxyde de fer (III)

Cm² : centimètre carré

mm : millimètre

pH : potentiel d'hydrogène

ml : millilitre

S : La surfe

Δm : La perte de poids

t : Le temps d'immersion de l'échantillon

h : Heures

V : vitesse de corrosion

EI : efficacité inhibitrice

I : Densité de courent

E_{corr} : Potentiel de corrosion

I_{corr} : La vitesse instantanée de corrosion

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

E⁰ : potentiel standard

S : second

P_{A1} : Pic anodique 1

P_{A2} : Pic anodique 2

CuCl : Chlorure de cuivre (I)

ρ : La densité de métal

n : Le nombre d'électrons échangés

F : La constante de Faraday

CuCl₂⁻ : complexe de chlorure de cuivre soluble

kHz: kilo hertz

MHz : milli hertz

C_{HF} : Capacité haute fréquence

F_1 : Extrait de la *Spergularia Rubra*

F_2 : Extrait de la graine de lin

K_{ads} : La constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} = Concentration en inhibiteur

i_{inh} : Densité de courant de corrosion sans inhibiteur

i_{corr} : Densité de courant de corrosion avec inhibiteur

T : Température

R : La constante des gaz parfaits

ΔG : Energie libre d'adsorption

Liste des figures

Chapitre I :Eléments bibliographiques

Figure I.1 : Quelques formes de corrosion.	5
Figure I.2: Corrosion chimique, effets sur les rivets et les inserts.	6
Figure I.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne.....	8
Figure I.4: Utilisation du cuivre par secteurs d'activités.	10
Figure I.5 : Diagramme de Pourbaix (tension pH) du cuivre en solution aqueuses sans chlorures (à gauche) et avec chlorures (à droite) à 25°C.	12
Figure I.6 : Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	15
Figure I.7 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.	16
Figure I.8 : Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.....	17
Figure I.9 : Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en fonction de l'inhibiteur de corrosion.	17
Figure I.10 : Paronyque Argentée.	23
Figure I.11 : graine de lin avec gamme de couleurs différentes.	25
Figure I.12:a) Capsules de lin, b) Graines de lin, c) Fleur de lin	26

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales.

Figure II.1: La plante Paronyque Argentée broyée (Fleure).	34
Figure II.2: Montage expérimental de l'infusion.	35
Figure II.3 : Montage de filtration.....	36
Figure II.4 : L'extrait obtenu.....	36
Figure II.5 : Montage de la cellule électrochimique.	36
Figure II.6: Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.	37
Figure II.7 : Les échantillons préparés.	38
Figure II.8: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	40
Figure II.9 : Dispositif expérimental pour la mesure des impédances.	43

Chapitre III : Résultats et Discussion.

Figure III.1.Variation du potentiel libre du cuivre en fonction du temps en milieu 0.5M HCl en absence et en présence de l'extrait de (a) F ₁ et (b) F ₂	45
Figure III.2 : Courbes de polarisation anodique du cuivre dans une solution HCl 0,5M après 20 minutes d'immersion en absence et en présence de différents volumes d'extrait de : a) F ₁ et b) F ₂	46
Figure III.3 : Courbes de polarisation cathodique du cuivre dans une solution HCl 0,5M après 20 minutes d'immersion en absence et en présence de différents volumes d'extrait de a) F ₁ et b) F ₂	48
Figure III.4 : Évolution de la perte de poids (Δm) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec extraits de plantes a) F ₁ et b) F ₂	51
Figure III.5 : Évolution de la vitesse de corrosion (V_{Corr}) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec extraits de plantes F ₁ et b) F ₂	52
Figure III.6 : Évolution de l'efficacité d'inhibition (EI/%) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec extraits de plantes F ₁ et b) F ₂	52
Figure.III.7 : Etat de surface d'une électrode de cuivre après 72 heures d'immersion dans une solution (a) HCL 0,5M (b) + 5ml d'extrait (c) Avant immersion.	53
Figure III.8 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu HCL 0,5M avec différents volume d'extraits de plantes : a) F ₁ et b) F ₂	54
Figure III.9 :Détermination de la capacité de double couche par la méthode de mesure d'impédance électrochimique en très haute fréquence pour une électrode de cuivre plongée dans un milieu HCl 0,5M en présence de différentes concentration en extrait a) F ₁ et b) F ₂ . .	55
Figure III.10 : Isotherme d'adsorption (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, du cuivre dans HCl 0,5M en présence de différentes quantités en extrait a) F ₁ et b) F ₂	59

Liste des tableaux

Tableau III.1 Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCL 0,5M en absence et en présence de différents volumes des extraits

F₁ et F₂. 49

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques et efficacité de protection correspondante au cuivre dans 0,5 M HCl en absence et en présence de différentes concentrations en extraits de plantes F₁. 56

Tableau.III.3.Les paramètres de l'isotherme d'adsorption Langmuir. 60

Table des matières

Table des matières

Introduction	1
--------------------	---

Chapitre I : Eléments Bibliographiques
--

I . Généralités sur la corrosion du cuivre	4
I.1. Définition de la corrosion	4
I.1.2. Quelques formes de corrosion	4
I.1.3. Différents types de corrosion	5
I.1.3.1. La corrosion chimique	5
I.1.3.2. La corrosion électrochimique	6
I.1.3.3. La corrosion bactérienne (biochimique)	7
I.1.4 Facteurs influençant la corrosion	8
I.1.4.1 Influence de l'oxygène	8
I.1.4.2 Influence du PH	9
I.1.4.3 Salinité	9
I.1.4.4 Température	9
I.1.4.5 Facteurs métallurgiques	9
I.2 la corrosion du cuivre.....	10
I.2.1 Applications du cuivre et ses alliages	10
I.2.2 Résistance à la corrosion.....	11
I. 3 Les inhibiteurs de corrosion	13
I.3.1 Propriétés des inhibiteurs	13
I.3.2 Les classes d'inhibiteurs	14
I.3.2.1 Classification selon la nature chimique	14

I.3.2.2 Classification Solon les mécanismes d'action	15
a) Mécanismes d'action électrochimique	15
b) Selon l'action interfaciale.....	17
c) Par mécanismes réactionnel	18
d) Selon le domaine d'application	19
I.3.3 Inhibiteurs verts	19
I.3.3.1 Critères des inhibiteurs verts	19
a) La toxicité.....	20
b) La biodégradation.....	20
c) La bioaccumulation	20
I.3.3.2 Influence des inhibiteurs verts sur la corrosion	20
I.3.3.3 Paronyque argentée	22
a) Classification et caractère botanique	23
b) Description botanique	23
c) Composition chimique	24
d) Propriétés thérapeutiques	24
I.3.3.4 Les graine de lin.....	25
a) Définition	25
b) Classification.....	25
c) Morphologie et microstructure des graines de lin.....	26
d) Structure de la graine de lin	26
Références Bibliographiques	28

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

II.1 Conditions de travail.....	34
II.1.1.Matériau	34
II.1.2. Électrolytes	34

II.1.3. Inhibiteur	34
II.2 Cellule et montage	36
II.3 Techniques d'études	37
II.3.1.Méthode gravimétrique	37
II.3.2.Méthodes électrochimiques	39
II.3.2.1.Méthode stationnaire	39
II.3.2.2.Méthode transitoire	41
Références Bibliographiques	44

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieux HCL à 0,5M en présence de l'extrait de <i>Spergularia Rubra</i> (F ₁) et l'extrait de graine de lin (F ₂).	45
III.1.1 Courbes chronopotentiométriques.....	45
III.1.2 Courbes de polarisation.....	46
III.1.2.1 Courbes de polarisations anodiques	46
III.1.2.2 Courbes de polarisations cathodiques	48
III.1.3 Etude gravimétrique	50
III.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	53
III.1.5 L'isotherme d'adsorption	56
III.1.5.1 Modèle d'adsorption des inhibiteurs	57
Références Bibliographiques	61
Conclusion	64

Introduction

Introduction

Le cuivre se caractérise par une conductivité électrique et thermique élevée et une bonne propriété mécanique. Ce matériau métallique a été largement utilisé dans les canalisations, les réseaux de distribution d'eau domestiques et industriels, conducteurs de chaleur, échangeurs de chaleur, les industries électroniques et de communications et en tant que conducteur dans les lignes électriques.

Les produits de corrosion ont un effet négatif sur le transfert de chaleur. Cet effet diminue l'efficacité de chauffage de l'équipement, un détartrage et un nettoyage périodique avec de l'acide chlorhydrique sont nécessaires. Ainsi, la corrosion du cuivre et son inhibition dans des solutions d'acide chlorhydrique ont été largement étudiées par plusieurs chercheurs [1-2].

Il a été rapporté [3-4] que la dissolution anodique du cuivre en milieu chlorure est influencée par la concentration en chlorure. A de faibles concentrations de chlorure, la dissolution du cuivre se produit par la formation de CuCl qui se transforme en complexe soluble de CuCl_2^- . Alors qu'à des concentrations élevées, des complexes cuivreux tels le CuCl_3^{2-} et CuCl_4^{3-} sont formés.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus importantes pour réduire la dissolution du cuivre dans un environnement corrosif [5]. En général, les inhibiteurs de corrosion sont des composés bien connus qui éliminent efficacement les effets destructeurs et indésirables des milieux agressifs et qui empêchent les métaux de se dissoudre dans l'eau. En particulier, ceux qui contiennent des groupements polaires tels que l'azote, le soufre et l'oxygène, et les composés hétérocycliques avec des groupements fonctionnels polaires et des doubles liaisons conjuguées ont été rapportés comme inhibiteurs de corrosion du cuivre [6]. L'action inhibitrice de ces inhibiteurs est généralement attribuée à leurs interactions avec la surface du métal par le biais de leurs adsorptions [7].

Dans le domaine de la lutte contre la corrosion des métaux, plusieurs familles d'inhibiteurs chimiques ont fait leurs preuves, mais étant donné que l'utilisation de ces produits présente certains inconvénients pour l'environnement, d'autres solutions ont été cherchées pour résoudre ce problème. En matière de protection, les inhibiteurs verts constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ces produits naturels sont écologiques et inoffensifs.

Les extraits de plantes sont devenus importants, car ils sont facilement accessibles et renouvelables pour une vaste gamme. Les plantes sont composées d'ingrédients riches qui

peuvent donner lieu à des efficacités d'inhibition très élevée. Dans ce travail on s'est intéressé à l'étude de l'efficacité d'inhibition contre la corrosion du cuivre en milieu acide chlorhydrique, d'extrait de plantes à base de Paronyque Argentée et de graines de Lin.

Outre cette introduction, le manuscrit se compose de trois chapitres :

Le chapitre I présente l'analyse documentaire et l'état de l'art. Il introduit les divers sujets nécessaires à la compréhension du sujet de ce mémoire. Pour une meilleure présentation, il est divisé en trois parties. La partie I présente des généralités sur la corrosion. Elle est suivie par la partie II qui explique brièvement le comportement à la corrosion du cuivre dans différents environnements et les facteurs affectant la corrosion du cuivre. Le chapitre se termine par la présentation des inhibiteurs de corrosion, les inhibiteurs verts et les deux inhibiteurs de corrosion étudiés dans ce travail.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales. Il commence par énumérer les conditions de travail. Il est suivi des détails sur la procédure utilisée pour la préparation des extraits de plantes utilisées, puis de la description du montage expérimentale. La troisième et dernière partie du chapitre donne un aperçu des techniques utilisées pour la réalisation de la partie expérimentale de ce mémoire.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet des deux extraits de plantes sur la corrosion du cuivre à l'état actif. Il décrit les conditions expérimentales utilisées pour l'étude, suivies de la présentation et la discussion des différents résultats obtenus sur le comportement électrochimique du cuivre dans du HCl 0,5 M sans et avec différentes quantités en extraits de Paronyque Argentée et de graines de Lin.

La conclusion de ce mémoire est ensuite présentée, ainsi que les perspectives ouvertes pour ce travail. Une liste de références pour chaque partie est ajoutée à la fin de chaque chapitre. Le mémoire se termine par un résumé détaillé en français et en anglais.

Références bibliographique

- [1]: M.M. Antonijevic, M.B. Petrovic, « Copper Corrosion Inhibitors. A review » Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 1-28.
- [2]: Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, Zaheer Khan, Int. J. « Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review ».Electrochem. Sci., 6 (2011) 1927.
- [3]: H. P. Lee and K. Nobe, J. Electrochem. « Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodisolution in Chloride Media ». Soc., 133 (1986) 2035.
- [4]: M.M. Antonijevic, S.M. Milic, M.D. Dimitrijevic, M.B. Petrovic, M.B. Radovanovic, A.T. Stamenkovic, Int. J. « The Influence of pH and Chlorides on Electrochemical Behavior of Copper in the Presence of Benzotriazole ». Electrochem. Sci., 4 (2009) 962.
- [5]: D-Q. Zhang, L-X. Gao, and G-D.i Zhou, J. Appl. « Hydrated Eutectic Electrolytes with Ligand-Oriented Solvation Shells for Long-Cycling Zinc-Organic Batteries ». Surf. Sci., 225 (2004) 287.
- [6]: El-Sayed M. Sherif, A.Y. Ahmed, « Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry », 40 (2010) 365.
- [7]: O. L. Riggs Jr., « Corrosion Inhibitors » 2nd ed., Nathan, C. C., Houston, TX, 1973.

Chapitre I

Éléments

Bibliographiques

I. Généralités sur la corrosion du cuivre

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre le métal et l'environnement conduisant à une modification des propriétés du métal et de son environnement. La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface de matériau, soit localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau.

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande quantité des métaux et alliages dans la vie moderne.

I.1. Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer [1]. La corrosion est un phénomène très complexe qui affecte tous les métaux, en raison de l'interaction physico-chimique qui se produisent entre le matériau et son environnement et conduit à des changements dans les propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle.

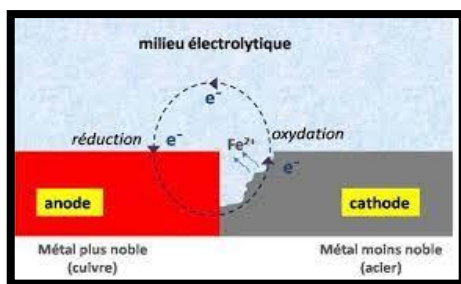
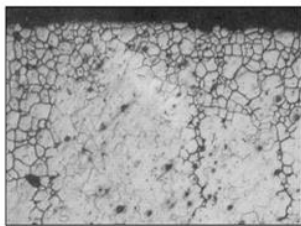
Evans [2] Wagner et Traud [3] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique. La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécanique sous l'effet de l'environnement immédiat (le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides), en ce sens elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons.

D'une façon générale, la corrosion peut être de deux types : corrosion sèche et corrosion électrochimique :

- La corrosion sèche résulte de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées.
- La corrosion électrochimique résulte de l'attaque d'un métal par un électrolyte, elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus.

I.1.2. Quelques formes de corrosion

La corrosion électrochimique doit être classé selon la forme qu'elle prend et chaque forme peut être identifiée par observation visuelle, et une distinction est faite entre la corrosion généralisé et la corrosion localisée (Figure I.1).

**Corrosion généralisée****Corrosion galvanique****Corrosion par piqures****Corrosion inter-granulaire****Corrosion sélective****Figure I.1 : Quelques formes de corrosion [4]**

I.1.3. Différents types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion [5].

I.1.3.1. La corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (métal) et une phase liquide ou gazeuse (l'électrolyte). Le plus souvent c'est l'oxydation des métaux par les gaz à température élevée, on parle donc de corrosion sèche. Il se produit donc une attaque du métal

avec formation d'un produit de corrosion à la surface. Ce type de corrosion, se rencontre surtout dans les fours, les chaudières et les turbines à gaz.



Figure I.2: Corrosion chimique, effets sur les rivets et les inserts.

I.1.3.2. La corrosion électrochimique

C'est une dégradation des matériaux et de ses propriétés par des réactions chimiques ou électrochimiques avec l'environnement. Elle est causée principalement par des réactions électrochimiques dont la plus élémentaire, pour le cuivre est la suivante :



Dans le cas d'un métal en contact avec le milieu aqueux, il se produit une émission d'ions métalliques dans la solution et une modification de l'interface métal / solution, avec formation de produits de corrosion et un dégagement gazeux. Le phénomène de corrosion électrochimique est accéléré par l'hétérogénéité, le pH, la composition de la solution et par la température

a) La corrosion en milieu aqueux

Le mécanisme de la corrosion par l'eau se résume à une action d'oxydoréduction représentée par les équations suivantes :

Aire anodique :



C'est une réaction rapide, généralement la vitesse de corrosion est contrôlée par la réaction cathodique qui est plus lente.

Aire cathodique :



Dans cette réaction l'oxygène dissout réagit avec l'hydrogène absorbé à la surface du Fer, si on tient compte de la réaction de dissociation de l'eau, on obtient la globale en milieu aqueux :

Réaction de dissociation de l'eau :



Reaction global:



L'hydroxyde de cuivre forme une barrière de diffusion à l'interface métal-solution.

Le film d'oxyde ou d'hydroxyde va s'oxyder à son tour en contact de l'oxygène dissous pour donner un autre oxyde tels que CuO et Cu(OH)₂ [6].

I.1.3.3. La corrosion bactérienne (biochimique)

Ce type corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm [7].

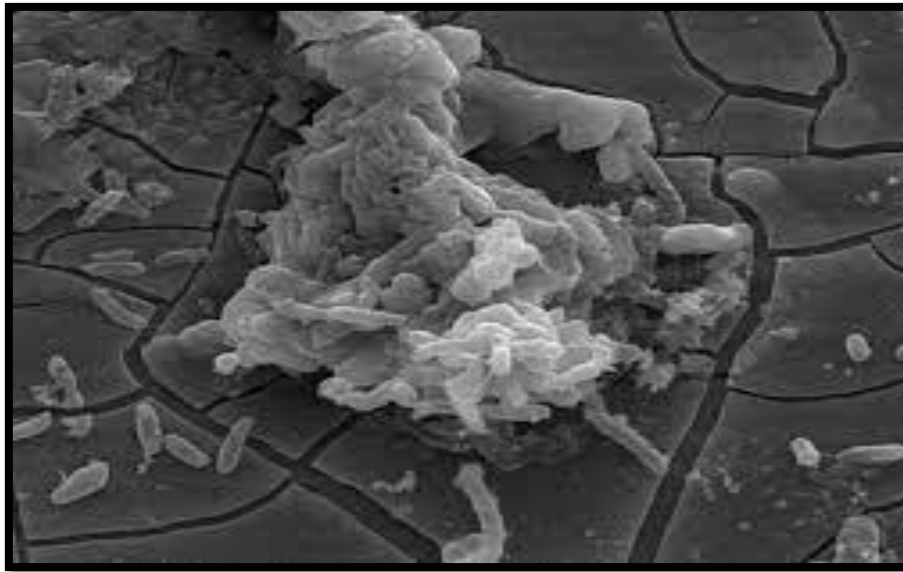


Figure I.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne [8].

I.1.4 Facteurs influençant la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grands rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.1.4.1 Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physique, chimique et biologique suivants : échanges à l'interface air /océan, diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réaction d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20 °C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20 pour une salinité de 0,35%. En générale, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [7].

I.1.4.2 Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser ce film et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [7].

I.1.4.3 Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de l'influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistance du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins telle que l'eau de mer (0,5M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [8].

I.1.4.4 Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques des réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [9].

I.1.4.5 Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir :

- ✓ Composition de l'alliage
- ✓ Procédé d'élaboration
- ✓ Impuretés
- ✓ Traitement thermique et mécanique
- ✓ Addition protectrice
- ✓ Caractéristique cristallographique (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [10].

I.2 Corrosion du cuivre

Le cuivre, est l'un des rares alliages météoriques, est l'un des rares métaux que l'on trouve dans la nature à l'état métallique et le seul métal noble utilisé comme matériau d'ingénierie. La métallurgie du cuivre et de ses alliages a joué un rôle crucial dans le développement de la civilisation, les âges du chalcolithique (age du cuivre) et du bronze ayant précédé l'âge du fer. Il est intéressant de noter que le cuivre a également joué un rôle dans les origines de la science de la corrosion, inspirant Platon à écrire ce qui est peut-être la première spéculation sur les mécanismes de corrosion.

Aujourd'hui, une grande variété de matériaux en alliage de cuivre est utilisée dans un large éventail d'environnements et de nombreuses formes différentes de corrosion du cuivre sont connues. Il est important de comprendre les mécanismes de corrosion des alliages de cuivre pour de nombreuses applications contemporaines telles que la microélectronique ou comme matériau pour le stockage des déchets nucléaires. Dans ces cas, même des taux de corrosion extrêmement faibles peuvent être préjudiciables.

I.2.1 Applications du cuivre et ses alliages

Depuis la seconde moitié du XXème siècle, la consommation de cuivre a fortement augmenté et son utilisation s'étend à de nombreux domaines, en premier lieu l'industrie électrique et électronique, la construction, les télécommunications, le transport et l'énergie (Figure I.4).

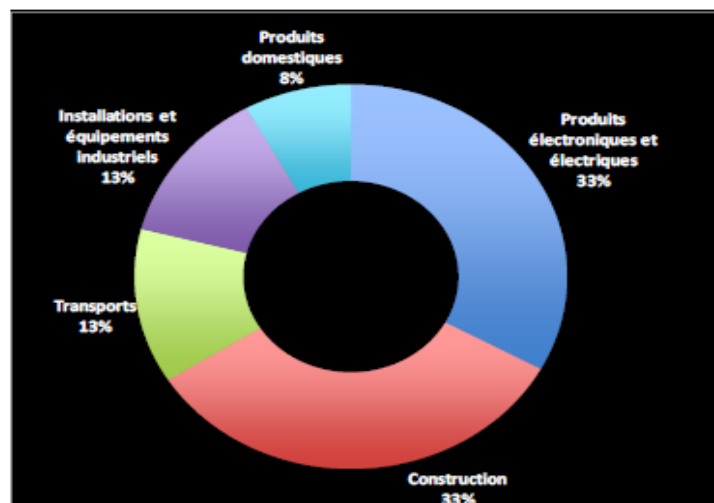


Figure I.4: Utilisation du cuivre par secteurs d'activités [11].

Le cuivre est utilisé dans de nombreux domaines grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion [11,12].

Les applications électriques du cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation. Sa grande aptitude à la constitution d'alliages dont les laitons et les bronzes, est la plus répandue. Ses domaines d'application couvrent l'éventail complet de l'activité économique, depuis les pièces et matériels les plus traditionnels jusqu'aux systèmes de haute technologie les plus évolués [13].

Les bronzes (Cu-Sn), les laitons (Cu-Zn), les cupro-aluminiums et les cupro-nickels sont parmi les alliages de cuivre les plus répandus. Ils sont destinés, respectivement, à :

- ❖ la construction mécanique (robinetterie, pompes et leurs accessoires, brides, douilles, coussinets, paliers),
- ❖ la joaillerie, les pièces de monnaie, l'électronique (Cu-5%mass. Zn), et les ressorts, vis, tiges et munitions (Cu-30%mass. Zn),
- ❖ la fabrication de vannes et d'hélices de bateau [14,9].

Lorsque le cuivre doit évoluer en milieu marin, on l'allie généralement à l'aluminium ou au nickel pour lui donner une bonne résistance à l'agression de l'eau de mer. Les pompes et canalisations d'eau de mer, dont les débits atteignent parfois plusieurs m³ par seconde, utilisées sur les plates-formes pétrolières off-shore, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de mer, sont exclusivement en alliages cupro-aluminium ou en cupro-nickel [15].

I.2.2 Résistance à la corrosion

Le cuivre est moins noble que le platine ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.342\text{V/ENH}$), l'or et l'argent ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80\text{V/ENH}$), mais il l'est plus que l'indium ($E_{\text{In}^{3+}/\text{In}} = -0.34\text{V/ENH}$). Son affinité pour l'oxygène est faible à l'état solide. Le cuivre et ses alliages sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire les protons de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées, la réaction cathodique étant alors la réduction en ions OH^- de l'oxygène dissous. Lorsqu'il est exposé à l'atmosphère pendant de longues périodes de temps, le cuivre va former une coloration à la surface connue comme patine. En réalité, la coloration est un produit de corrosion qui agit comme un film protecteur contre la corrosion. Lors de la première forme, la patine présente une couleur sombre qui se transforme progressivement en vert. Le temps

nécessaire pour former la patine dépend de l'atmosphère, car la coloration est donnée par des composés d'hydroxyde de cuivre.

Dans un milieu riche en chlorure, le composé est un mélange de cuivre / hydroxyde / chlorure; dans les atmosphères industrielles, elle est en cuivre / hydroxyde / sulfate. Ces composés se forment pendant environ sept ans. Lorsqu'ils sont exposés dans une atmosphère rurale propre, la formation de patine peut prendre des dizaines ou des centaines d'années [16]. En pratique, le bon comportement du cuivre et de ses alliages dépend, pour une part très importante, de la formation et de la bonne tenue de ce film continu et protecteur de produits insolubles de corrosion.

Les diagrammes potentiel-pH de Pourbaix permettent de représenter les conditions d'équilibre de toutes les réactions chimiques et électrochimiques théoriquement susceptibles de se produire pour un système donné [17]. Les diagrammes E-pH du cuivre dans des solutions neutres en présence ou en absence de chlorures sont présentés à la figure (I.5). Le comportement électrochimique des métaux dépend donc à la fois des conditions de pH, du potentiel du métal et des espèces chimiques présentes en solution. On remarque, sur la figure (I.5) que la présence d'ions agressifs comme les chlorures modifie le comportement à la corrosion du cuivre. Il est toutefois important de noter que ces diagrammes ne tiennent pas compte des phénomènes qui influencent la cinétique puisque leur élaboration repose uniquement sur des calculs thermodynamiques [18].

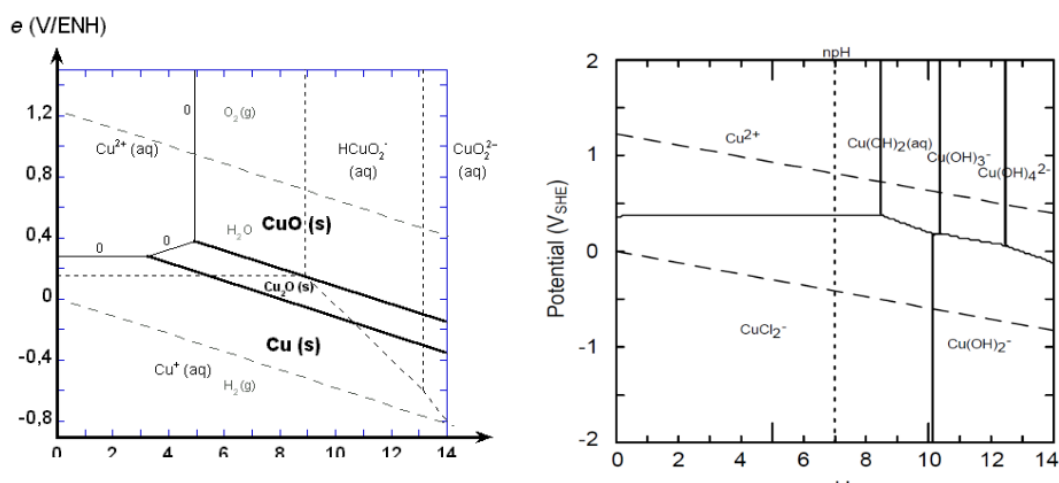


Figure I.5. Diagramme de Pourbaix (tension pH) du cuivre en solutions aqueuses sans chlorures (à gauche) et avec chlorures (à droite) à 25°C.

I. 3 Les inhibiteurs de corrosion

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). En effet, Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

I.3.1 Propriétés des inhibiteurs

Outre son mécanisme d'action, un inhibiteur doit avoir certaines propriétés fondamentales:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement ;
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser [19].

I.3.2 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités pour classer les inhibiteurs : soit par domaines d'applications (inhibiteurs organiques ou minéraux), soit par réaction partielle électrochimique (Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), ou par mécanisme d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

I.3.2.1 Classification selon la nature chimique

a) Les inhibiteurs organiques

Sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [20]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les : amine ($-NH_2$), carboxyle ($-COOH$), hydroxyle ($-OH$) et mercapto ($-SH$).

La capacité d'une molécule organique d'empêcher la corrosion d'un métal dépend de plusieurs facteurs et certains d'entre eux sont : la morphologie (la forme, la branche ou la conformation), l'aromaticité et/ou la conjugaison, la présence de l'azote hétéroatomique, l'oxygène et/ou le soufre, le type et le nombre d'atomes ou de liaison.

Dans la plupart des cas, l'interaction avec le métal est favorisée quand l'inhibiteur est une molécule conjuguée plane avec une densité électronique élevée. La température, le pH et la stabilité dans les milieux agressifs sont également des facteurs influençant l'efficacité de l'inhibiteur [21]. Les inhibiteurs organiques agissent par ; adsorption à la surface (cas de composés aminés et soufrés), neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif, formation d'un film protecteur à la surface du métal, hydrophobisation de la surface du métal [22].

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont Les oxo-anions de type XO^{n-}_4 tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH . Le nombre de molécules en usage à l'heure

actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [23].

I.3.2.2 Classification Selon les mécanismes d'action

a) Mécanismes d'action électrochimique

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [23].

On différencie trois types d'inhibiteurs:

1) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux [24].

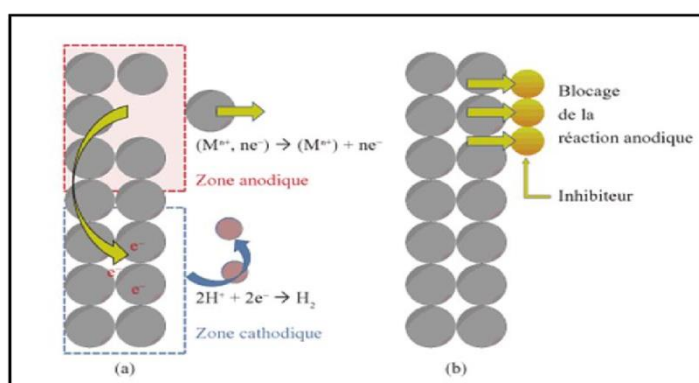


Figure I.6 : Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique :

(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

Par absorption de l'inhibiteur, il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution d'un métal [25].

2) Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent le rythme de la réaction cathodique ou, sélectivement, précipitent dans les zones cathodiques où le pH augmente en raison de la libération d'ions hydroxyle, augmentant l'impédance locale et empêchant la diffusion d'espèces réductibles dans ces zones. Ces inhibiteurs fonctionnent par différents mécanismes qui comprennent la diminution de la vitesse de la réaction de réduction qui conduit au déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électronégatives et la précipitation sélective sur les zones cathodiques. Ces inhibiteurs affectent les réactions cathodiques [26].

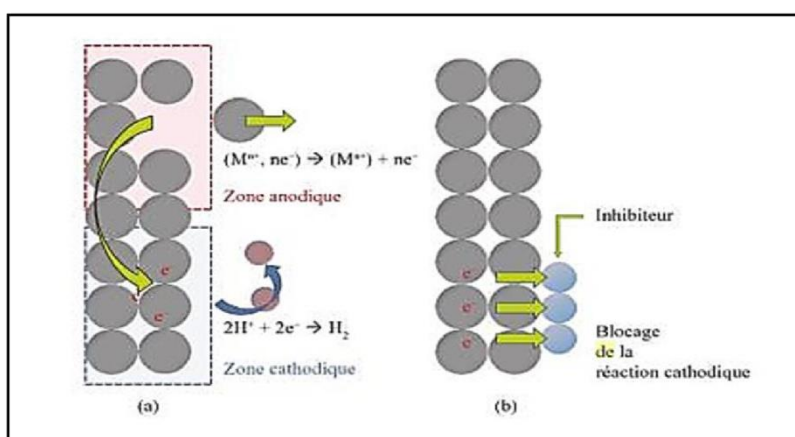


Figure I.7 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

3) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion mixtes sont principalement des composés organiques qui ne peuvent être ni classifiés comme cathodiques ni comme inhibiteurs anodiques, car ils affectent les deux processus. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion mixtes est contrôlée par leur capacité à s'adsorber sur la surface du métal et par le degré de couverture [26].

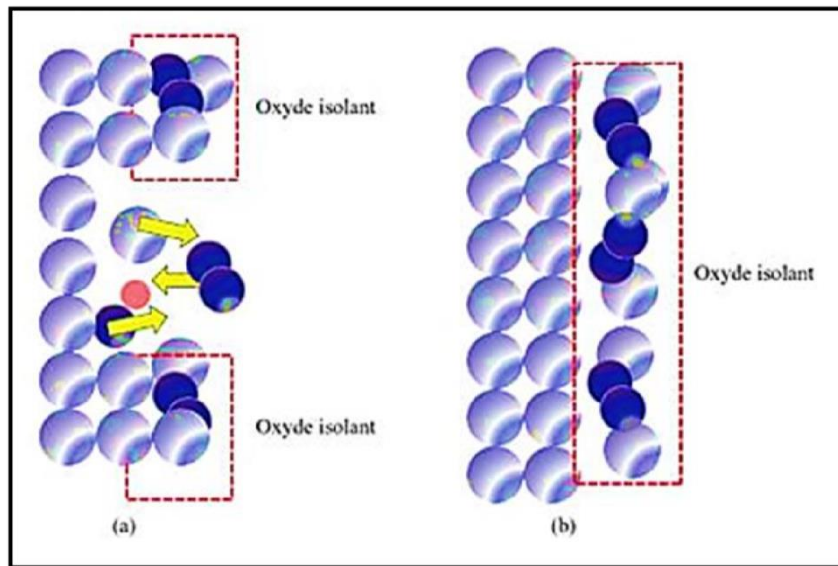


Figure I.8 : Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.

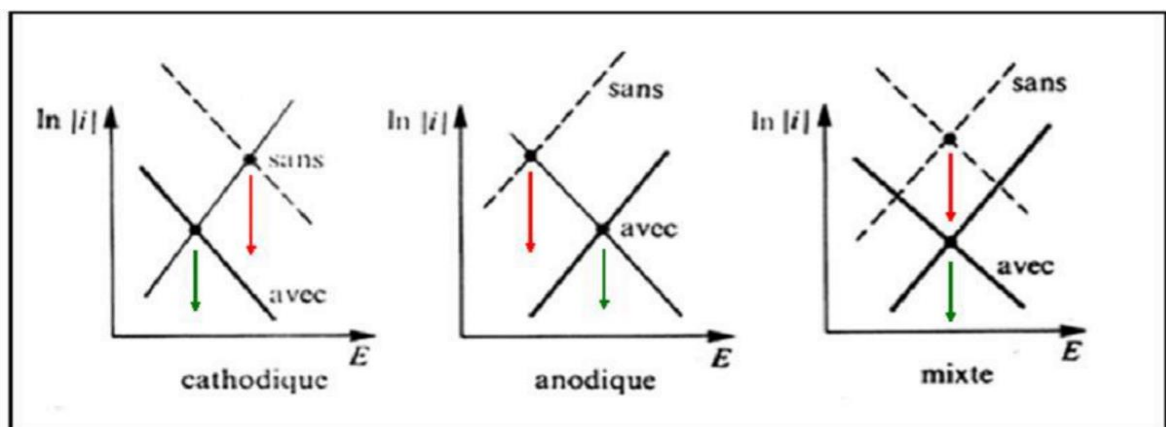


Figure I.9 : Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en fonction de l'inhibiteur de corrosion.

b) Selon l'action interfaciale

Inhibiteur d'adsorption : dans les mécanismes d'adsorption, l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espaces agressives de la solution. Il existe deux types d'adsorption physique et chimique.

- ✓ Adsorption physique : met en jeu des forces électrostatiques, qui est fonction de la différence des charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part.

- ✓ Adsorption chimique : ce mécanisme conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il implique la mise en commun d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique [27].

c) Par mécanismes réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

1. Les inhibiteurs agissant par adsorption

Se sont en général les inhibiteurs organiques, ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [28].

Les trois types de forces dans se classe sont à distinguer : Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes, les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique et les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

2. Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation[29].

3. Les inhibiteurs agissant par précipitation

Ils provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly-phosphates et les sels de zinc [30].

d) Selon le domaine d'application**1) Inhibition en milieu acide**

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisées, et ceci à cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorber sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actif [31].

2) Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction[32].

3) Inhibition en phase gazeuse

Ces inhibiteurs sont appliqués pour une protection temporaire des pièces métalliques durant leur transport et stockage. Exemples de telles pièces métalliques sont les machines et les pièces électroniques, Pour les applications en phase gazeuse, des composés organiques avec des pressions de vapeur élevées sont souvent utilisés [31].

I.3.3 Inhibiteurs verts

Ces dernières années il y a une croissance de conscience pour utiliser des formulations peu toxiques et écologiquement amicales, à travers les principes de « la chimie verte ». La chimie verte, ou la prévention contre la pollution au niveau moléculaire, c'est la chimie conçue pour réduire ou éliminer la production de matière dangereuse associée à la fabrication et l'application de produits chimiques. En conséquence des réglementations environnementales strictes ont été introduites dans beaucoup de parties du monde [33].

I.3.3.1 Critères des inhibiteurs verts

Les inhibiteurs doivent répondre conformément à trois critères pour qu'ils soient choisis comme inhibiteurs verts : la biodégradabilité, la bioaccumulation et la toxicité [34].

a) La toxicité

Les directives actuelles de PARCOM exigent l'essai de toxicité sur des organismes appartenant à différents niveaux nutritifs, y compris les producteurs primaires tels que des algues, les consommateurs comme le poisson, le crustacé, ou les re-travailleurs sédimentaires tels que les vers des fonds de la mer.

La toxicité est exprimée en tant que «la concentration effective de produits chimiques nécessaire pour affecter 50% de la population-EC50 (the Effective Concentration)» et « la concentration mortelle nécessaire pour tuer 50% de la population-CL50 (the Lethale Concentration). Généralement les valeurs de EC50 qui représentent les concentrations requises pour retarder la croissance sont plus faibles que les valeurs de la CL50 qui représentant 50% des concentrations mortelles [35].

b) La biodégradation

La biodégradation c'est la mesure de la durée pendant laquelle un produit chimique va persister dans l'environnement.

c) La bioaccumulation

La bioaccumulation est un essai consistant à mesurer le coefficient de partage $P_{O/W}$ du composé chimique entre les phases octanol et eau (water). Les données du test sont exprimées en valeurs du logarithme de coefficient de partage ($\log P_{O/W}$) :

$$P_{O/W} = \frac{\text{Concentration de l'inhibiteur dans l'octanol}}{\text{Concentration de l'inhibiteur dans l'eau}} \quad (I.6)$$

Des valeurs plus élevées des coefficients de partage indiquent une plus grande répartition du composé chimique (l'inhibiteur) dans l'eau à travers les membranes cellulaires et la bioaccumulation en résulte [35].

I.3.3.2 Influence des inhibiteurs verts sur la corrosion

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent donc en termes d'un anticorrosion et une compatibilité environnementale. Les inhibiteurs verts sont une nouvelle alternative pour remplacer ces inhibiteurs considérés comme les plus efficaces dans la lutte contre l'entartrage.

Plusieurs auteurs ont testé le pouvoir inhibiteur des produits de synthèse obtenus à partir des acides aspartique [36], succinique [37] ou tartrique. L'efficacité inhibitrice d'entartrage de :

le polyaspartate (PASP) [36], l'acide polyaspartique (PA)[38], un biopolymère inuline carboxyméthylque (CMI) [39], l'acide polymaleique (PMA) [40], l'acide ethylene diaminetetrame thylénephosphonique (EDTMP) et le phosphono-N-méthylénephosphonique dérivé du polycaproamide (PMPP) [41] a été montrée à l'aide de méthodes électrochimiques et de caractérisations telle que la microscopie optique. Actuellement, l'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en fort développement.

Saleh et al. [42] ont rapporté que l'extrait d'Opuntia, les feuilles d'Aloe Vera, les écorces d'orange et de mangue donnent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5% et 10% HCl à 25-40°C. En fait, les premiers brevets enregistrés pour les inhibiteurs de corrosion utilisés ont été pour des produits naturels comme la farine, la levure etc. ou pour des produits de l'industrie d'alimentation pour stopper la corrosion du fer en milieu acide.

Khamis et al. [43] ont montré que des herbes (coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide.

Les amino-alcools tels que le 1,3-bis-dialkylaminoprane-2-ols ont été utilisés comme inhibiteurs et le degré d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle et aussi avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Les acides aminés utilisés en tant qu'inhibiteurs vert et leurs effets d'inhibition de la corrosion du cuivre ont été étudiés par la technique de perte de poids et la méthode de polarisation électrochimique. La valine et la glycine augmentent la vitesse de corrosion, tandis que l'arginine, la lysine, et la cystéine inhibent le processus de corrosion, avec la cystéine étant la meilleure parmi les acides aminés testées. La cystéine inhibe la corrosion du cuivre de 61% à une concentration de 10^{-3} M et 84% dans une solution de NaCl à 0,6M.

Les inhibiteurs verts constitués d'extraits de plantes telles que l'huile de romarin ont également été testés comme inhibiteurs de corrosion. Le principal constituant de l'huile de romarin est le 1,8-cinéole. Les études de polarisation électrochimiques ont montré que l'huile de romarin est un inhibiteur cathodique avec un taux d'inhibition de 73% à une concentration de 10 g / L.

L'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'extrait du poivre noir a été étudiée dans la

solution de H_2SO_4 à 1M et l'extrait a agi comme un bon inhibiteur et l'adsorption obéit à l'isotherme de Temkin. L'étude de l'impédance électrochimique et au microscope à balayage électronique fournit d'autres preuves de la protection.

L'inhibition de la corrosion de l'aluminium par de l'extrait d'ocimum basilicum dans une solution de HCl à 2M et une solution de KOH à 2M a été étudiée et on a trouvé que l'extrait de basilic inhibe la corrosion dans les deux solutions. Le degré de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait mais diminue avec l'augmentation de la température. Les ions halogénures fournissent un effet synergique sur l'extrait de basilic et améliore le degré d'inhibition de la corrosion.

L'inhibition de la corrosion de l'étain par le miel naturel (châtaignier, acacia) et un mélange de miel naturel et le jus de radis noir a montré que le degré d'inhibition du miel d'acacia était plus faible que celui avec le miel de châtaignier, et l'ajout du jus de radis noir aux deux types de miel a entraîné une augmentation du degré d'inhibition de la corrosion.

L'extrait d'olive (*Oleoeuropaea* L.) fonctionne à la fois comme un anti-tartre pour le dépôt de carbonate de calcium et comme un inhibiteur de l'acier dans une solution de saumure alcaline de chlorure de calcium. Les deux extraits de feuilles d'olive et de figes diminuent le taux de corrosion et la formation de tartre dans les conditions testées. Les composés des terres rares tels que le cérium et le lanthanum de cinnamate ont été utilisés comme inhibiteurs verts dans la protection contre la corrosion de fer. Les espèces FeOOH normalement présents en l'absence de cinnamate ne sont pas présentes sur l'échantillon de fer traité avec le cinnamate de cérium inhibiteur. Toutes ces publications montrent donc l'intérêt de l'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de corrosion [34].

I.3.3.3 Paronychia argentea

Paronychia argentea L vient du mot grec para, « prés » et onux, « ongle » car certaines espèces peuvent guérir les inflammations autour des ongles-panaris-. *Argentea* herbe avec des bractées argentées [44]. Cette plante est une espèce répandue dans l'Amérique, l'Europe, l'Asie et le Nord de l'Afrique [45]. *Paronychia argentea* L, est largement distribué dans l'est de l'Algérie, est utilisé en médecine populaire pour le traitement de plusieurs troubles [46], elle est rencontrée dans les pâturages, les lieux arides, les plaines et les montagnes [47].

a) Classification et caractère botanique

La classification botanique de *Paronychia* (Figure 2) rapporté par [48] est la suivante :

Règne : Plante.

Division : Magnoliophyta.

Embranchement : Phanerogames.

Sous-embranchement : Angiospermes.

Classe : Eudicotyledons.

Ordre : Caryophyllales.

Famille : Caryophyllaceae.

Genre : *Paronychia*.

Espèces : *Paronychia argentea*.L.

b) Description botanique

Paronychia argentea L, appartenant à la famille des Caryophyllaceae, est une plante vivace largement distribuée en Algérie, elle est généralement connue par le nom (thé arabe, fetate lahjar) [49]. Est une plante vivace de 30–50 cm de haut et largement distribué dans la région méditerranéenne. Les feuilles, jusqu'à 2 mm de long et 5 mm de large, ne sont pas poilus, linéaires lancéolés et parfois ovales à pointes aiguës. Capitules latéraux et terminaux, denses, entremêlé de feuilles. La floraison a lieu de Janvier à Avril [50].



Figure I.10 : Paronyque Argentée.

Les lobes du calice sont de forme oblongue avec des marges membraneuses à capuchon et se terminant par une arête aiguës à la pointe [51]. Ses fleurs sont blanches entourées de bractées

argentées à 5 sépales verts qui se terminent par une pointe, elles n'ont pas de pétales et possèdent 5 étamines. Elles sont disposées en bouquets tout le long de la plante [52,47].

c) Composition chimique

L'analyse phytochimique de la partie aérienne de *Paronychia argentea* L a révélé la présence de plusieurs composés, ces composés ont non seulement un grand rôle fonctionnel dans les plantes, mais également un rôle très important en pharmacologie [49]. La phytochimie qualitative a révélé que les extraits de chloroforme de *Paronychia argentea*, semblent présentant des glucides, des stérols, des tanins, des saponines, des flavonoïdes et des huiles essentielles, ce qui pourrait indiquer un caractère lipophile, par contre ils ne présentant aucuns alcaloïdes ou cyanogènes.

Des composants chimiques des flavonoïdes identifiés, appartenant aux flavones et aux flavonols sur une base des données UV / DAD, MS et MSn. Onze composés phénoliques ont été détectés dans cette étude sur des extraits de *P. argentea* et certaines d'entre elles ont déjà été décrites dans la littérature, telle que la quercétine -3-O- (glucosyl) galactoside, quercétine-3-O - [(2 - acétyl) glucosyl] galactoside, quercétine-3-O-galactoside, isorhamnetin-3-O-glucoside et jaceosidin-7-O-glucoside [49].

d) Propriétés thérapeutiques

Chaque culture a des antécédents d'utilisation des plantes médicinales pour guérir les maux, toutes les études sur *Paronychia argentea* montrent que la partie aérienne est la partie utilisée en médecine traditionnelle [53]. En Algérie, cette plante est utilisée pour traiter plusieurs troubles telles que les infections respiratoires, les douleurs abdominales et les maladies rénales tels que les calculs rénaux et l'infection des voies urinaires, elle est aussi utilisée comme agent anti-stress. En Jordanie ainsi qu'en Palestine, elle est utilisée pour traiter le diabète, les maladies cardiaques et les calculs rénaux. Au Portugal, cette espèce est utilisée comme un analgésique, en ulcère de l'estomac, l'anorexie et la flatulence. Les espagnoles l'utilisent pour traiter les troubles digestifs, l'eczéma et comme agent fébrifuge. Cette herbe possède une activité antimicrobienne, anti hypertensive et antioxydant.

En étude pharmacologique réalisée sur des rats Wistar traités par l'oxalate de sodium a révélé que l'administration de l'extrait butanolique de la partie aérienne de la plante a réduit considérablement la taille des calculs rénaux.

La toxicité aigue n'a révélé aucun symptôme toxique ou décès lors du traitement des rats Wistar pendant 14 jours avec l'extrait aqueux et butanolique de Paronyque Argentée. La DL50 est supérieure à 2000 mg/kg de poids corporel et 40 mg / kg de poids corporel, respectivement. La toxicité subaigüe n'a révélé aucune altération biochimique, hématologique et morphologique [54].

I.3.3.4 Les graine de lin

a) Définition

Le lin du nom Latin *Linum usitatissimum* signifie «le plus utile» (en anglais Flax, en arabe El-katan) est une plante herbacée annuelle qui appartient à la famille des Linacées. Le lin est utilisé dans les domaines de l'industrie textile (fibres), alimentaire (graine et huile) et chimique (huile) [55].



Figure I.11 : graine de lin avec 3 gamme de couleurs différentes.

La graine de lin est l'organe de reproduction de la plante. La teneur réduite des graines en eau (inférieure à 10%) permet de conserver des graines à l'état de dormance. Ses réserves (lipides et protéines) sont situés dans l'amande (formée par deux cotylédons enveloppant l'embryon) ce qui traduit que c'est une graine exalbuminée.

b) Classification

La famille des Linaceae est géographiquement répandue avec environ 300 espèces dans le monde entier. Elle est positionnée dans le royaume des plantes comme suit :

- Division : Magnoliophyta (Angiospermes).
- Classe : Magnoliopsida (Dicotylédones).
- Sous-classe : Rosidae.
- Ordre : Linales.
- Famille : Linaceae

- Genre : *Linum*.
- Espèce : *Linum usitatissimum* (espèce cultivé actuellement) [55].

c) Morphologie et microstructure des graines de lin

Le lin c'est une plante dicotylédone autogame d'une racine pivotante, présente sous l'aspect d'une tige fibreuse. La hauteur de la plante varie de 20 à 150 cm. Ses feuilles sont simples, alternes et lancéolées, elles varient de 3 à 13 mm de largeur et de 15 à 55 mm de longueur. Elles sont disposées en panicule et toutes les branches de la pousse se terminent en fleurs [56].



a



b



c

Figure I.12: a) Capsules de lin b) Graines de lin c) Fleur de lin

Les cinq pétales sont inversement ovoïdes de couleur varie de blanc, bleu (plus fréquente), rose et violet. Les cinq étamines sont jointes à leur bord basal. Les étamines et les cinq anthères varient avec la même gamme de couleurs que celle des pétales. Les anthères peuvent également être de couleur orange ou jaune. Les cinq carpelles produisent un fruit de type capsule, de 6–9 mm de large. Chaque carpelle forme deux cloisons qui divisent la capsule contenant dix grains au maximum [56].

d) Structure de la graine de lin

Les graines des différentes variétés de lin sont ovales de dimensions 2,5mm*5mm*1mm, et ont un poids moyen de 3 à 13 mg. La couleur de la graine peut varier du jaune au brun, sa texture est croquante et moelleuse et elle possède un goût agréable de noisette [57]. Elle se compose de deux compartiments principaux: l'embryon et des enveloppes protectrices maternelles appelées téguments ou testa (coque/spermodermis) [58]. Ces enveloppes protégeant l'embryon contre les attaques pathogènes et les dommages

mécaniques [59]. Différentes assises cellulaires composent le tégument (en partant de l'intérieur vers l'extérieur) (Figure 4) :

- Une couche de pigments, contenant les tanins responsables de la couleur de la graine (du jaune au marron) (endosperme);
- Deux assises cellulaires de fibres (longitudinales et transverses) (spermoderme);
- Une couche de cellules rondes (spermoderme);
- Une assise mucilagineuse, contenant le mucilage est située sur la couche la plus externe de la graine de lin (épiderme) [60].

Références bibliographiques

- [1]: B. Kerboua. «Corrosion et protection des métaux », AFNOR-CEFRACOR. PP.303-352, (1992).
- [2]: U.R.EVANS,J. Franclin Institut 208 (1929), p. 45 cité dans « ROBIN J. Introduction aux méthodes électrochimique». Edition Masson et Cie.PP.357, (1967).
- [3]: Wagner, W. Traud, «Über die Deutung Von KorrosionsvorgangendurchÜberlagerung Von electrochemischeTeilvorgangen und ubre die potencialbildung am MischekElectroden», Z.F, Elektrochem.44 No7. PP. 391-402, (1938).
- [4]: S. Abbaoui. « Matériaux Métallique ‘Phénomènes de corrosion ,4^{eme} partie les différents formes de corrosion aqueuse ». Université d’Evry-Val D’Essonne, p 108.
- [5]: C. DEFONTAINE, Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accélère, journée thématique du 24 mars 2011.
- [6]: Z.KHIATI, «Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole », thèse doctorat, Université d’Oran (Algérie), (Septembre 2013).
- [7]: DOB. Karima « étude électrochimique de l’efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l’acier au carbone dans un milieu aqueux » thèse doctorat, Université 20 aout Skikda (2018) .
- [8]: A.O.S.P. Rajeev, CH.S.N. Murthy, «corrosion mitigation of the oil well steels usin g organic inhibitros», J.Mater . Eniriron Sci. P856-869,3. (2012).
- [9]: I.Kohli. «Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et de gaz naturel, comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux», éditions technip paris, (1993).
- [10]: Struers. préparation métallographique du cuivre et des alliages de cuivre. [en ligne]. in : support technique – note d’application. disponible, (page consultée le 12.07.2012).
- [11]: Blanche Ouvrard, «matériaux conducteurs a haute limite d’élasticité dans le système cu-mg élaboration, caractérisation et modélisation», thèse doctorat, l’université bordeaux 1,(2013).

- [12]: Berne1, A. Assouli, «Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin». thèse de doctorat, insa, lyon, (2002).
- [13]: A.Khaled,« étude détaillée des anomalies dilatométriques et des effets calorimétriques de l'alliage cu-7% mass ag », thèse doctorat, université mentouri de Constantine, (2010).
- [14]: H.Benamrani, «application a l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques», thèse doctorat, université Ferhat Abbas – Sétif, (2012).
- [15]: H. Brahim Ladouai, «inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacetal de cétène», mémoire de magister, l'université mentouri de Constantine, (2011).
- [16]: Euralliage. cuivres et alliages. [en ligne]. disponible, (page consultée le 12.07.2012).
- [17]: Thomas Lenoir, « Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Evaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [18]: C.Dupont, « Propriétés anticorrosives du chitosane et du n-(2 carboxylate) benzoylchitosane de sodium pour la protection du fer », Mémoire de maitrise en chimie, Université Laval (2008).
- [19]: F. Ziani, M. Benyahia. « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique ». Mémoire de Master. Université de Saida(Algérie), (2014).
- [20]: FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N. Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications. pp. 245-266, (2002)
- [21]: B. Assouli, « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin », thèse de doctorat, Université IBN TOAFAIL (KENITRA-MAROC), (2002).
- [22]: P. Bommersbach. « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par

techniques électrochimiques ». Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon(France), (2005).

[23]: A. Harkat, CH Sia. « Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre par l'extrait des pétales de la plante de coquelicot (Papaver rhoeas) en milieu acide nitrique (1M) », mémoire de master. Université LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), (2021).

[24]: I. Zerzour, «Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca virosa L. et Verbascumthapsus L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M », Mémoire de Master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, Algérie, (2020).

[25]: K. Hamadache, H. Kerrouche, « Etude du comportement de deux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques ». Mémoire d'étude universitaire appliquée en chimie de laboratoire. Université M'hamed Bougarra – Boumerdes – Algérie, (2005).

[26]: N. Aimeur, «Contribution à l'étude de la biocorrosion de l'acier au carbone en eau de mernaturelle, Influence de certaines bactéries genre Bacillus sur l'inhibition de cette corrosion», Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, (2020).

[27]: C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, « Corrosion et anticorrosion ». Lavoisier, chapitre 13, Paris, (2002).

[28]: S. Bilgic, N. cahskan, Appl. «Optimization of In₂O₃ transparent conductive films by Ge ion implantation ». Surf Sci., 152.107, (1999).

[29]: MERSELLAB. A et CHEMANI. H (Etude du pouvoir inhibiteur du Tryptophane et de la Proline sur la corrosion d'un acier doux.-Effets de température et de synergie.), thèse de master, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana, (2017).

[30]: A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives ». Corros. Sci. 45.33, (2003).

[31]: Abdeljalil et S.Abdel Basset, «Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca», Thèse de Master en Génie Chimie, Université de Ghardaïa. p37, 38, (2020).

- [32]: K. Heythem, « Etude l'efficacité de propyltriphenylphosphonium bromide 98% contre la corrosion de l'acier X60 dans un milieu d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1M », Thèse de Master en Génie Chimique, Université Ghardaïa. p27,34 , (2019)
- [33]: M.M.Tlili, « Etude des mécanises de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage »; Thèse de Doctorat, Université de SFAX, Tunisie (2002).
- [34]: L.Kitoune, K.Lalam, «Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans 0,5 M d'HCl par un nouveau composé dérivé de phosphonate ». Mémoire de Master, Université de Béjaia, (2021).
- [35]: H.Elfil, H.Roques, « Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon », Desalination 137,177-186 (2001).
- [36]: L.Zhenfa , W.Yanji, G.Yuhua, Z. Lihui, «Synergistic scale inhibition of polyaspartic acid composite with magnetic field», Frontiers of Chemical Engineering in China 1(3) 261-265, (2007).
- [37]: G.R. Compton, C.A. Brown, «The inhibition of calcite dissolution/precipitation: 1,2Dicarboxylic acids», Journal of Colloid and interface Science 170. 586-590, (1995).
- [38]: M. Ukrainczyk, J. Stelling, M. Vucak, T. Neumann, «Influence of etidronic acid and tartaric acid on the growth of different calcite morphologies», Journal of Crystal Growth 369 21-31, (2013).
- [39]: C. E. Inches, K.S.Sorbie, C.Christophe, L.Papirer, «Thermal stability of selected green scale inhibitors», The 18 th International Oil Field Chemical Symposium, Norway (2007).
- [40]: A.Martinod, M.Euvrard, A.Foissy, A.Neville, «Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors», Desalination 220 (2008) 345–352.
- [41]: I.Drela, P. Falewicz, S. Kuczkowska, «New rapid test for evaluation of scale inhibitors», Water Research. 3188-3191. 32 (10), (1998).
- [42]: SALAH, R.M., ISMAIL, A.A., EL HOSARY, A.A., Corrosion inhibition by naturally occurring substances. VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids, British Corrosion Journal. 17, 3, 131-135, (1982).

[43]: KHAMIS, E., ALANDIS, N., Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel, *Material wissenschaft und Werkstofftechnik*. 550-554. 33, (2002).

[44]: A.Beloued. «étymologie des noms de plantes du bassin méditerranée». office des publications universitaires : 64 – 63, (1998).

[45] : E.M. Ocana, I. Fernandez, J. Pastor. « Fruit and seed morphology in *Paronychia* Miller from south-west Spain». *Lagascalia*, 19 (1-2): 521-528, (1997).

[46] : D.Zama, Z.Meraihi, S.Tebibel, W.Benayssa, F.Benayache, S.Benayache, & A.J.Vlietinck. « Chlorpyrifos-induced oxidative stress and tissue damage in the liver, kidney, brain and fetus in pregnant rats: The protective role of the butanolic extract of *Paronychia argentea* L ». *Indian Journal of Pharmacology*, 39(3), 145, (2007).

[47] : A.Beloued. « Plantes médicinales d'Algérie ». Office des publications universitaires :190- 191, (2001).

[48] : Carmona MD, Llorach R, Obon C, Rivera D. “Zahraa”, a Unani multicomponent herbal tea widely consumed in Syria: Components of drug mixtures and alleged medicinal properties. *J Ethnopharmacol*, 102, 344–350, (2005).

[49] : Sait S., Hamri-Zeghichi S., Boulekbache-Makhlouf L., Madani K., Rigou P., Brighenti V., Prencipe F.P., Benvenuti S., Pellati F. HPLC-UV/DAD and ESI-MSn analysis of flavonoids and antioxidant activity of an Algerian medicinal plant: *Paronychia argentea* Lam. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 111: 231-240, (2015).

[50] : Belarbi, Z., Gamby, J., Makhloufi, L., Sotta, B., & Tribollet, B. « Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of *Paronychia argentea* ». *Journal of crystal growth*, 386, 208-214, (2014).

[51] : Afifi, F. U., Al-Khalidi, B., & Khalil, E. Studies on the in vivo hypoglycemic activities of two medicinal plants used in the treatment of diabetes in Jordanian traditional medicine following intranasal administration. *Journal of ethnopharmacology*.100(3), 314-318, (2005).

[52]: Lamarck, J.B., De Candolle, A.P. 1805. *Flore Française: ou descriptions succinctes de toutes les plantes qui croissent naturellement en France, disposées selon une nouvelle methode d'analyse et precedées par un exposé des principes élémentaires de la botanique* : Dersay 3 /3 : 404-405.

- [53]: D.Zama, Z.Meraihi, S.Tebibel, W.Benayssa, F.Benayache, S.Benayache, A.J.Vlietinck. «Chlorpyrifos-induced oxidative stress and tissue damage in the liver, kidney, brain and fetus in pregnant rats: The protective role of the butanolic extract of *Paronychia argentea* L. V.39, pp. 145-150.(2007).
- [54]: S.Bouanani, C.Henchiri, E.Migianu-Griffoni, N.Aouf, M.Lecouvey. «Pharmacological and toxicological effects of *Paronychia argentea* in experimental calcium oxalate nephrolithiasis in rats», *Journal of Ethnopharmacology* 129 pp.38-45.(2010).
- [55]: Guignard, J-L., *Abrégé de Botanique – Les familles de plantes* 16ème édition. Frédéric Dupont, Jean-Louis Guignard Editions Elsevier Masson, (2015).
- [56]: Vaisey-Genser, M., & Morris, D. H. Introduction: history of the cultivation and uses of flaxseed. In *Flax* (pp. 13-33). CRC Press.(2003).
- [57]: Carter, J. F., Sensory evaluation of flaxseed of different varieties. *Proceedings of the 56th Flax Institute of the United States*. 201-203, (2015).
- [58]: Gutierrez, L., Conejero, G., Castelain, M., Guénin, S., Verdeil, J. L., Thomasset, B., & Van Wuytswinkel, O., Identification of new gene expression regulators specifically expressed during plant seed maturation. *Journal of experimental botany*. 57(9), 1919-1932. (2006).
- [59]: Attoumbré, J., Bienaimé, C., Dubois, F., Fliniaux, M. A., Chabbert, B., & Baltora-Rosset, S. Development of antibodies against secoisolariciresinol – application to the immunolocalization of lignans in *Linum usitatissimum* seeds. *Phytochemistry*, 71(17-18), 1979-1987.(2010).
- [60]: Kadivar, M. Studies on Integrated Processes for the Recovery of Mucilage, Hull, Oil and Protein from Solin (low Linolenic Acid Flax) (Doctoral dissertation, University of Saskatchewan).(2001).

Chapitre II

Techniques et

Conditions

Expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les conditions de travail ainsi que les différentes méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses utilisées dans cette étude.

II.1 Conditions de travail

II.1.1. Matériau

L'électrode de travail est un échantillon en cuivre pur (99,99%) confectionnée sous forme de plaques en cuivre de surface active 4 cm^2 . Afin d'obtenir des résultats reproductibles, la surface métallique du cuivre subit avant chaque utilisation, un polissage mécanique 'miroir' en utilisant des papiers abrasifs SiC de granulométrie croissante de 600 à 1200 puis un nettoyage par l'eau distillé et enfin un séchage avec un papier absorbant.

II.1.2. Électrolytes

Pour l'étude du comportement de la corrosion du cuivre en milieu chlorure, les mesures ont été faites en milieu aéré d'acide chlorhydrique (HCl) 0,5 mol/L. Le pH de la solution HCl 0,5M est de 0,85 en l'absence de l'inhibiteur et de 0,78 en présence d'inhibiteur.

II.1.3. Inhibiteur

Les inhibiteurs testés sont des extraits de plantes en milieu acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol/L à la température ambiante.

Les plantes choisis sont ; des graines de lin (*Linum usitatissimum*) et des fleurs de Paronyque Argentée obtenus chez un herboriste de Bejaia.

Les plantes ont été étalées sur un tamis ménager et les laisser sécher à l'air libre à l'ombre. Après séchage complet, ensuite elles sont séparées de la tige, et finalement broyées à l'aide d'un moulin à café. Les poudres obtenues sont été rangées dans un bocal en verre propre et hermétiquement clos. Le bocal a été conservé au sec et à l'abri de la lumière.



Figure II.1: La plante Paronyque Argentée broyée (Fleure).

▪ Extraction de l'inhibiteur

L'isolement d'une substance, naturelle ou synthétique nécessite souvent une extraction avec un solvant et des lavages destinés à l'élimination des impuretés [1]. Dans ce travail, la méthode d'extraction utilisée est L'infusion.

II.1.3.1.Méthode d'extraction par infusion

Généralement, cette technique d'extraction est appliquée aux organes délicats de la plante : fleurs, feuilles aromatiques et sommités. Cette méthode consiste à verser de l'eau bouillante sur l'organe végétale étudié et laisser infusée pendant 5 à 10 min [2].

Le broyat (10 g) a été infusé dans 100 ml d'eau distillé chaude (100°C), chauffé pendant 2 à 3 minutes à l'aide d'une chauffe ballon (figure II.2). Le mélange a été laissé refroidir, ensuite filtrer à l'aide de papier filtre (figure II.3) et le marca été jeté. Le filtrat obtenu (figure II.4) est conservé dans une fiole à 4°C.



Figure II.2: Montage expérimental de l'infusion



Figure II.3 : Montage de filtration



Figure II.4 : L'extrait obtenu

II.2 Cellule et montage électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un montage classique à trois électrodes (figure II.5). La contre électrode est une grille de platine, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) ainsi qu'une plaque de cuivre en tant qu'électrode de travail ont été utilisées.

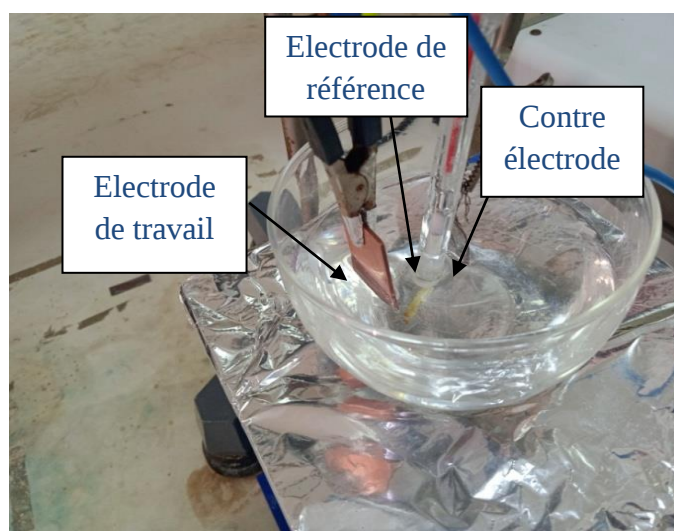


Figure II.5 : Montage de la cellule électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat modèle PGP/201, piloté par un ordinateur. Cet appareil à très haute impédance d'entrée permet d'imposer un potentiel entre le matériau à étudier et l'électrode de référence. Plus exactement, l'équipement électronique qui le constitue comporte un circuit de mesure du potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'électrode de référence (circuit à très faible courant de mesure) et un circuit assurant la circulation du courant, entre l'électrode étudiée et la contre électrode. Un schéma de principe est représenté sur la figure (II.6).

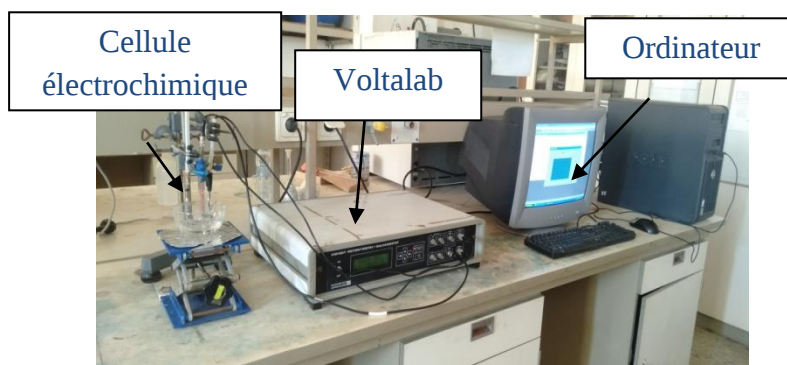


Figure II.6: Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

II.3 Techniques d'études

Il est nécessaire d'utiliser un nombre important de méthodes expérimentales lorsque les phénomènes de corrosion sont plus complexes, pour évaluer le taux de corrosion et estimer le comportement de l'inhibiteur utilisé [3].

II.3.1.Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm (mg) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Préparation des échantillons

1. Echantillon à blanc

On plonge une plaque de cuivre dans un bécher contenant 100 ml de solution d'HCl à 0,5 mol/L.

2. Echantillons avec inhibiteur

Dans 5 béchers contenant 100 ml de solution d'HCl à 0,5 mol/L on verse 1ml, 2ml, 3ml, 4ml et 5ml d'extrait de plante respectivement, puis on plonge une plaque de cuivre dans chacun.



Figure II.7: Les échantillons préparés.

La masse et la surface sont déterminé après une durée précise, la plaque qui est en contact avec l'agent corrosif est retirée, puis lavée, séchée et pesée.

La vitesse de corrosion est évaluée par la formule suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{II.1})$$

Où :

V : vitesse de corrosion [$\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$].

t : temps d'immersion en solution corrosive [h].

Δm : La perte de poids [mg].

S : surface de l'échantillon [cm^2].

$$\Delta m = (m_0 - m_t) \quad (\text{II.2})$$

Où m_0 , m_t et S sont respectivement : masse initiale, masse à l'instant t et la surface de la plaque étudiée [4].

L'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$\text{EI}\% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Avec V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [5].

$$\text{EI}\% = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Où :

i_0 et i : représentent les densités de courant de corrosion (mA/cm^2) déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sans et avec addition de l'inhibiteur.

II.3.2.Méthodes électrochimiques

La méthode gravimétrique, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques représentent une méthode plus complète car elles étudient aussi la base du phénomène de corrosion. L'aspect quantitatif de ces méthodes (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques qui ont objet de décrire l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film...) [6].

II.3.2.1.Méthode stationnaire

a) Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel d'un métal, qui est en contact avec une solution varie au cours du temps avant qu'il se stabilise, connue aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique qui est mesurable immédiatement. Cette méthode simple permet

d'avoir des informations préliminaires sur la corrosion ou la passivation à l'interface métal / électrolyte [7].

b) Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique importante de la cinétique électrochimique, mais elle concerne seulement l'étape la plus lente du processus total à l'interface électrochimique [8].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, à l'aide d'un potentiostat on applique différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette technique permet de déterminer avec précision les paramètres électrochimiques d'un métal qui est en contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de polarisations (R_p), les courants limites de diffusion. C'est une méthode simple qui donne des résultats rapides. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}), il est préférable d'utiliser une présentation logarithmique de la densité de courant, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

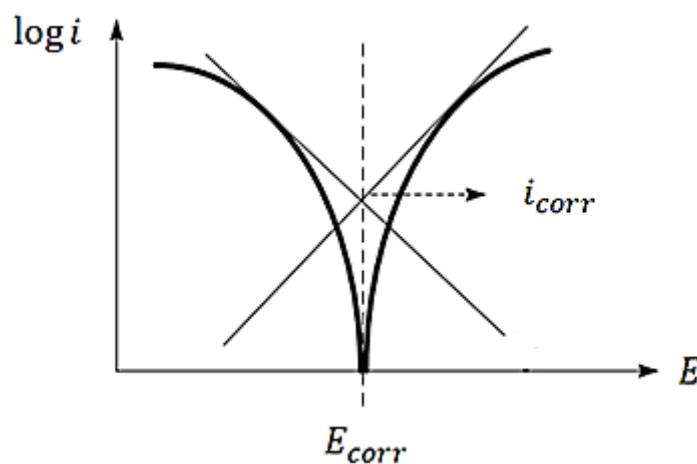


Figure II.8: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [9].

II.3.2.2.Méthode transitoire

Les méthodes non stationnaires peuvent être divisées en deux catégories qui sont : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltampérométrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique) [10].

a) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Des travaux ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique est capable d'identifier des étapes élémentaires qui interviennent dans le processus global se déroulant à l'interface métal-solution, sous formes de différentes constantes de temps.

Le principe de cette méthode consiste à superposer une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude au potentiel de l'électrode, et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est aussi sinusoïdale, qui est superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle θ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Le type de régulation choisi dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension.

A l'instant t , la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E^0 + |\Delta E| \sin \omega t \quad (\text{II.5})$$

Avec :

ω : La pulsation du signal (reliée à la fréquence f par $\omega = 2\pi f$) et ΔE son amplitude.

Dans le cas où le régime est linéaire, la perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal, qui est superposé au courant stationnaire et aussi déphasé d'un angle φ . Son expression est donnée par l'équation :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.6})$$

La méthode des impédances se base sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation du système électrochimique étudié. L'impédance se définit comme étant un nombre complexe $Z(\omega)$, pour une fréquence donnée.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.7})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

L'impédance $Z(\omega)$ peut être exprimée sous deux équations équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\varphi(\omega)) \quad (\text{II.8})$$

Ou

$$Z(\omega) = Z_R(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.9})$$

Avec : $j = \sqrt{-1}$ (II.10)

$Z_R(\omega)$: La partie réelle de l'impédance

$Z_j(\omega)$: La partie imaginaire de l'impédance

$|Z(\omega)|$: Le module de l'impédance

Avec : $|Z(\omega)| = \sqrt{(Z_R(\omega))^2 + (Z_j(\omega))^2}$ (II.11)

Le déphasage φ calculé de la façon suivante : $\Phi = \tan^{-1} \frac{Z_j(\omega)}{Z_R(\omega)}$ (II.12)

Et $Z_R(\omega) = |Z(\omega)| \cos \varphi$ (II.13)

$$Z_j(\omega) = |Z(\omega)| \sin \varphi \quad (\text{II.14})$$

La SIE présente beaucoup d'avantages dans le domaine de corrosion, Elle permet la possibilité de déterminer avec précision la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [11]. Elle permet d'évaluer le taux d'inhibition, caractériser les différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivité, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [12].

Toutefois, la spectroscopie d'impédance électrochimique nécessite un matériel spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur utilisation est toujours plus sensible que les autres méthodes.

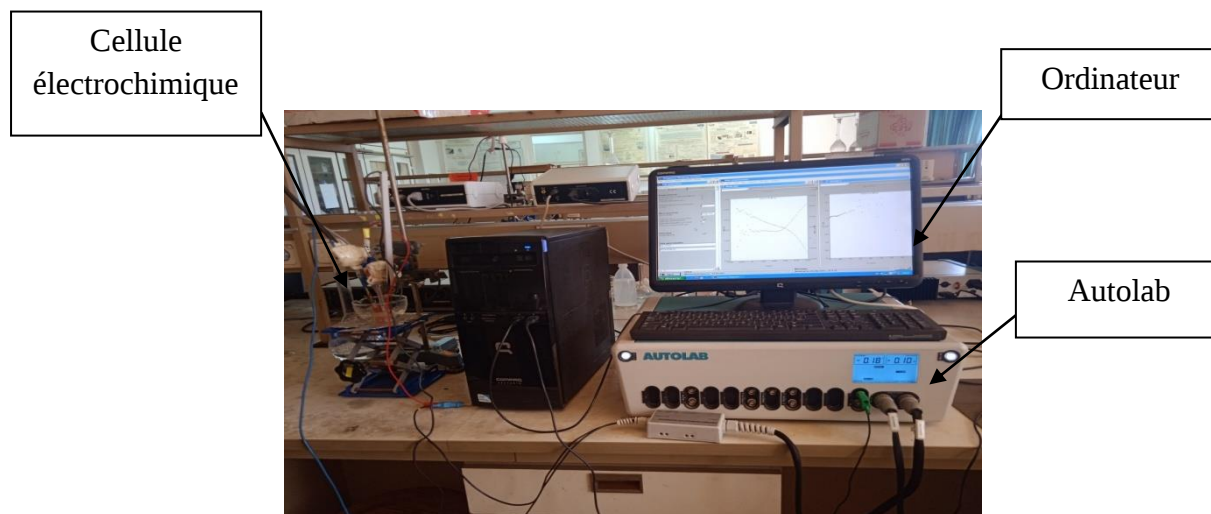


Figure II.9: Dispositif expérimental pour la mesure des impédances

Références bibliographiques

- [1]: Marceel Chavanne « chimie organique expérimentale » bibliothèque national du Québec, canada. page139-152, (1986).
- [2]: A.Cozzani Soulimani, R. et al. «Behavioral and pharmaco-toxicological study of Papaver rhoeas L». in mice. J. Ethnopharmacol. 74, 265–74 (2001).
- [3]: A. Habchi, « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H_2SO_4 20% ». Thèse de master académique en chimie appliquée. Université Kasdi Merbah, Ouargla, (2013).
- [4]: J .J. Lamoureux, « Précis de corrosion », édition beau chemin, Canada, (1994).
- [5]: M. Lebrini, «synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », mémoire de doctorat, université de Lille, France, (2005).
- [6]:M. Bilel, «Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, (2011).
- [7]: A. Davenport, H. Isaacs et M. K. Xanes, « XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum». Corros. Sci, 32, 653-663, (1991).
- [8]: M. Faustin ; « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [9]: D.C.Zocher, « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles et argile sur ». Master. Perform. , 15, 33(1976).
- [10]: C. Grabielli, M. Keddam,«Progres recents dans la mesure des impedances electrochimiques en regime sinusoidal », Electrochim Acta, 19, 335. (1974).
- [11]: Z. Imad Eddine, «Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca virosa L. et Verbascum thapsus L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H_2SO_4 2M », mémoire de master, Université de Larbi ben M'hidi, Oum Bouaghi, (2020).

[12]: L. Jaubert, «Etude de la corrosion uniforme d'acier non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques». Thèse de doctorat, Lyon, France (2004).

Chapitre III

Résultats et

Discussions

III.1. Résultats obtenus sur le comportement du cuivre en milieu HCl à 0,5M en présence de l'extrait de Paronyque Argentée (F₁) et l'extrait de graine de lin (F₂).

Le présent travail porte sur la corrosion du cuivre dans des solutions d'acide chlorhydrique 0,50 M et son inhibition par des extraits de : la Paronyque Argentée notée F₁ et les graines de Lin notées F₂. La Paronyque Argentée devrait être un bon inhibiteur de corrosion du cuivre dans des solutions HCl car elle est connue pour être un bon inhibiteur d'entartrage. En outre, ces plantes ne sont pas toxiques et peu coûteuses. Ce travail a été réalisé à l'aide de diverses techniques, gravimétriques, électrochimiques.

III.1.1 Courbes chronopotentiométriques

Avant d'effectuer la polarisation potentiodynamique, le potentiel en circuit ouvert est suivi pendant 1 heure pour déterminer la durée de stabilisation du potentiel libre de l'électrode de travail. C'est une étape très importante car elle permet de définir les domaines de corrosion [1,2]. Les courbes représentatives du potentiel en fonction du temps dans des conditions de circuit ouvert sont présentées dans la figure III.1, en milieu 0,5 M HCl en absence et en présence de différentes quantités d'extraits des plantes F₁ et F₂.

De ces courbes, on observe une stabilisation à partir de 15 minutes pour les différents milieux, le potentiel libre reste relativement constant au cours de l'immersion.

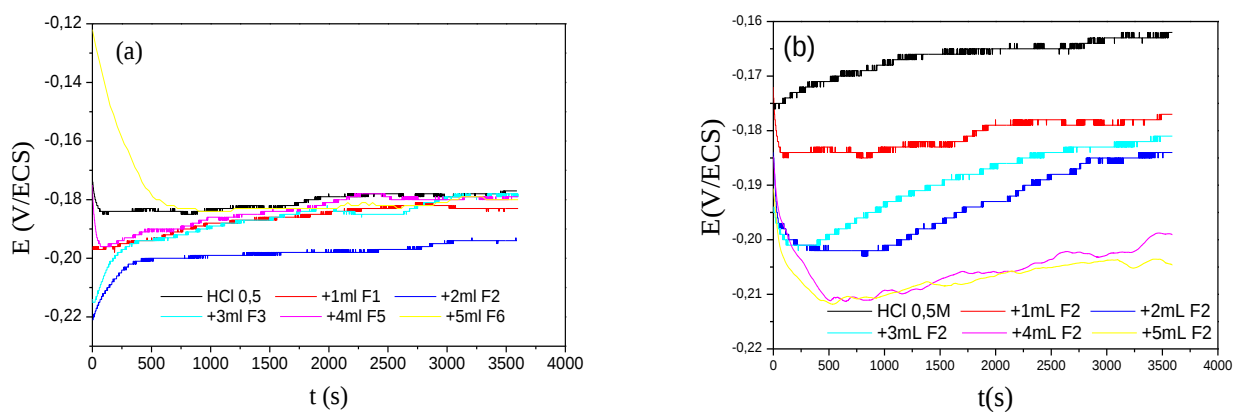


Figure III.1. Variation du potentiel libre du cuivre en fonction du temps en milieu 0.5M HCl en absence et en présence de l'extrait de (a) F₁ et (b) F₂.

Après 1 heure, la valeur du potentiel (OCP) est autour de -165 mV dans l'HCl seul et elle est entre -185 mV et -215 mV pour les échantillons traités à l'extrait de F₁ et F₂. Le potentiel d'abandon du cuivre est déplacé vers des valeurs plus négatives en présence des extraits de plantes, ce déplacement peut être attribué à l'influence des extraits sur le processus anodique à cause de l'adsorption de ces composés sur des sites actifs à la surface du métal [1,3, 4]. Ce déplacement indique que l'extrait de Paronyque Argentée et l'extrait de graine de lin jouent le rôle d'inhibiteurs de corrosion de type cathodique [1, 3].

III.1.2 Courbes de polarisation :

Les courbes potentiodynamique I-E pour le cuivre dans une solution HCl 0,5 M à température ambiante, en absence et en présence de différentes quantités de l'extrait de plante F₁ et F₂ ont été balayées de -1 à 1 V, après 20 minutes d'immersion au potentiel de corrosion, ce temps d'immersion est indispensable pour obtenir une stabilisation suffisante du potentiel d'abandon. La vitesse de balayage utilisée est de 8 mV/s.

III.1.2.1 Courbes de polarisations anodiques

Les courbes indiquent que du côté du balayage positif, le courant cathodique correspondant à la réaction de dégagement d'hydrogène diminue progressivement en dessous du potentiel zéro $E_i=0$. La partie anodique présente une transition active-passive. La dissolution active implique l'apparition de deux pics anodiques (P_{A1} , P_{A2}) suivis d'une région passive permanente.

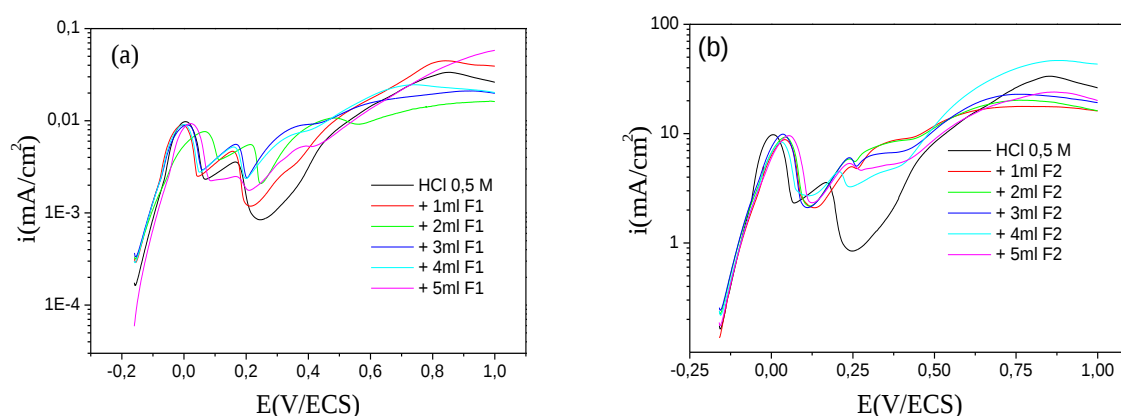


Figure III.2 : Courbes de polarisation anodique du cuivre dans une solution HCl 0,5M après 20 minutes d'immersion en absence et en présence de différents volumes d'extrait de : a) F1 et b) F2

Le premier pic anodique P_{A1} situé vers 0,06 V est dû à la formation et à l'adsorption de l'espèce $CuCl_{ads}$ insolubles sur la surface du cuivre selon les réactions suivantes [5,6] :



L'espèce insoluble de $CuCl$ retardera le processus de dissolution et la densité de courant diminue jusqu'à une valeur minimale. La densité augmente à nouveau pour former le deuxième pic d'oxydation P_{A2} situé à 0,22 V. La formation du P_{A2} est due à l'oxydation du complexe de chlorure cuivreux en chlorure cuivrique selon les réactions suivantes [7].



Les figures (III.2a) et (III.2b) montrent aussi l'influence des extraits de plantes sur les courbes de polarisation potentiodynamique du cuivre en milieu HCl. La présence de ces composés diminue la hauteur des densités de courant des deux pic A_1 et A_2 et déplace leurs potentiels de pics correspondant à E_{PA1} et E_{PA2} vers un potentiel plus cathodique ou plus anodique.

On constate également que l'ajout de différentes quantités en extraits stimule la dissolution active du cuivre et augmente les densités de courant des piques I_{PA1} et I_{PA2} . L'influence stimulante de ces composés est peut être due à leurs pouvoirs oxydants. La diminution de la polarisation cathodique d'un métal accélère sa dissolution active dans un électrolyte contenant une concentration d'inhibiteurs anodiques insuffisante pour l'inhibition [8]. L'augmentation de l'efficacité du processus cathodique (figure III.3a, b) s'accompagne d'une dépassivation de l'électrode, ce qui entraîne l'apparition de I_{PA1} .

On pense que la fonction inhibitrice primaire de cet extrait est associée à son adsorption sur la surface du métal et qu'ils retardent l'entrée des ions cuivre dans la solution au niveau de l'anode. Un comportement similaire a été observé sur le cuivre en présence d'inhibiteurs inorganiques en milieu HCl [9].

III.1.2.2 Courbes de polarisations cathodiques

Les courbes potentiodynamique I-E coté cathodique (de -0,1 à -1 V/ECS), de l'électrode de cuivre dans des solutions d'HCl 0,50 M avec et sans extraits de plantes sont représentées sur la figure (III.3).

La réaction cathodique à la surface du cuivre dans des solutions aérées d'HCl 0,50 M est la réduction de l'oxygène dissous. Ceci est dû au fait que Cu est plus noble que H^+ selon la table des potentiels standards. Une réaction cathodique autre que la réduction des ions H^+ va expliquer la dissolution du métal. Cette réaction est la réduction de l' O_2 en solution [10,11] selon l'équation :



On constate que la présence des extraits de plante F_1 et F_2 dans la solution de chlorure (figure III.3 a et b), a déplacé le potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus négatives et a nettement diminué la densité de courant de corrosion cathodique (I_{corr}).

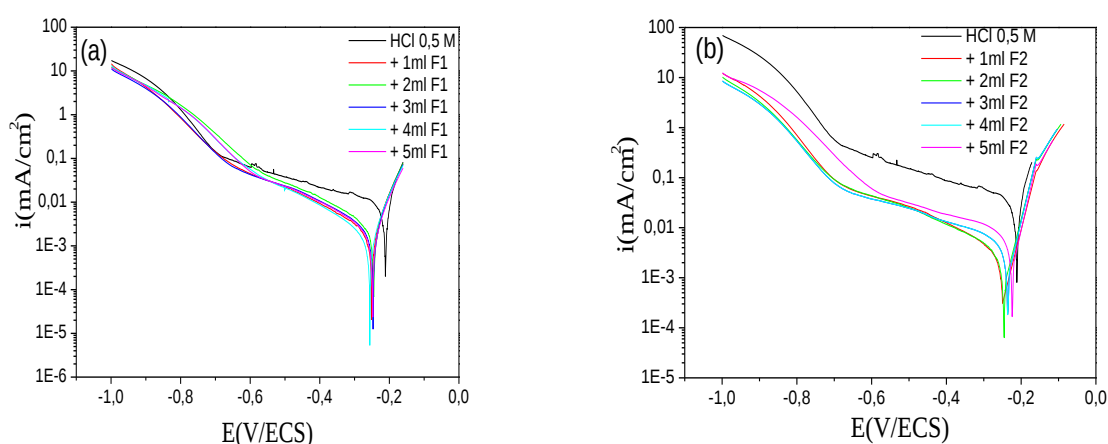


Figure III.3 : Courbes de polarisation cathodique du cuivre dans une solution HCl 0,5M après 20 minutes d'immersion en absence et en présence de différents volumes d'extrait de **a) F1 et b) F2**

Les valeurs de E_{corr} , I_{corr} , la vitesse de corrosion (V_{corr}), la résistance de polarisation (R_p) et le pourcentage d'efficacité d'inhibition (IE%) obtenus à partir des droites de Tafel sont énumérés dans le tableau (III.1).

La densité du courant de corrosion est liée à la vitesse de corrosion V_{corr} du métal par l'équation suivante [12]:

$$V_{\text{Corr}} = \frac{M.i_{\text{Corr}}}{\rho.n.F} \quad (\text{III.6})$$

M est la masse molaire (g.mol^{-1}) = 63,5, $n = 2$ le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday = 96500C et ρ la densité du métal (g.cm^{-3}) = 8,96.

Pour déterminer l'efficacité inhibitrice EI (%) à partir des données des courbes de polarisation, on utilise l'équation (II.4).

Il en ressort clairement que la présence des extraits F_1 et F_2 diminue la V_{Corr} , augmente l'efficacité d'inhibition et augmente les valeurs de R_p (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation du cuivre dans le milieu HCL 0,5M en absence et en présence de différents volumes des extraits F_1 et F_2 .

Solutions	Paramètres				
	$E_{\text{Corr}}/$ mV	$i_{\text{Corr}}/$ mA/cm^2	$R_p/$ kohm.cm^2	$V_{\text{corr}}/$ mm/an	EI/ %
HCl 0,5M	-295	0,172	0,35	2,00	/
+ 1ml F_1	-345	0,035	2,08	0,4	79,65
+ 2ml F_1	-389	0.029	2,12	0,34	83,14
+ 3ml F_1	-386	0,032	2,16	0,37	81,4
+ 4ml F_1	-398	0,028	2,4	0,32	83,72
+ 5ml F_1	-339	0,026	2,37	0,30	84,88
+ 1ml F_2	-376	0.146	0,57	1,69	15.134
+ 2ml F_2	-412	0.094	0,91	1,09	45.204
+ 3ml F_2	-339	0.045	1,43	0,52	73.872
+ 4ml F_2	-301	0.113	0,60	1,31	38.561
+ 5ml F_2	-286	0.094	0,73	1,09	45.169

La diminution des valeurs de I_{corr} est due à la diminution de l'attaque par les ions chlorure sur la surface du cuivre, en présence des deux extraits du fait de l'adsorption puis probablement de la polymérisation de leurs molécules. L'électrode solution du cuivre en présence d'inhibiteurs

subit une oxydation à un électron principalement en Cu^+ alors que normalement, la dissolution se fait par des réactions à deux électrons, car les molécules contenues dans les extraits de plantes forment un complexe insoluble à la surface du le cuivre. La diminution de V_{Corr} et l'augmentation de R_p , indiquent que leur présence ralentit la corrosion du cuivre via leurs adsorptions puis leurs polymérisations sur la surface du cuivre. L'augmentation de l'IE% confirme également que les deux extraits aux concentrations testées sont de bons inhibiteurs de corrosion du cuivre dans des solutions d'acides chlorhydriques notamment pour l'extrait F_1 .

On a remarqué que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout des deux extraits au milieu corrosif, déplacements du potentiel de corrosion et de la densité de courant. Nous pouvons donc conclure que l'extrait de Paronyque Argentée et l'extrait des graines de lin peuvent être de bons candidats en tant qu'inhibiteurs de type mixte.

III.1.3 Etude gravimétrique

Afin d'étudier la corrosion du cuivre dans des solutions de HCl 0,50 M et son inhibition par des extraits de plantes F_1 et F_2 , des expériences gravimétriques ont été réalisées. La variation de la perte de poids en fonction du temps pour le cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec inhibiteurs est montré dans la Figure (III.4).

La mesure de perte de masse a été choisie pour mesurer la vitesse de corrosion du cuivre dans une solution corrosive en absence et en présence des inhibiteurs étudiés à température ambiante pour différentes concentrations. La vitesse de corrosion et les efficacités d'inhibition ont été calculées à partir des équations suivantes [13].

$$V_{\text{Corr}} = \frac{\Delta m}{St} \quad (\text{III.7})$$

$$EI (\%) = \frac{V_{\text{Corr}}^0 - V_{\text{Corr}}}{V_{\text{Corr}}^0} \times 100 \quad (\text{III.8})$$

Où S (cm^2) est la surface de l'échantillon, Δm est la différence de masse en (mg), t est le temps d'immersion en heure, V_{Corr}^0 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) et V_{Corr} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) sont les vitesses de corrosion du cuivre sans et avec différentes concentrations des inhibiteurs étudiés, respectivement.

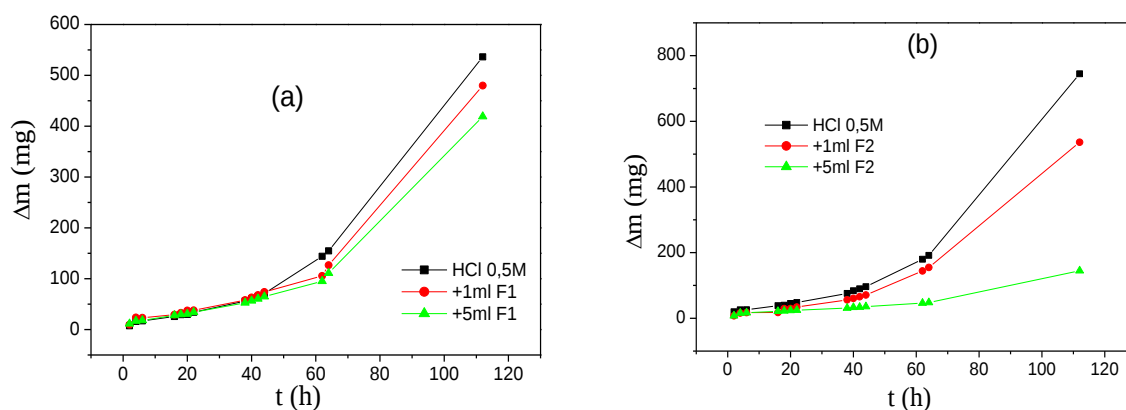


Figure III.4 : Évolution de la perte de poids (Δm) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec extraits de plantes **a)** F1 et **b)** F2

De la Figure III.4, on constate que la perte de poids du cuivre dans les solutions de HCl 0,50 M augmente avec le temps en raison de la dissolution continue du cuivre. Dans ces conditions, les cations Cu^+ du cuivre passent en solution et réagissent avec les ions chlorure de la solution pour former du chlorure cuivreux CuCl sur la surface du cuivre. Le CuCl formé ne protège pas suffisamment la surface du cuivre et se transforme en complexe de chlorure de cuivre soluble, CuCl_2^- [14].

D'autre part, la présence des deux extraits réduit de manière notable la perte de poids du cuivre après 48 heures d'exposition. Ceci est attribué à l'adsorption des molécules présentes dans les extraits sur la surface du cuivre, ce qui limite la dissolution du cuivre en bloquant les sites de corrosion et donc la perte de poids diminue dans le temps.

Ceci a également été confirmé en traçant la variation de la vitesse de corrosion (V_{Corr}) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans des solutions d'HCl 0,50 M sans et avec 1ml et 5ml d'extrait de plante F₁ les courbes sont dans la Figure III.5. Le V_{Corr} a enregistré des valeurs plus élevées pour le cuivre dans HCl seul au-delà de 48 heures, en raison de l'attaque continue de la surface du cuivre.

L'ajout de l'extrait et l'augmentation de sa concentration dans une certaine mesure ont diminué les valeurs de V_{Corr} en raison de l'adsorption de ces molécules sur le cuivre, ce qui a diminué sa dissolution dans la solution.

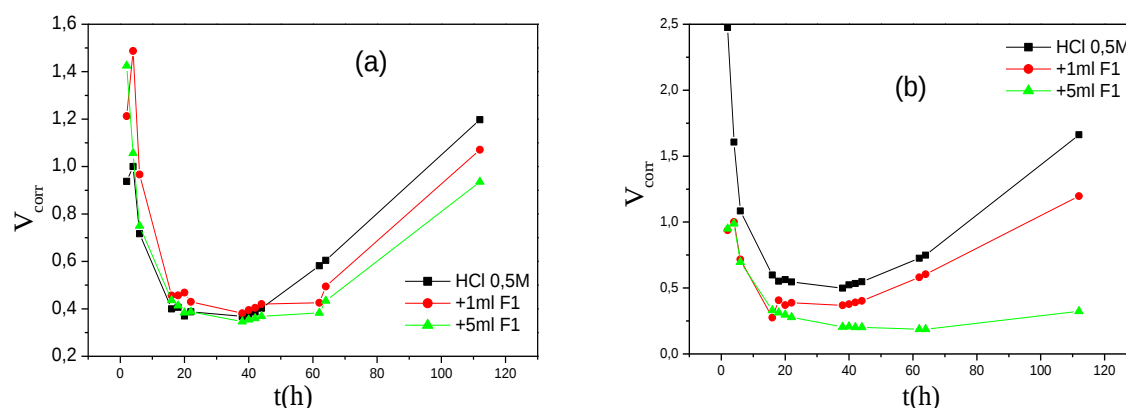


Figure III.5 : Évolution de la vitesse de corrosion (V_{Corr}) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec extraits de plantes **a)** F1 et **b)** F2

Le pourcentage de l'efficacité d'inhibition (EI/%) qui a été obtenu à partir des données de la perte de poids pour la surface de cuivre en présence de l'extrait F_1 est tracé en fonction du temps comme le montre la figure III.6, on constate que l'efficacité de l'inhibition du cuivre par la Paronyque Argentée s'accroît avec le temps d'immersion et avec l'augmentation de sa concentration. Le maximum d'EI% a été obtenu après 48 h, la valeur obtenue est de 34% pour volume en extrait de 5ml. Cela prouve que la capacité de cet additif en tant qu'inhibiteur de corrosion pour le cuivre dans la solution HCl est plus élevée lorsque la quantité en extrait augmente et que la présence de plus de molécules joue peut-être un rôle important dans l'augmentation de son pouvoir d'adsorption sur la surface du cuivre.

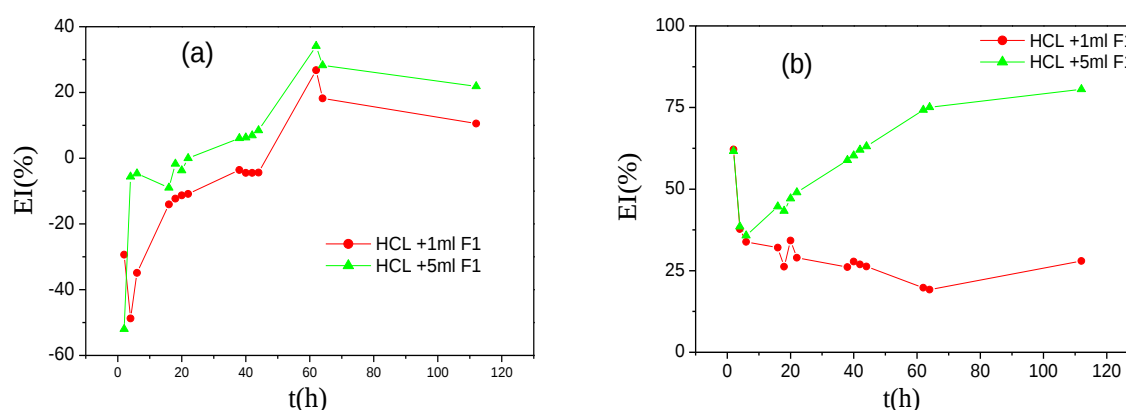


Figure III.6 : Évolution de l'efficacité d'inhibition (EI/%) en fonction du temps pour des plaques de cuivre dans 100 ml de HCl 0,50 M sans et avec extraits de plantes **a)** F1 et **b)** F2

Cependant, nous avons constaté que les dépôts d'oxydes de cuivre en présence de l'extrait de Paronyque Argentée et de l'extrait de graines de Lin se trouvent considérablement modifiées. En absence des deux extrait, les dépôts d'oxydes de cuivre sont compacts et uniformes sur l'électrode de cuivre (Figure III.7a), par contre en présence des extraits les dépôts formés ne recouvrent pas toute la surface de l'électrode (figure III.7b). Par conséquent, l'ajout de ces additifs dans l'électrolyte peut constituer un remède pour préserver l'électrode de cuivre et éviter sa dissolution.

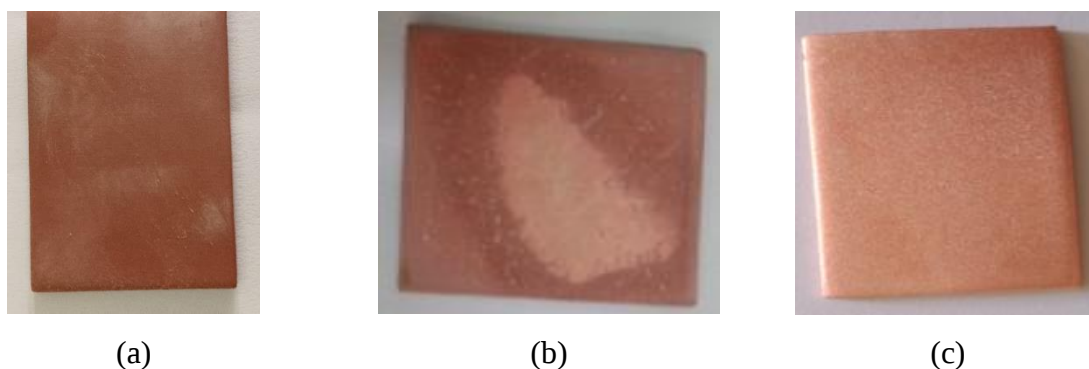


Figure III.7 : Etat de surface d'une électrode de cuivre après 72 heures d'immersion dans une solution (a) HCL 0,5M (b) + 5ml d'extrait (c) Avant immersion.

III.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les figures III.6a et III.6b montrent les diagrammes de Nyquist du cuivre dans une solution HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en extraits F_1 et F_2 à température ambiante. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont réalisées en imposant une perturbation sinusoïdale de 10 mV. Les mesures sont effectuées dans la gamme de fréquence entre 100 kHz et 10 MHz, avec 10 points, par décade.

Les diagrammes obtenus dans tous les cas ne présentent pas de demi-cercle parfait, ce qui est généralement attribué à la dispersion des fréquences en raison de la rugosité et des inhomogénéités de la surface de l'électrode [15,16].

Le diamètre du demi-cercle est associé à la résistance de polarisation et donc à la vitesse de corrosion. Plus le diamètre du demi-cercle est grand, plus la vitesse de corrosion est faible, ainsi, la vitesse de corrosion la plus élevée est obtenue pour la solution HCl seule. Ces résultats

indiquent que la présence de ces additifs a un effet d'inhibition contre la corrosion du cuivre dans une solution HCl 0,5 M (figures III.8).

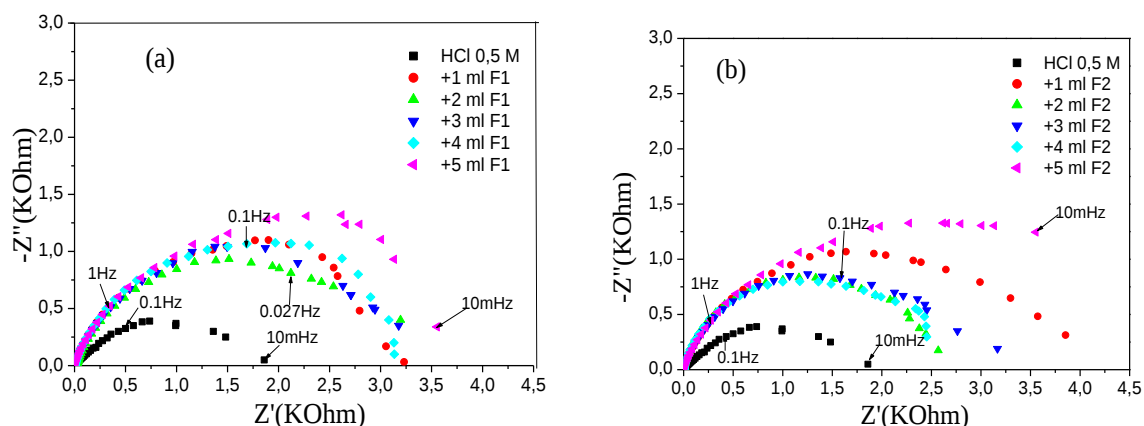


Figure III.8 : Diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion d'une électrode de cuivre, immergée dans le milieu HCL 0,5M avec différents volume d'extraits de plantes :
a) F1 et b) F2

L'exploitation de ces résultats de mesures d'impédance électrochimique permet de déterminer certains paramètres cinétiques. Nous nous intéresserons, plus particulièrement dans le cadre de cette étude, à la résistance de polarisation et à la capacité aux hautes fréquences.

A partir des diagrammes d'impédances obtenues, l'efficacité de la protection a été calculée comme suit :

$$EI\% = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} * 100 \quad (III.9)$$

Où R_p et R_{p0} sont la résistance au transfert de charge avec et sans inhibiteur, respectivement. Les valeurs de l'efficacité de protection $EI\%$ sont indiquées dans le tableau (III.2).

La détermination de la capacité haute fréquence, peut être envisagée à partir du calcul de la limite haute fréquence (entre 100 KHz et 10 Hz) de l'impédance d'un circuit RC en parallèle. Cette capacité est égale à la capacité de double couche habituelle dans le cas d'une électrode entièrement active. Lorsqu'un film d'oxyde ou un film d'inhibiteur est formé, la constante diélectrique du milieu au proche voisinage de l'interface décroît, on s'attendrait alors à une décroissance de la capacité haute fréquence. Les valeurs de ces capacités peuvent être déduites à partir des courbes $C_{HF} = f(1/\omega)$ montrées sur la figure (III.9). L'extrapolation de ces courbes

à la fréquence infinie ($\omega \rightarrow \infty$), nous permet d'estimer la valeur de la capacité en présence d'un processus d'adsorption à la surface de l'électrode (voir équation 11).

$$C_{HF} \rightarrow \frac{1}{Z'' \cdot \omega} \text{ lorsque } \frac{1}{\omega} \rightarrow 0 \quad (\text{III.10})$$

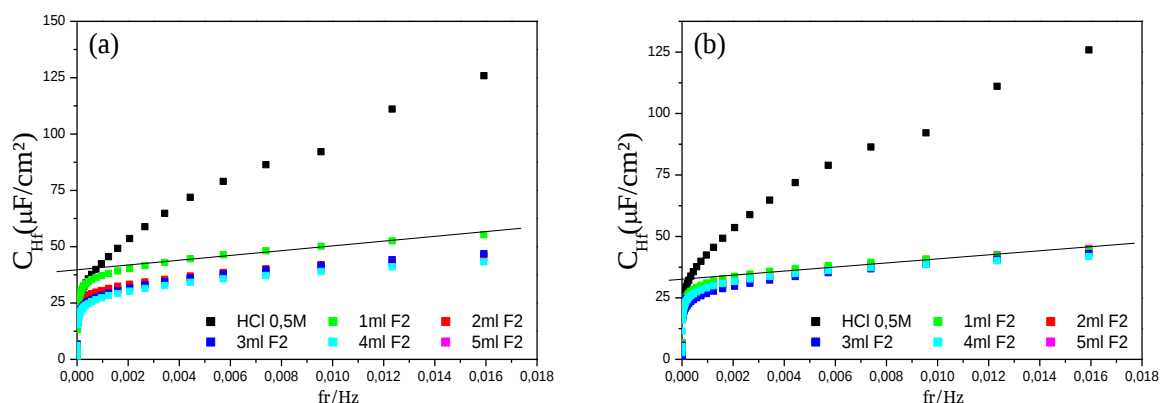


Figure III.9 : Détermination de la capacité de double couche par la méthode de mesure d'impédance électrochimique en très haute fréquence pour une électrode de cuivre plongée dans un milieu HCl 0,5M en présence de différentes concentration en extrait **a)** F1 et **b)** F2

Il est évident qu'en présence de ces extraits, la valeur de R_p et d' $EI\%$ augmente, tandis que la valeur de C_{HF} diminue (tableau III.2) cela est attribué à la formation d'un film protecteur sur l'interface cuivre/HCl. En effet, la diminution des valeurs de C_{HF} , qui se traduit normalement par une augmentation de la constante diélectrique et/ou de l'épaisseur de la double couche, peut être attribuée à l'adsorption d'inhibiteurs à l'interface métal/électrolyte.

L'efficacité de la protection observée dans le tableau (III.2) est pratiquement la même quelques soit la concentration choisie, pour les deux extraits. Les résultats obtenus par la polarisation en solution acide sont en bon accord avec ceux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) avec une certaine variation.

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques et efficacité de protection correspondante au cuivre dans 0,5 M HCl en absence et en présence de différentes concentrations en extraits de plantes F₁.

HCl 0,5 M + Extrait F ₁ (ml)	R _p (Ω)	C _{HF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI(%)
0.0	1859	65,32	/
1	3230	39,72	42,44
2	3195	33,42	41,81
3	3177	30,91	41,48
4	3135	30,24	40,70
5	3553	31,48	47,67
HCl 0,5 M+ Extrait F ₂ (ml)	R _p (Ω)	C _{HF} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI(%)
0.0	1859	65,32	/
1	3853	30,50	51,75
2	2470	33,50	24,73
3	3166	29,78	41,28
4	2752	31,94	24,18
5	3553	31,37	47,67

III.1.5 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les certains composés est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Le processus d'adsorption est influencé par les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant, telles que la structure moléculaire des inhibiteurs, la composition chimique, la température et le potentiel électrochimique à l'interface métal/solution. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier. Afin d'obtenir l'isotherme appropriée dont le recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration de l'inhibiteur est meilleur [17].

Plusieurs isothermes d'adsorption, telles que Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées pour évaluer la meilleure isotherme qui correspond aux données obtenues dans la présente étude [18,19]. Ces isothermes d'adsorption, sont exploitées pour ajuster les valeurs du taux de recouvrement (θ) à différentes concentrations d'inhibiteur [20].

Les équations ci-dessous correspondent aux différentes isothermes citées précédemment :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}$$

$$e(-2\alpha\theta) = k_{ads} \cdot C_{inh} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin}$$

$$\log \theta = n \log C_{inh} + \log k_{ads} \quad \text{Isotherme d'adsorption de Freundlich}$$

Où : α est la constante d'interaction entre les particules adsorbées, K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption, n est la non-homogénéité

III.1.5.1 Modèle d'adsorption des inhibiteurs

Il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption d'un inhibiteur à partir des valeurs de θ , et de calculer certaines valeurs thermodynamiques qui caractérisent l'interaction métal-inhibiteur. Ainsi, les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent être représentées par l'une des isothermes suivantes : Langmuir, Freundlich, Temkin.

Le modèle de Langmuir donne une supposition de l'existence d'un nombre fixe de sites à la surface. Chacun de ces sites n'a la possibilité d'adsorber qu'une seule particule. Et comme les interactions entre particules adsorbées sont négligeables, l'énergie d'adsorption est constante [21]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$:

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (III.11)$$

L'isotherme de Freundlich est appliquée généralement quand les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle empirique prend en considération de possible interactions entre les molécules adsorbées en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et donnée par la relation suivante :

$$\theta = K \times C_{inh}^{1/n} \quad (III.12)$$

Concernant l'isotherme de Temkin, en ignorant les concentrations très faibles et très élevées, suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules d'adsorbat dans la couche adsorbée (qui dépend de la température) diminue linéairement en augmentant la couverture de surface [22].

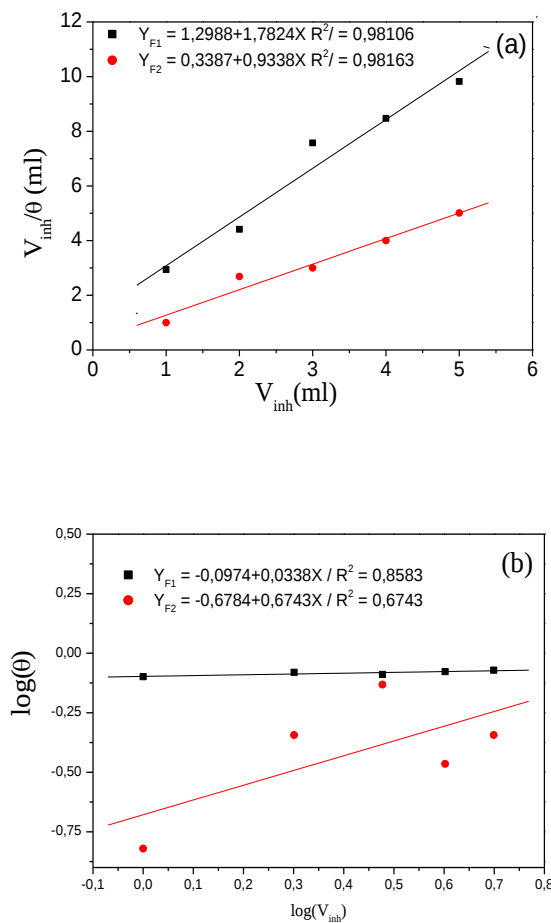
Généralement, il est important de déterminer à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut signaler que l'adsorption sur une surface hétérogène souvent correspond à une isotherme de type Langmuir.

Les valeurs de θ (taux de recouvrement de surface), sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption qui convient. Pour confirmer l'hypothèse que l'action de ces inhibiteurs (extraits F₁ et F₂) est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, On a illustré les tracés des isothermes d'adsorption dans la figure III.10.

Les valeurs de θ (taux de recouvrement) ont été obtenues à partir des densités de courant de corrosion pour différentes concentrations en extraits comme suit [23] :

$$\theta = 1 - \left(\frac{i_{corr}}{i_{inh}} \right) \quad (III.13)$$

Où i_{corr} et i_{inh} sont respectivement les valeurs de la densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur.



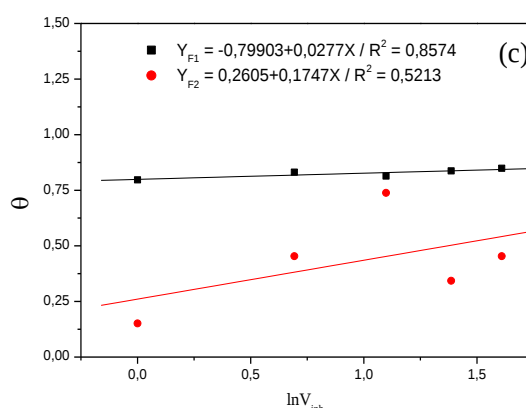


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin, du cuivre dans HCl 0,5M en présence de différentes quantités en extrait F₁ e F₂.

Comme le montre la figure (III.10a), les isothermes sont linéaires avec un coefficient de corrélation de 0,98, l'adsorption de ces inhibiteurs se fait donc selon le modèle d'isotherme de Langmuir, ce qui indique que les inhibiteurs ont formé une monocouche sur la surface du substrat, réduisant ainsi la vitesse de corrosion. En analysant les équations des droites obtenues, on remarque que les pentes sont différentes de l'unité 1,7824 pour l'extrait F₁ et 0,9338 pour l'extrait F₂. Ce résultat met en évidence la formation de plusieurs couches de composé F₂ sur la surface du métal, car la pente est inférieure à 1, tant dit que la pente correspondant à la droite de l'extrait F₁ est supérieure à 1, cela montre que le composé occupe plusieurs sites actifs [24].

A partir des données obtenues par l'isotherme de Langmuir, il a été possible d'obtenir K_{ads} et, par conséquent, l'énergie libre d'adsorption (ΔG) des composés étudiés, par l'équation (12).

$$\Delta G = -RT \ln (55,5 k_{ads}) \quad (III.14)$$

R : La constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : La température (K) (dans notre étude c'est la température ambiante qui égale à 278 K).

55,5 : La concentration molaire de l'eau en solution (mol/l)

K_{ads} : La constante d'équilibre du processus adsorption/désorption.

Les valeurs de k_{ads} et ΔG°_{ads} des deux inhibiteurs (extrait de Paronyque Argentée et extrait de graine de lin) sont rassemblées dans le tableau (III.3).

Tableau.III.3. Paramètres de l'isotherme d'adsorption Langmuir

Solutions	Pente	K_{ads} (l/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)
HCl 0,5M +F ₁	1,7824	0,7699	-9,303
HCl 0,5M +F ₂	0,9338	2,952	-12,633

Les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ montrent que l'adsorption des inhibiteurs est un processus spontané formant une couche stable. De plus, il est connu que des valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ autour de -20 kJ mol^{-1} ou inférieures sont généralement attribuées à la physisorption de la molécule inhibitrice sur le métal, qui est attribuée aux interactions électrostatiques entre les molécules et la surface de l'électrode. Tandis que des valeurs proches de -40 kJ mol^{-1} , sont attribuées à l'adsorption par chimisorption, c'est-à-dire au transfert électronique entre les molécules et la surface et, par conséquent, à la création d'une liaison chimique [25,26].

D'après Gasparac et col [27]. La chimisorption de certains inhibiteurs tel que des imidazoles sur le cuivre est impossible à cause, d'une part, de la protonation de ces composés en milieu acide et, d'autre part, de la configuration électronique en d^{10} du cuivre qui n'offre pas la possibilité d'une simple adsorption par la formation d'une liaison de coordination.

Références bibliographiques

- [1]: A. Jamiai, B. El Ibrahimi, A. Tara, R. Oukhrib, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi, M. Hilali. «Original Paper Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium : protocol and characterization». Cellulose 10.1007 s10570-017-1381, (2017).
- [2]: H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin, Electrochim. « Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I». Polarization and EIS studies. Acta 52, 6359-6366, (2007).
- [3]: K.M. Ismail, Electrochim. « Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions ». Acta 52, 7811-7819, (2007).
- [4]: H. Saifi, M.C. Bernard, S. Joiret, K. Rahmouni, H. Takenouti, B Talhi, , «Corrosion inhibitive action of cysteine on Cu–30Ni alloy in aerated 0.5 M H₂SO₄ ». Master, Chem. Phys. 120, 661-669, (2010).
- [5]: Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, «Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution », Corros, Sci, V. 18, pp. 953-960, (1978).
- [6]: E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision and E.S.H. El-Ashry, «Acid Corrosion Inhibition of Nickel by 2-(Triphenylphosphoranylidene) Succinic Anhydride », Corrosion sci, V.47, pp. 677-686, (1991).
- [7]: M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, «Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution », Corros. Sci, V. 50, pp. 2172-2181, (2008).
- [8]: C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wu, « The origin of the complex character of the Ohmic impedance », Electrochim, V. 55, pp. 6313 – 6321, (2010).
- [9]: El-Sayed M. Sherif, A. El-Danaf, Mahmoud, S. Soliman, A.A. Almajid, « Corrosion Passivation in Natural Seawater of Aluminum », Alloy 1050 Processed by Equal-Channel-Angular Press, Int. J. Electrochem. Sci, 7, In Press (2012).

- [10]: El-Sayed M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. Comins. «Inhibition of copper corrosion in acidic chloride pickling solutions by 5-(3-Aminophenyl)-tetrazole as a corrosion inhibitor ». Corros. Sci, 50, 3439, (2008).
- [11]: F. Matsumoto, M. Ozaki, Y. Inatomi, S.C. Paulson, N. Oyama, Langmuir. «Studies on the Adsorption Behavior of 2,5-Dimercapto-1,3 ,4-thiadiazole and 2-Mercapto-5-methyl-1,3, 4-thiadiazole at Gold and Copper Electrode Surfaces». 15, 857, (1999).
- [12]: S. Rossi et al. « Materials Chemistry and Physics ». Journal de Science Direct, 105, 260–267, (2007).
- [13]: H.BIROUK, O.BENMEDDOUR. «Etude de l'effet inhibiteur du Marrube Blanc sur la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H₂SO₄ 0.5M». Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2022).
- [14]: A.El Warraky, H.A. El Shayeb, E.M. Sherif. «Pitting corrosion of copper in chloride solutions » Methods Mater., Anti-Corros, 51, 52, (2004).
- [15]: J. J. Shim , J. G. Kim, « Copper corrosion in potable water distribution systems: influence of copper products on the corrosion behavior », Materials Letters, 58, 14, pp. 2002, (2004).
- [16]: Y. Feng, W. K. Teo, K. S. Siow, K. L. Tan, A. K. Hsieh, «The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I: corrosion mechanisms», Corrosion Science, 38, 3, pp. 369, (1996).
- [17]: F. Yaunyuan,C. Shenhao, G. Wenjuan, Z. Yuexing, L.Guangzeng, «Inhibition of iron corrosion by 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin and 5, 10, 15 ,20-tetra-(4-chlorophenyl) porphyrin adlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions », Journalof ElectroanalyticalChemistry, V. 602, pp. 115-122, (2007).
- [18]: F. M. Donahue, K. Nobe, « Theoryof Organic Corrosion Inhibitors Adsorption and Linear Free Energy Relationships », Journal of the Electrochemical Society, V.112, pp. 886-891. (1965).
- [19]: M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, « Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium », Corrosion Science, V. 47, pp. 485-505, (2005).

- [20]: F.M. Samalha, R.J.P. Videia, J.R. Gonzalez, M.D. Gardea, «Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Attilix canescens*)», The Journal of Chemical Thermodynamics, V. 39, pp. 488-492, (2007).
- [21]: N. Sait, « Etude physic-chimique des composés inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu acide », thèse doctorat, Université Bejaia, (2021).
- [22]: A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, « Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors». Arabian Journal of Chemistry, V. 13, pp. 481-54, (2020).
- [23]: M. A. Hegazy, A.S. El-Tabei, A.H. Bedair, M.A. Sadeq, An investigation of three novel.
- [24]: L.Larabi, O. Benali, Y.Harek. «Corrosion Inhibition of Copper in 1 M HNO₃ solution by N-Phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-Phenylhydrazide N'-Phenylthiosemicarbazide ». (2006).
- [25]: S. A. Umoren, E. E. Ebenso, «The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ », Materials Chemistry and Physics, V.106, pp. 387-393, (2007).
- [26]: M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, «Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution », Corros. Sci, V. 50, pp. 2172-2181, (2008).
- [27]: R.Gasparac, C.R. Marfine, E. Stupnisek-Lisac, J. Electrochem. Soc. « High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries » .147, 548, (2000).

Conclusion

Conclusion

La corrosion du cuivre dans des solutions d'HCl 0,50 M et son inhibition par les molécules d'extraits de plantes de *Spergularia Rubra* et de graines de Lin ont été étudiées à l'aide de diverses techniques gravimétriques, électrochimiques et spectroscopiques.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ✓ La technique de polarisation potentiodynamique a montré que le taux de corrosion du cuivre augmente en présence de HCl 0,5 M avec l'apparition de 2 pics anodiques à 0,06 V et 0,22 V/ECS.
- ✓ Les données de la perte de poids ont montré que la présence des extraits inhibe la corrosion du cuivre dans des solutions d'HCl.
- ✓ La technique de polarisation potentiodynamique et d'impédances électrochimique ont confirmé que les différentes concentrations en extrait de *Spergularia Rubra* et de graines de Lin inhibent la corrosion du cuivre dans 0,5 M HCl en diminuant les courants cathodiques et anodiques ainsi que V_{Corr} et augmente la valeur de R_p .

Les résultats sont cohérents entre eux, ils montrant que ces extraits peuvent être de bons inhibiteurs de corrosion du cuivre dans des solutions d'acides HCl 0,50 M. On pense que leurs capacités d'inhibition sont dues à la forte adsorption de leurs molécules pour former un complexe sur la surface du cuivre.

Perspectives

D'autres travaux peuvent être envisagés pour compléter et développer la présente étude :

- ✓ Déterminer par différentes techniques la composition des extraits obtenus.
- ✓ La composition et l'épaisseur des films d'inhibiteurs et des films d'oxydes de cuivre formés en présence des deux extraits peuvent être analysées à l'aide de techniques d'analyse de surface telles que le XPS (Spectrométrie photoélectronique X), MEB (Microscopie électronique à balayage), DRX (La diffraction des rayons) et le ToF-SIMS (Spectrométrie de masse des ions secondaires) en fonction des conditions de l'étude.
- ✓ Tester l'efficacité d'inhibition des extraits dans d'autres conditions tels qu'en présence d'acide sulfurique ou dans un environnement neutre où les effets de ces extraits pourraient être étudiés dans des conditions salines afin de mieux comprendre leur efficacité dans des conditions réelles, comme pour le cuivre dans l'eau de mer.
- ✓ Etudier le comportement du cuivre dans des conditions expérimentales similaires avec le benzotriazole, qui est un inhibiteur largement utilisé sur le cuivre. Cela permettrait de réaliser une étude comparative de l'efficacité des trois inhibiteurs de corrosion.
- ✓ Etudier l'inhibition de la corrosion par ces extraits sur différents alliages de cuivre tels que le laiton et le bronze serait également intéressante.

Résumé

L'effet inhibiteur des extraits de *Paronychia Argentéa* et les graine de lin sur la corrosion du cuivre dans des solutions d'HCl 0,5M a été étudié en utilisant les méthodes conventionnelles de perte de poids et de polarisation électrochimique.

Les résultats obtenus montrent que les extraits fonctionnent comme des inhibiteurs efficaces et excellents dans le milieu acide chlorhydrique. Les courbes de polarisation potentiodynamique indiquent que les extraits de plantes se comportent comme des inhibiteurs de type mixte.

Les données expérimentales sont conformes à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et la valeur et le signe de l'isotherme de Gibbs ont été mesurés. La valeur et le signe de l'énergie libre d'adsorption de Gibbs obtenus suggèrent que les molécules d'inhibiteur ont été spontanément adsorbées sur la surface du cuivre par un mécanisme d'adsorption physique.

Mots clés : Corrosion, Cuivre, Inhibition, Extrait végétal, Electrochimie.

Abstract

The inhibitory effect of *Paronychia Argentéa* and linseed extracts on copper corrosion in 0.5M HCl solutions was investigated using conventional weight loss and electrochemical polarization methods.

The results obtained show that the extracts function as effective and excellent inhibitors in the hydrochloric acid medium. Potentiodynamic polarization curves indicate that plant extracts behave as mixed-type inhibitors.

The experimental data are consistent with the Langmuir adsorption isotherm, and the value and sign of the Gibbs isotherm have been measured. The value and sign of the Gibbs adsorption free energy obtained suggest that the inhibitor molecules were spontaneously adsorbed onto the copper surface by a physical adsorption mechanism.

Key words: Corrosion, Copper, Inhibition, Plant extract, Electrochemistry.