



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie des produits naturels

Thème

Étude de l'effet inhibiteur de l'espèce *bupleurum montanum* contre la corrosion d'un acier au carbone

Présenté par:

FARHANI kaouakeb

Devant le jury:

MESSAI LAid	M.C. B	Université de Tébessa	Président
BENAHMED Merzoug	Prof	Université de Tébessa	Rapporteur
SOUDANI Kaouther	M.A. A	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 25 /06 /2019



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi TEBESSI-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des produits naturels

Thème

Étude de l'effet inhibiteur de l'espèce *Bupleurum montanum* contre la corrosion d'un acier au carbone

Présenté par :

FARHANI kaouakeb

Devant le jury :

MESSAI LAid	M.C.B	Université de Tébessa	Président
BENAHMED Merzoug	Prof	Université de Tébessa	Rapporteur
SOUDANI Kaouther	M.A.A	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 25 /06 /2019



قيمة بي = 07.09 - 2019

الطالبة : مزحاني كواكب

الموضوع : « تعدد بتصحيح المذكرة »

أنا الطالبة مزحاني كواكب أتقدم بيشرفي بأثني تم تصحيح
الخطأ المطروحة من طرف اللجنة الساقطة لمذكرة
التحذير بعنوان :

Étude de l'effet inhibiteur de l'espèce *Bupleurum
montanum* contre la corrosion d'un acier au
carbone.

و شكرا

الأستاذ الطيب

سوداني كواكب

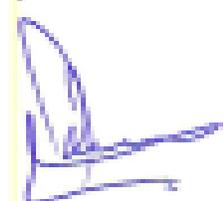


الأستاذ الدريشي

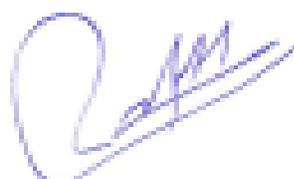
مصعب العبد



الأستاذ المؤطر



أستاذ العبد





Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
 (À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, prénom: **Farhani Kaoukab**

N° de carte d'étudiant: **14134021953 120114**

Régulièrement inscrit (e) en Master au Département Sciences de la Matière

Année universitaire: 2018/2019

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Chimie

Spécialité: **Produits naturels**

Intitulé du mémoire: **'Etude de l'effet inhibiteur de l'espèce
 Biplexum montanum contre la corrosion
 d'un acier au carbone**



Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le:

Signature de l'étudiant (e):

(Handwritten signature and date: 2019/02/20)

(Red circular stamp: Université Larbi Tébessa - Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie)

(Red rectangular stamp: Direction des Affaires Académiques - Université Larbi Tébessa)

Dédicace

Tous d'abord je remercie Dieu qui m'a donné le courage pour arriver à ce stade de fin d'étude.

Je dédie ce modeste travail A la flamme qui éclaire ma vie et me guidé vers le droit chemin, à Ma très chère mère.

À mon défunt Père qu'Allah ait pitié de son âme.

Je dédie spécialement à ma sœur Nouha.

À mon frère Faoufik.

À mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à l'université : Chourouk, Imane, Baraa, Yoss, Karima, Mouna, Ssou

À toute ma famille

À tous mes collègues sans exception, pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés.

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer.

À tous qui me connaisse de près ou de loin.

Merci.

Remerciements

Ces mois de mémoire auront été pour moi une période très riche d'un point de vue technique et humain.

Je présente mes sincères remerciements avec mes profonds respects à mon encadreur le professeur à l'université de Tébessa, pour l'aide et d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, ainsi que pour les conseils qui m'ont toujours prodigués durant toute la période de préparation de cette étude.

Je remercie également à monsieur Messai Laid maître de conférence d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à madame Soudani kaouther maître assistant à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie Madame H.karima et Madame B. Wafia, pour leurs aides précieuses .

Sans oublier de remercier vivement tous les enseignants de la science de la matière qui ont contribué à la formation et l'encadrement dont nous avons bénéficié tout au long de nos études.

Merci.

Résumé

L'étude en cours présente l'activité de la corrosion de l'extrait butanolique de *Bupleurum montanum* dans 1 M HCl comme source verte d'inhibiteur biodegradable de corrosion. Des mesures de perte en poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) ont été effectuées pour étudier l'efficacité de l'inhibition. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition de l'extrait augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 1000 ppm. L'augmentation de la température a causé une diminution significative de l'efficacité inhibitrice. Les résultats de polarisation potentiodynamique ont montré que l'inhibiteur est de type mixte physisorbé et son processus d'adsorption suit l'isotherme de Freundlich.

Mots clés : Corrosion, Inhibiteur, extrait de plante.

Abstract

The current investigation presents the corrosion activity of *Buleurum montanum* butanolic extract in 1 M HCl as a novel green source of corrosion inhibitor. Weight loss measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements have been done to study the inhibition efficiency. The obtained results showed that the inhibition efficiency of the extract increase with increasing concentration and reached it's maximum at 1000 ppm. The rise of temperature caused a significantly decreased of inhibition efficiency. The potentiodynamic polarization results revealed that the extract functions as mixed-type inhibitor physisorbed and the adsorption process of the extract follows Freundlich isotherm.

Keywords: Corrosion, inhibitor, plant extract.

ملخص

تعرض الدراسة الحالية نشاط التآكل لمستخلص البيتانول لنبته *Buleurum montanum* في محلول *HCL 1M* كمصدر اخضر لمثبط التآكل القابل للتحلل, أجريت قياسات فقدان الوزن ومنحنيات الاستقطاب الديناميكية والرسوم البيانية للممانعة الكهروكيميائية (*EIS*) للتحقق من فعالية التثبيط. النتائج المحصل عليها تبين ان فعالية التثبيط للمستخلص تزداد مع زيادة التركيز وتصل الى قيمتها العظمى عند 1000 جزء من المليون. الزيادة في درجة الحرارة تؤدي الى انخفاض كبير في فعالية التثبيط، وأثبتت نتائج الاستقطاب الديناميكية ان المثبط من النوع المختلط وعملية الامتزاز تخضع لنموذج الايزوتارم فراندليش

الكلمات المفتاحية: التآكل، مثبط، مستخلص النبتة.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale.....I

Références.....III

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1.Introduction..... 1

I.2.Définition de la corrosion..... 1

I.3.Les différentes formes de corrosion..... 1

I.3.1. La corrosion uniforme (généralisé)..... 1

I.3.2. La corrosion localisée..... 1

I.3.2.1. Corrosion par piqure.....;..... 2

I.3.2.2.La corrosion galvanique..... 2

I.3.2.3.La corrosion caverneuse..... 2

I.3.2.4. La corrosion intergranulaire (intergranular corrosion) 3

I.3.2.5.La corrosion sélective..... 3

I.4. Les modes de corrosion..... 3

I.4.1. Corrosion chimique..... 3

I.4.2. Corrosion électrochimique..... 4

I.4.3. La biocorrosion..... 4

I. 5. Les principaux facteurs de la corrosion 4

I.5.1.Effet de la température..... 4

I.5.2. Effet de l’acidité..... 4

I.6.Corrosion de l’acier..... 5

I.7.Métaux actifs et métaux passifs.....	5
I.8.Définition de l'acier.....	6
I.9. Les différents types des aciers.....	6
I.10.Inhibiteurs de corrosion.....	6
I.11. Fonctions essentielles des inhibiteurs.....	7
I.12.Classes d'inhibiteurs.....	7
I.13.Classement des inhibiteurs selon le mécanisme d'action.....	7
I.13.1. Mécanisme d'action électrochimique.....	8
I.14.L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles.....	9
I.15.Types d'adsorption.....	10
I.15.1. L'adsorption physique.....	10
I.15.2. Adsorption chimique.....	10
I.16.Modèles d'isothermes et types.....	10
References.....	12

Chapitre II : : Méthodes et techniques expérimentaux

II.1. Introduction	16
II.2. Méthode gravimétrique.....	16
II.3. Méthodes électrochimiques.....	16
II.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	17
II.3.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	17
II.3.3. Méthode stationnaire : courbes de polarisation	18
II.4. Procédures expérimentales.....	19

II.4.1. Matériau utilisé.....	19
II.4.2. Préparations des solutions.....	19
II.5. Etude botanique.....	19
II.5.1. La famille des Apiacées.....	19
II.5.2. Le genre <i>Bupleurum</i>	19
II.5.3. Espèce <i>Bupleurum montanum</i>	20
II.5.4. Récole de la plante.....	21
II.6. Extraction de la plante <i>Bupleurum montanum</i>	21
Références.....	23

Chapitre III :résultats et discussions

III.1. Introduction.....	26
III.2. Etude gravimétrique (perte en masse)	26
III. 3. Mécanisme d'adsorption à la surface d'acier.....	30
III.3.1. Isotherme d'adsorption.....	30
III.3.2. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption	32
III.3.3. Détermination des énergies d'activation.....	35
III.4. Etude électrochimique.....	39
III.4.1. Technique potentiostatique	39
III.4.2. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques.....	39
III.4.3. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage.	40
III.4.4. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP).	40
III.4.5. Les courbes de polarisation.....	41

III.4.6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)	44
Références.....	48
Conclusion generale.....	54
Perspectives	56

Tableau N°	Titre	Page
I.1	Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base de plantes	9
II.1	Composition chimique de l'acier A283	19
II.2	Place dans la systématique de la plante <i>Bupleurum montanum</i>	20
III.1	L'influence de la concentration de l'extrait n-butanol de la plante <i>Bupleurum montanum</i> sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différentes températures.	27
III.2	Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.	30
III.3	Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures	32
III.4	Paramètres thermodynamiques de l'acier A283 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait n-butanol de la plante <i>Bupleurum montanum</i> .	34
III. 5	Paramètres d'activation de l'acier A283 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait n-butanol de la plante <i>Bupleurum montanum</i> .	38
III.6	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM à 10°C.	43
III.7	Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.	45

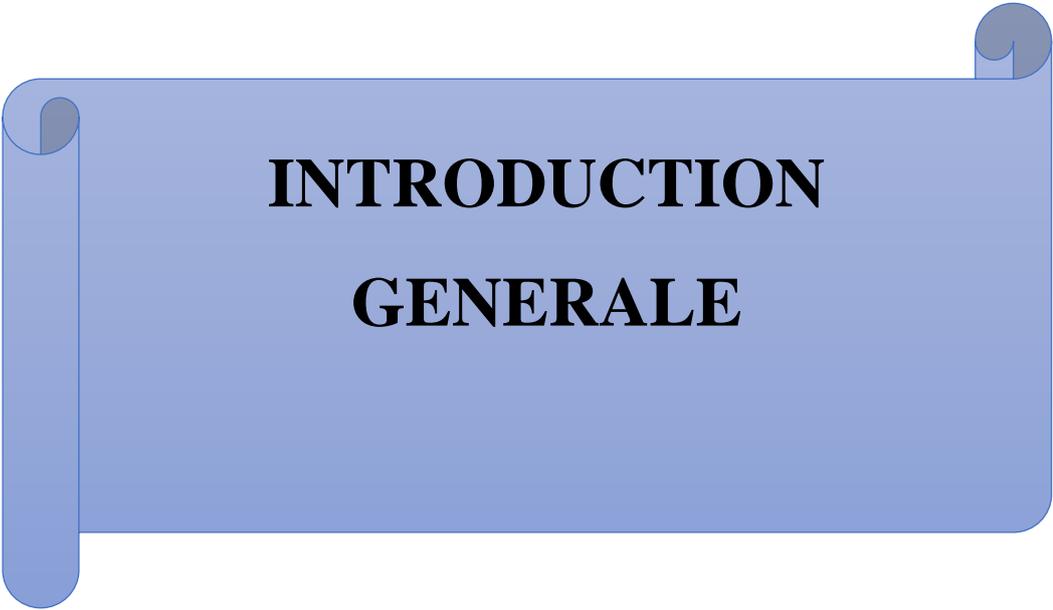
Figure N°	Titre	Page
I. 1	La corrosion localisée	2
I. 2	La corrosion galvanique	2
I. 3	La corrosion caverneuse	2
I.4	La corrosion intergranulaire (intergranular corrosion)	3
I. 5	La corrosion sélective	3
II. 1	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).	17
II. 2	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	18
II. 3	Photographies de la plante	20
II. 4	Schéma générale de l'extraction De la plante <i>Bupleurum montanum</i>	22
III. 1	EEvolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBBM dans une solution HCl 1M à différentes températures.	28
III. 2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EBBM dans une solution HCl 1M à différentes températures.	28
III. 3	L'isotherme d'adsorption de : (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, (d) Frumkin de l'EBBM sur la surface de l'acier A283 dans la solution HCl 1M à déférentes températures.	31
III. 4	La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température (1/T).	33
III. 5	La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.	35
III. 6	La variation de $\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes	37

	concentrations.	
III. 7	Dispositif des mesures électrochimiques	40
III. 8	Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier A283 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du l'EBBM.	41
III. 9	Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A283 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du l'EBBM.	44
III. 10	Évaluation de la densité du courant de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.	46
III. 11	Évaluation de la résistance de transfert de charge de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.	46
III. 12	Évaluation de la capacité de double couche de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.	47

Symbole	Signification	Unité
T	Température	K
C	Concentration	(mg/l) ou(ppm)
t	Temps	Heure
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm ² .h
S	Surface de l'acier	cm ²
θ	Taux de recouvrement	-
EI	Efficacité inhibitrice	%
E_{corr}	Potentiel de corrosion	mV
Z	Impédance	Ohm. cm ²
E	Potentiel	mV
Z_{Re}	Partie réelle de l'impédance	Ohm. cm ²
Z_{Im}	Partie imaginaire de l'impédance	Ohm. cm ²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ohm. cm ²
C_{dc}	Capacité de la double couche	μF/cm ²
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	mA/cm ²
α	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
ΔG°_{ads}	Energie d'adsorption libre standard	J/mol
R	Constante des gaz parfait	J/K. mol
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L.mg ⁻¹
ΔS°_{ads}	L'entropie standard d'adsorption	J/mol. K
ΔH°_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol

ΔH°_a	L'enthalpie standard d'activation	KJ/mol
ΔS°_a	L'entropie standard d'activation	J/mol. K
E_a	Energie d'activation	KJ/mol
h	Constante de Planck	atome/mol
N_a	Nombre d'Avogadro	J/K
β_a	Coefficient de Tafel anodique	mV
β_c	Coefficient de Tafel cathodique	mV

Abréviation	Signification
[1], [2] ...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique.
HCl	Acide chlorhydrique.
1 M	Une fois molaire.
DCM	Dichlorométhane.
AcOEt	Acétate d'éthyle.
<i>n</i> -BuOH	Butanol
EBBM	Extrait butanolique de la plante <i>Bupleurum montanum</i> .
E_{ocp}	Potentiel à circuit ouvert.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
Hz	Hertz.
h	Heure



**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. Elle affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1]. Plus grave encore, elle peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination...) [2].

Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Les acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, le nettoyage industriel et dans les procédés pétrochimiques etc. L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions anti-rouille ou des inhibiteurs de corrosion. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue [3]. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale. L'utilisation des produits de synthèse comme des inhibiteurs de corrosion a prouvé de bonne protection, néanmoins leur utilisation est limitée à cause des nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie. Donc la mise au point des inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important [4].

Pour pallier à cet inconvénient, l'utilisation des produits d'origine naturelle biodégradable et moins coûteux s'avère indispensable. Les extraits de plantes sont généralement peuvent être obtenu par des procédés d'extraction simples [5,6] et présentent de bonnes propriétés inhibitrices. Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études expérimentales sur l'inhibition de la corrosion de surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'extrait butanolique de la plante *Bupleurum montanum*, dans l'acide chlorhydrique une fois molaire. Pour y parvenir, nous avons utilisé des techniques électrochimiques et gravimétriques. Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comporte, en plus d'une introduction et une conclusion, trois chapitres.

Le premier chapitre consacré à un rappel bibliographique sur la corrosion et son inhibition.

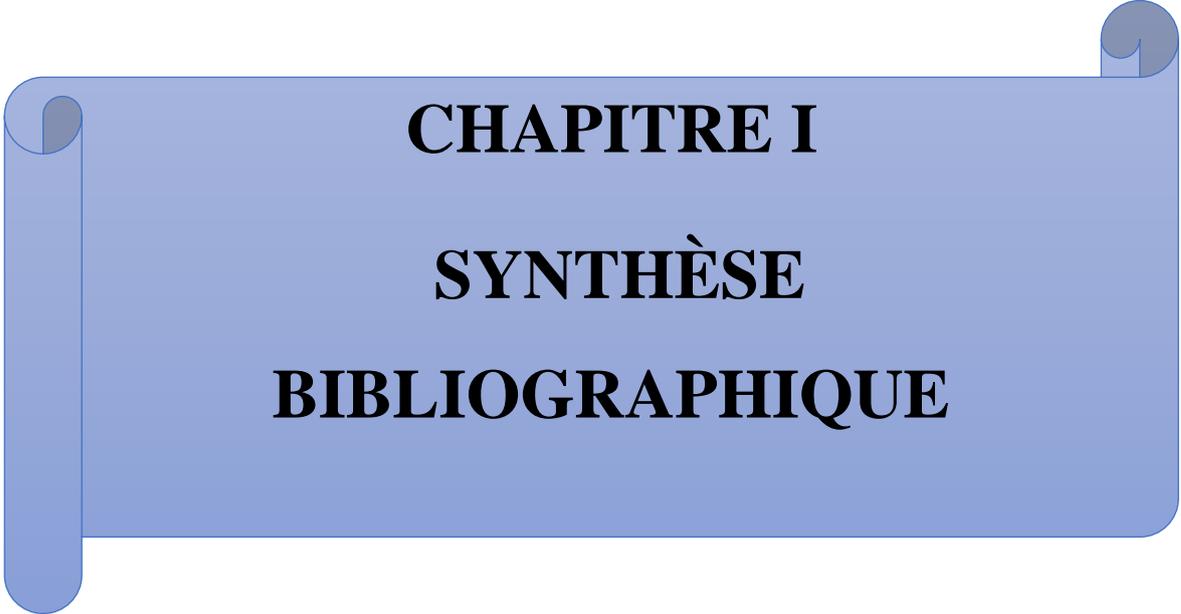
Le deuxième chapitre décrit les méthodes d'étude permettant de suivre le phénomène de corrosion : méthode gravimétrique et électrochimique.

Le troisième chapitre présentés les résultats et les discussions appropriées.

Une conclusion générale résume les principaux résultats entrepris et les perspectives envisagés.

Références

- [1] M. H. Hussin, M. J. Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (3) 461–468, 2011.
- [2] H. B. Ladouani, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène ,Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [3] D. B. Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *J. Mater. Environ. Science*. 4 (6),855-866, 2013.
- [4] W, F. Wayne, G.H. Sonald, Green inhibitors – development and applications for aqueous systems, *Corrosion 2004*, Paper n° 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX, 2004.
- [5] J.C. da Rocha, J.A.C.P. Gomes, E. D’Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corrosion Science* 52 (7), 2341-2348, 2010.
- [6] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. de Sa, T.L. Fernandez, C.A.S. Riehl, A.G. Torres, E. D’Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science* 53 (7), 2385-2392, 2011.



CHAPITRE I
SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. Introduction

Les différentes formes de corrosion sont les résultats d'une attaque d'un matériau par un milieu agressif. Ce phénomène cause de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des matériaux métalliques. L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

La majorité des métaux et des alliages placés dans les environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire.

I. 2. Définition de la corrosion

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement [1]. C'est le phénomène de dégradation des métaux et alliages vers l'état d'ion métallique. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales entre la zone cathodique où se déroule la réduction et la zone anodique où se déroule l'oxydation.

I. 3. Les différentes formes de corrosion

I. 3. 1. La corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme (Uniform corrosion) est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface [2]. La corrosion est dite généralisée lorsqu'elle progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu agressif. La perte de matière est à peu près uniformément répartie ; toute la surface du métal est alors active pour la dissolution. Elle peut se produire sur des surfaces « nues » ou sur des surfaces protégées par une couche superficielle, formées par oxydation du métal [3].

I. 3. 2. La corrosion localisée

Cette forme survient lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou la température).

I. 3. 2. 1. Corrosion par piqure :

Il existe un autre type de corrosion localisée ponctuellement, elle peut progresser en profondeur. C'est la corrosion par piqure. Elle se manifeste essentiellement en présence d'ions chlorure. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.



Figure I.1 La corrosion par piqure.

I. 3. 2. 2. La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie



Figure I.2 La corrosion galvanique

I. 3. 2. 3. La corrosion caverneuse

Est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.



Figure I.3 La corrosion caverneuse

I. 3. 2. 4. La corrosion intergranulaire (intergranular corrosion)

Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

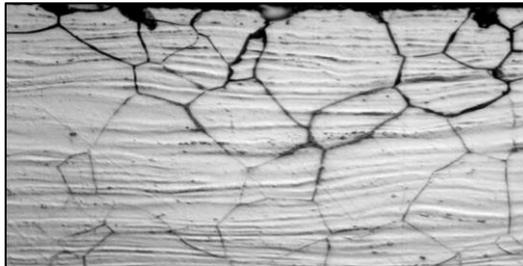


Figure I.4 La corrosion intergranulaire.

I. 3. 2. 5. La corrosion sélective

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [2].

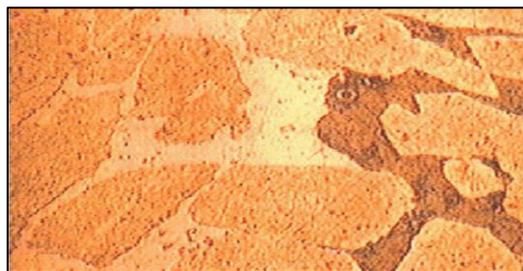


Figure I.5 La corrosion sélective

I. 4. Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I. 4. 1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, etc.

I. 4. 2. Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [4].

Pendant la dissolution du fer, les électrons en excès à la surface du métal y produisent une charge négative. Les ions positifs sont solvatés et organisés dans une couche externe à la surface métallique de sorte que l'ensemble, constitué par cette surface et la couche externe devient globalement électriquement neutre, c'est ce que l'on appelle la double couche [5]. La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations (dissolution du métal), à la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide la réaction cathodique est une réduction des ions hydrogènes et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

I. 4. 3. La Biocorrosion

La Biocorrosion est un phénomène électrochimique de dissolution d'un métal qui touche toutes les industries où peuvent se développer des micro-organismes et notamment des bactéries. Les réactions électrochimiques s'effectuent à l'interface métal/matériel biologique, ce dernier formant une structure particulière : le biofilm. Le biofilm concerne une agrégation d'organismes indépendants ou interdépendants fonctionnellement, en général des micro-organismes [6].

I. 5. Les principaux facteurs de la corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux principaux paramètres, la température et le pH.

I. 5. 1. Effet de la 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 de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [7].

I. 5. 2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [8].

I. 6. Corrosion de l'acier

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



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

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :



Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous suivant la réaction suivante :



En ajoutant les équations (I-1) et (I-3) qui font intervenir la réaction :



On obtient l'équation (I-5)



L'hydroxyde ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers laquelle l' O_2 doit diffuser. Le pH de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ saturé est d'environ 9.5. La couleur de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bien que blanche quand il est pur, et normalement verte ou noir-vert à cause d'un début d'oxydation à l'air. La surface extérieure du film d'oxyde exposée à l'oxygène dissous, se transforme d'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique hydraté ou en hydroxyde ferrique :



L'hydroxyde ferrique hydraté de couleur orange à brun-rouge compose la plus grande partie de la rouille ordinaire. Le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturé a un pH presque neutre [9].

I. 7. Métaux actifs et métaux passifs

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et des alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif : aciers inoxydables, alliages spéciaux à base de nickel et de chrome, titane, tantale, aluminium, etc. L'épaisseur du film passif atteint typiquement 2 à 3nm. La dissolution d'un métal actif (dissolution active), implique un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte. Des ions solubles, hydratés ou complexés, se forment et passent dans la solution. [2].

I. 8. Définition de l'acier.

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant une teneur en carbone inférieure à 2 %. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la Teneur en carbone et avec la teneur en éléments d'apport Ni, Cr, Mn ...etc. D'une façon générale ; les aciers possèdent d'excellentes propriétés [10].

I. 9. Les différents types des aciers.

Les aciers présentent un très grand nombre de nuance différente. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière nous permet de recenser trois familles d'aciers :

Les aciers au carbone d'usage général.

Les aciers de traitements thermiques, alliés ou non.

Les aciers inoxydables [10].

I. 10. Inhibiteurs de corrosion

Les métaux peuvent se corroder dans certains milieux et une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion, c'est-à-dire des substances qui ajoutées en très faible quantité au milieu corrosif, réduisent, voir stoppent l'attaque du métal [11].

Selon les définitions dans la norme ISO 8044, les inhibiteurs de corrosion sont des composés organiques ou minéraux qui réagissent avec la surface pour bloquer la réaction anodique, cathodique ou les deux. Ils sont en conséquence appelés respectivement inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes [12].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. [13].

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [14].

I. 11. Fonctions essentielles des inhibiteurs

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- ✓ 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 compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles [14].

I. 12. Classes des inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

- ❖ Leur composition chimique :
 - Inhibiteurs organiques.
 - Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- ❖ Leur mode d'action :
 - Inhibiteurs d'adsorption.
 - Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- ❖ La nature électrochimique du processus :
 - Inhibiteurs anodiques.
 - Inhibiteurs cathodiques.
 - Inhibiteurs mixtes [15].

I. 13. Classement des inhibiteurs selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation

d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques).

I. 13. 1. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

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



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



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^{+} en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas-là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement lorsque la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqure est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces

inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [16].

I. 14. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosive sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [17]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages [14].

L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [18-19].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les aciers dans le milieu HCl avec de différentes concentrations des extraits des plantes. Le tableau I.1 présente quelques travaux antérieurs sur les inhibiteurs des plantes. En mentionnant les concentrations critiques et l'efficacité inhibitrice de ces extraits.

Tableau I. 1. Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base de plantes

Produit vert	Concentration (HCl)	Concentration critique (ppm)	EI (%)	Références
Extrait d' <i>Euphorbia falcata</i>	1M	3000	93	[20]
Extrait de <i>Bupleurum lancifolium</i>	1M	700	95.32	[21]
Extrait de <i>Rothmannia longiflora</i>	1M	1000	83.70	[22]
Extrait de <i>Spirulina platensi</i>	1M	500	75.82	[23]
Extrait de <i>Ammi visnaga</i>	2M	300	98.27	[24]

I. 15. Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [25]. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

I. 15. 1. L'adsorption physique (physisorption) :

Elle peut être du type de Van der Waals, impliquant de faibles forces d'attraction et s'étendant sur toute la surface, où le type électrostatique si l'inhibiteur est dissout dans la solution. Les cations résultant de dissociation sur des sites cathodiques. Un tel inhibiteur est appelé inhibiteur cathodique.

I. 15. 2. Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption est formée par une liaison covalente entre l'inhibiteur et le métal. Ce type d'adsorption est irréversible et conduit normalement à une inhibition de la réaction anodique [26].

L'adsorption chimique est le type d'interaction le plus important qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes [27].

I. 16. Modèles d'isothermes

Les composés organiques présentent un effet inhibiteur par adsorption sur surface métallique, et certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisés pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion [28]. Différents auteurs utilisent les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes [29, 30].

Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration d'inhibiteur par les équations suivantes :

$$\text{Langmuir : } \frac{\theta}{C} = \frac{1}{K_{ads}} + C \dots\dots\dots(I-11)$$

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C \dots\dots\dots(I-12)$$

Freundlich: $\log\theta = \log K_{ads} + \alpha \log C$(I-13)

Frumkin : $\ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln K + \alpha\theta$(I-14)

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

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

θ : le taux de recouvrement de la surface.

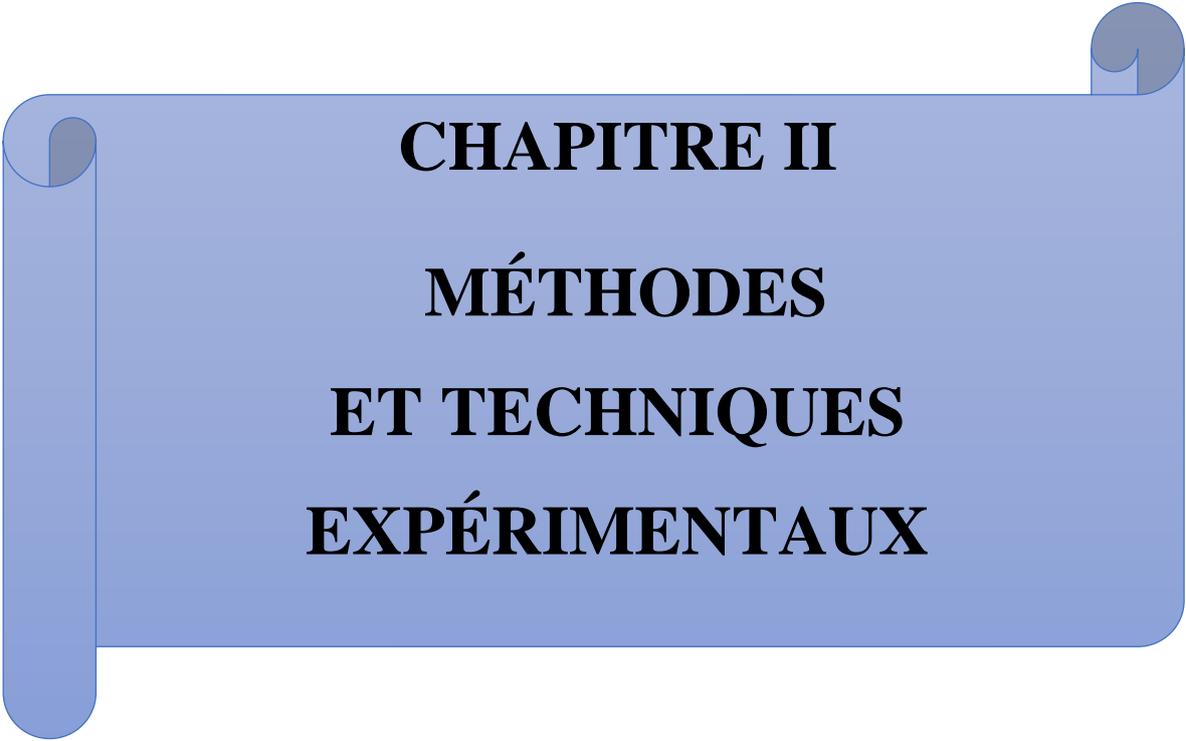
C : la concentration de l'inhibiteur.

Références

- [1] R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, John Wiley & Sons, Hoboken new jersey, USA, 2008.
- [2] D. Landolt, corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.
- [3] O. A. Dabar, Thèse de doctorat, Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF, Université de Bourgogne, France, 2012.
- [4] M. Boulkroune, Thèse de doctorat, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Université de Constantine 1, 2014.
- [5] M. Khalida, Mémoire de magister, Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2013.
- [6] F. Feugeas, J. Magnin, A. Cornet, J. Rameau, Corrosion influencée par les micro-organismes: influence du biofilm sur la corrosion des aciers, techniques et résultats récents, J. Phys III France 7, 631-663, 1997.
- [7] S. Payan, Thèse de doctorat, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Université de Bordeaux I, France, 2001.
- [8] E. S. Ivanov, Inhibitors for metal corrosion in acid Media, Metallurgy, Mosco, Russia, 1986.
- [9] A. Chekkat, Thèse de magister, Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylamino éthanol), Ecole militaire polytechnique, Alger, 2006.
- [10] M. Hayat, Thèse de doctorat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2017.
- [11] C. Clerc, Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazolx, Lausanne, 109, 1983.
- [12] G. Béranger, S. Audisio, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment; le génie civil et les ouvrages industriels, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2010.
- [13] S. k. Sharma, Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges, Wiley _VCH Verlag and Co. KGaA, Boschstr 12, 69469 Weinheim, Germany, 2012.

- [14] M. Faustin, Thèse de doctorat, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, France, 2013.
- [15] M. Hiba, Thèse de magister, Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine: corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale, Université Du 20 Août 1955 – Skikda, Algérie, 2014.
- [16] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 2, 1973.
- [17] P. B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review, *Materials letters* 62 (1), 113-116, 2008.
- [18] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy M, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corrosion science* 48 (9), 2765-2779, 2006.
- [19] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, Aqueous extract of *Rosmarinus officinalis* L. as inhibitor of Al–Mg alloy corrosion in chloride solution, *Journal of applied electrochemistry* 30 (7), 823-830, 2000.
- [20] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials chemistry and physics*, 141(1), 240-247, 2013.
- [21] M. Benahmed, I. Selatnia, A. Achouri, H. Laouer, N. Gherraf, S. Akkal, Steel Corrosion Inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) Extract in Acid Solution, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 68(3), 393-401, 2015.
- [22] C. O. Akalezi, E. E. Oguzie, C. E. Ogukwe, E. A. Ejele, *Rothmannia longiflora* extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *International Journal of Industrial Chemistry* 6(4), 273-284, 2015.
- [23] C. Kamal, M. G. Sethuraman, *Spirulina platensis* A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel, *Arabian Journal of Chemistry* 5(2), 155-161, 2012.
- [24] A.Y. El-Etre, Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel, *Applied Surface Science* 252(24), 8521-8525, 2006.
- [25] B. Pascale, Thèse de doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, Lyon, France, 2005.

- [26] S.Sangeeta , Governometrics and Technological Innovation for Public Policy Design and Precision, IGI Global, USA, 2014.
- [27] A. Khadraoui, Thèse de doctorat, Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Université de Blida 1, 2014.
- [28] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, Corrosion Science, 62, 163-175, 2012.
- [29] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, Arabian journal of chemistry, Arabian journal of chemistry 9, 209-224, 2016.
- [30] D. B. Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, J. Mater. Environ. Science. 4 (6),855-866, 2013.



CHAPITRE II

MÉTHODES

ET TECHNIQUES

EXPÉRIMENTAUX

II. 1. Introduction

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques [1].

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail, afin d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'extrait n-butanol de la plante.

II. 2. Méthode gravimétrique

L'avantage de cette technique est sa mise en œuvre relativement simple et non coûteuse, ne nécessitant ni des connaissances ou savoirs-faires techniques avancées, ni un appareillage d'une haute technicité. Cependant, elle n'est pas apte à décrire l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe de fonctionnement repose sur la détermination de la quantité de masse perdue par un échantillon ayant une surface S , durant une période d'immersion dans milieu agressif t [2].

Le taux de recouvrement Θ et l'efficacité inhibitrice $EI\%$ sont calculés par les équations suivantes [3] :

$$\Theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots (II.1)$$

$$EI\% = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} * 100 \dots\dots\dots (II.2)$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

II. 3. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique...) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges...) [4].

II. 3. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel à courant nul également désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Ce potentiel est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi de cette grandeur apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...) [5].

II. 3. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale [6].

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution [7].

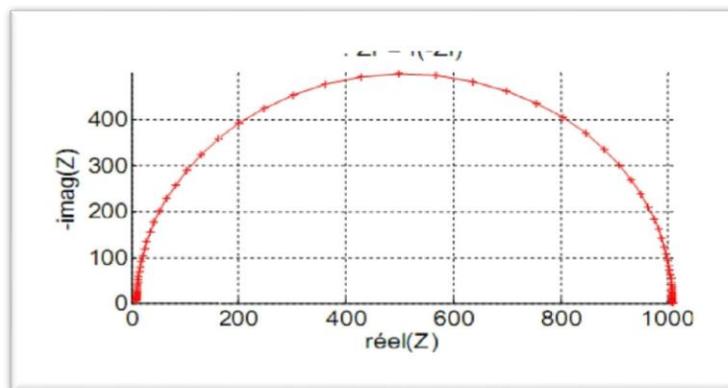


Figure. II. 1. Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).

II. 3. 3. Méthode stationnaire : courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion V_{corr} , le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [8]. Lors de cette expérience on obtient une droite, cathodique ou anodique suivant le cas, lorsque seule la réaction cathodique ou anodique intervient. Si on trace la courbe $\log i = f(E)$, on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant et la vitesse de corrosion en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, ou bien les deux, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} [9]. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un Potentiostat) [10].

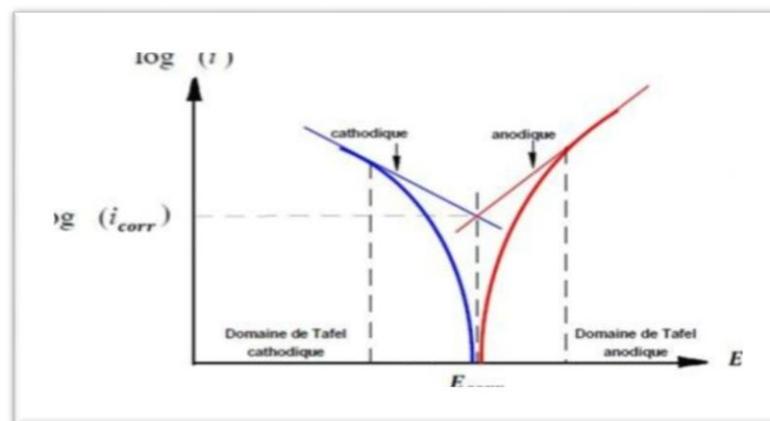


Figure. II. 2. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [11] :

$$EI\% = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inhi}}{i_{corr}} * 100 \dots \dots \dots (II.3)$$

i_{corr} et i_{corr}^{inhi} sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur (l'extrait de la plante)

II. 4. Procédures expérimentales.

II. 4. 1. Matériau utilisé.

Lors de cette étude, nous avons utilisé un acier au carbone dont la composition chimique est détaillée dans le tableau II.1.

Tableau. II. 1. Composition chimique de l'acier A283.

Elément	Carbone	Manganèse	Phosphore	Soufre	Fe
%	0,26	0,4-0,9	0,04	0,05	Le reste

II. 4. 2. Préparations des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% (Merck) avec l'eau distillé. Les essais ont été effectués dans cette solution sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait : n-butanol d'une plante de la famille des apiaceae « *Bupleurum montanum* »

II. 5. Etude botanique

II. 5. 1. La famille des Apiacées

La famille des Apiacées renferme environ 300 genres pour plus de 2500 espèces. Elle est répartie sur la majeure partie du globe, plus commune dans les régions montagneuses tempérées et relativement rare en zone tropicale [3]. En Algérie, cette famille est très importante, elle est représentée par 55 genres [12], mal représentée au Sahara, notamment dans sa partie centrale [13].

II. 5. 2. Le genre *Bupleurum*.

Les plantes du genre *Bupleurum* possèdent des fleurs jaunes dont le calice n'a pas de dents au sommet et dont les pétales (légèrement épais) s'enroulent en dedans. Les étamines se développent avant les styles et stigmates ; les styles sont le plus souvent moins longs que le disque à partir duquel ils partent [14].

La flore de l'Algérie contient 14 espèces de *Bupleurum* avec 5 espèces endémiques (*B. plantagineum* Desf, *B. atlanticum* Murb, *B. montanum* Coss., *B. balansae* Boiss et Reut., *B. oligactis* Boiss) [12].

II.5.3. Espèce *Bupleurum montanum*

Plante vivace suffrutescente à souche indurée, ramifiée, de hauteur 40-110cm, à tiges de l'année dressées, rameuses, lignifiées à la base. Feuilles sans rosette basale, la médiane saillante et marges blanches-cartilagineuses, lisses.



Figure. II. 3 : Photographies de la plante *Bupleurum montanum*

Tableau. II. 2 : Place dans la systématique de la plante *Bupleurum montanum* [15] :

Embranchement	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Apiales
Famille	Apiaceae
Sous famille	Apioideae
Tribu	Apiace (Ammineae)
Genre	<i>Bupleurum</i>
Espèce	<i>Bupleurum montanum</i>

II. 5. 4. Récole de la plante

Parties aériennes de *Bupleurum montanum* (Coss & Dur) (Apiaceae), ont été collectés à Megress, Sétif (Est de l'Algérie) à 1500 m d'altitude pendant la période de floraison en juin (2018), identifiée par le Pr. H. Laouer (Département de biologie, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie).

II. 6. Extraction de la plante *Bupleurum montanum*

Les parties aériennes de la plante *Bupleurum montanum* séchées à l'air (576 g) sont coupées en petits morceaux, elles sont ensuite extraites par macération dans un mélange Méthanol-Eau (70 :30 V) pendant 24 heures. Cette opération est répétée trois fois. Après filtration et concentration à une température inférieure à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux. Le résidu a été dissous dans l'eau chaude et gardé au froid pendant 48 heures pour l'élimination de la chlorophylle, les cires, les graisses ...etc. Ensuite le mélange a subi une filtration. Le filtrat ainsi obtenu formant la phase aqueuse est soumis à une extraction liquide-liquide on utilisant les solvants suivant un ordre de polarité croissant commençant par le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol, on récupèrent à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, et après une concentration à sec, on a pesé les masses récupérés on obtient un extrait dichlorométhane de 1.946g. un extrait acétate d'éthyle de 2.0074 g et de 14.7131 g n-butanol puis on les a dissout dans un minimum de méthanol avant l'ajout de l'eau distillé jusqu'au trait jaugée de la fiole de 500ml.

Le schéma suivant présente le protocole d'extraction pour chaque phase.

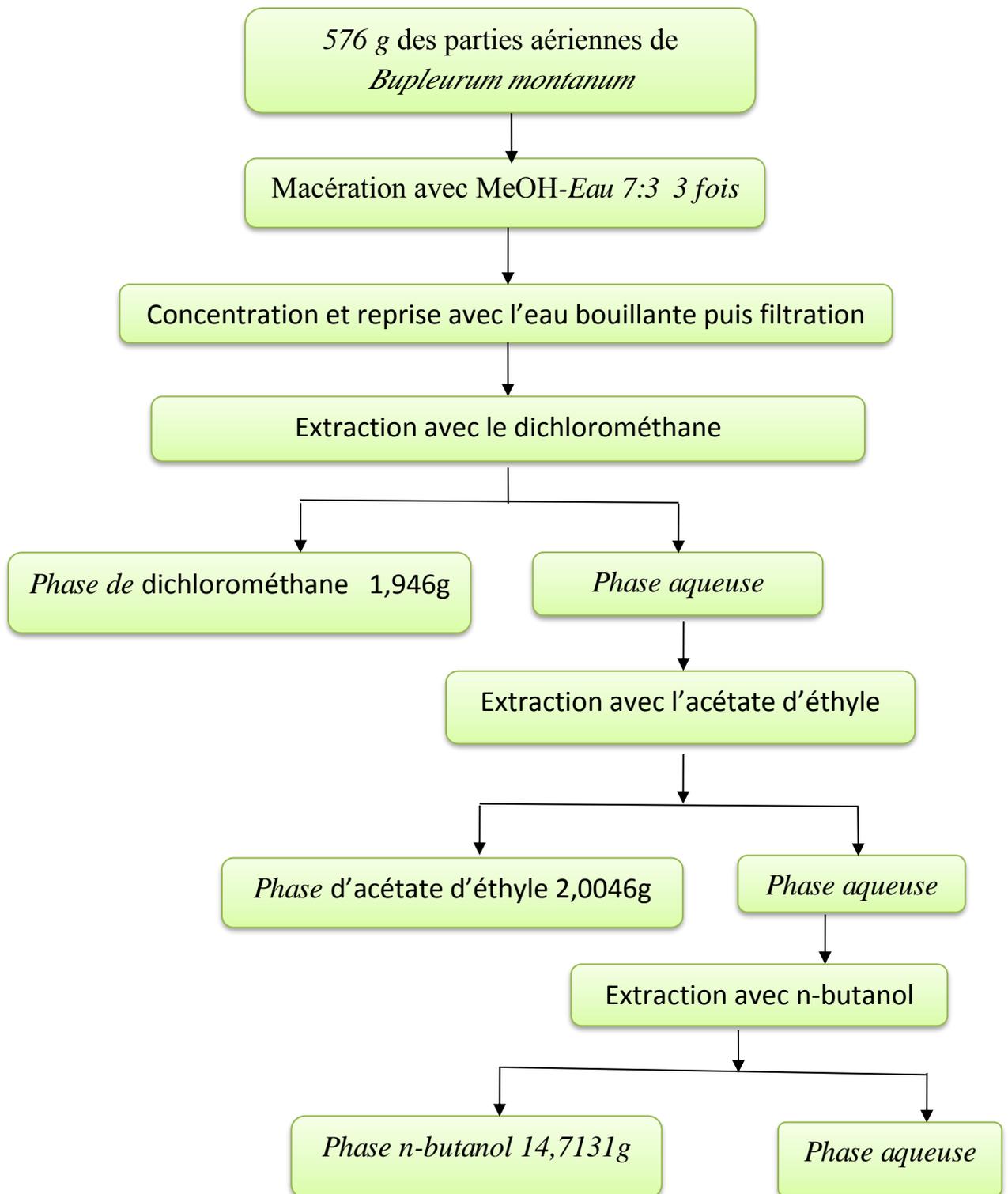
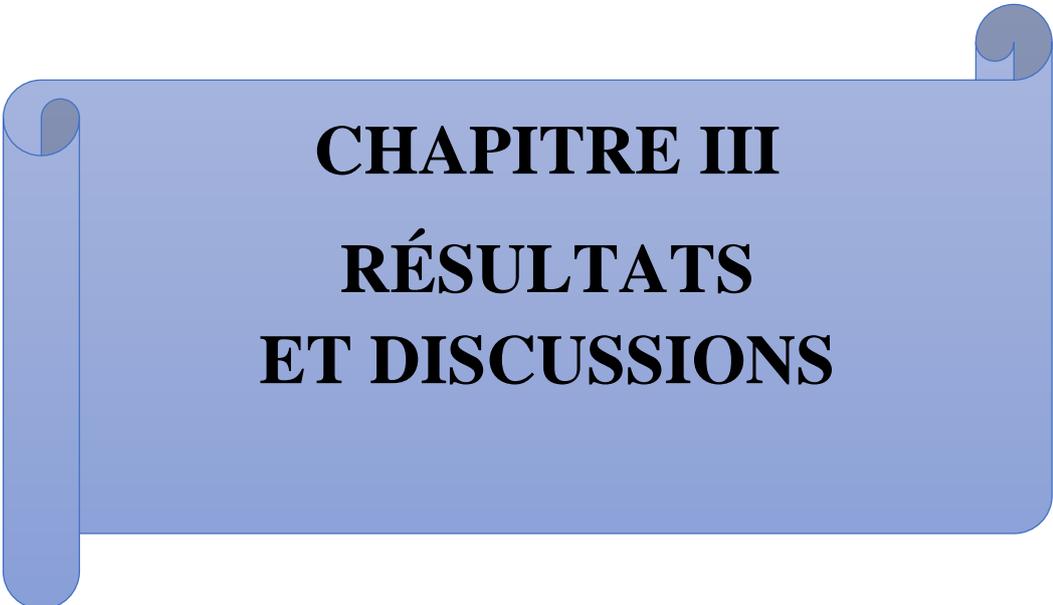


Figure. II. 4. Protocole d'extraction de la plante *Bupleurum montanum*

Références

- [1] K. Amine, Thèse de magister, Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Université Abou - Bekr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [2] O. K. Abiol, N. C. Ofork, E. E. Ebens, N. M. Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors : the inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 54 (4), 219-224, 2007.
- [3] V. H. Heywood, D. M. Moore, I. B. K. Richardson, W. T. Stearn, Les plantes à fleurs 306 Familles de la flore mondiale, 218- 219, 1996.
- [4] L. Touafri, A. Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur, N. Benbrahim, The Inhibition and Adsorption Processes of L-Cysteine Against the Corrosion of XC 18 Carbon Steel in 2N H SO, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 3 (9), 688-696, 2008.
- [5] M. Faustin, Thèse de doctorat, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, France, 2013.
- [6] N. Hackerman, H. R. Schmidt, The role of adsorption from solution in corrosion inhibitor action, *Corrosion* 5(7) 243-237, 1949.
- [7] M. Bilel, Mémoire de magister, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université Mentouri-Constantine, 2011.
- [8] F. Bentiss, Thèse de doctorat, Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide, Université Des Sciences Et Technologies De Lille, France, 1999.
- [9] M. Hayat, Thèse de doctorat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2017.
- [10] O. Sihem, Thèse de doctorat, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. coli, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, 2013.
- [11] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* 106 260–267, 2007.

- [12] P. Quezel, S. Santa, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, vol 2 ,CNRS, Paris, France, 1963.
- [13] P. Ozenda., Flore et végétation du Sahara. CNRS, Paris,1991.
- [14] G. Bonnier, La Grande Flore en Couleurs de Gaston Bonnier, France, Suisse, Belgique et Pays Voisins, Texte 3, Editions Belin. 1990.
- [15] M. G. Pimenov, M. V. Leonov, The genera of the Umbelliferae, Royal Botanic Gardens, Kew, 1993.



CHAPITRE III
RÉSULTATS
ET DISCUSSIONS

III. 1. Introduction

Les phénomènes de corrosion sont plus complexes, donc nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et l'action inhibitrice. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier A283 en milieu d'acide chlorhydrique (1M) sans et avec l'addition de l'extrait *n*-butanol de la plante *Bupleurum montanum* sera évalué par l'utilisation de la gravimétrie et les techniques électrochimiques.

La vitesse de corrosion peut être déterminée par plusieurs méthodes. Dans cette partie, nous avons utilisé la méthode la plus simple : La gravimétrie (perte de masse). Puis, nous allons calculer et commenter certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption et d'activation (ΔG , ΔH et ΔS) à partir des isothermes d'adsorption.

III. 2. Etude gravimétrique (perte en masse)

La mesure de perte en masse représente une première alternative dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal. Cette méthode est caractérisée par sa mise en œuvre simple, ne nécessitant pas un appareillage important et donne des informations très utiles. Son principe repose sur l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesé) pendant une durée de temps bien définie. Après un lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la masse perdue.

Les aciers sont totalement immergés dans la solution 1 M HCl sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait *n*-butanol de la plante *Bupleurum montanum* à différentes températures. Après 5 heures d'immersion, la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice ont été calculés et regroupés dans le tableau. III.1 pour chaque température testée.

Avant chaque essai, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

La vitesse de corrosion (V) a été calculé à partir de l'équation suivante [1] :

$$V_{corr} = \frac{W}{St} \dots\dots\dots(III.1)$$

W : la perte de poids moyenne (mg)

S : la surface totale d'acier (cm²)

t : le temps d'immersion (h).

Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont donnés par les relation suivantes :

$$\Theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots(III.2)$$

$$EI\% = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} * 100 \dots\dots\dots(III.3)$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Tableau. III. 1. L'influence de la concentration de l'EBBM sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

C(mg/l)		0	200	400	600	800	1000
10°C	V_{corr} (mg/cm ² .h)	0,0901	0,0457	0,0315	0,0266	0,0175	0,0115
	Θ	/	0,4922	0,6495	0,7040	0,8055	0,8712
	EI%	/	49,22	64,95	70,40	80,55	87,12
30°C	V_{corr} (mg/cm ² .h)	0,1436	0,0809	0,0631	0,0548	0,0391	0,0276
	Θ	/	0,4360	0,5602	0,6182	0,7271	0,8071
	EI%	/	43,60	56,02	61,82	72,71	80,71
40°C	V_{corr} (mg/cm ² .h)	0,2399	0,1459	0,1213	0,1081	0,0837	0,0620
	Θ	/	0,3919	0,4943	0,5492	0,6511	0,7415
	EI%	/	39,19	49,43	54,92	65,11	74,15
50°C	V_{corr} (mg/cm ² .h)	0,2937	0,1979	0,1695	0,1530	0,1286	0,1081
	Θ	/	0,3263	0,4226	0,4789	0,5619	0,6316
	EI%	/	32,63	42,26	47,89	56,19	63,16

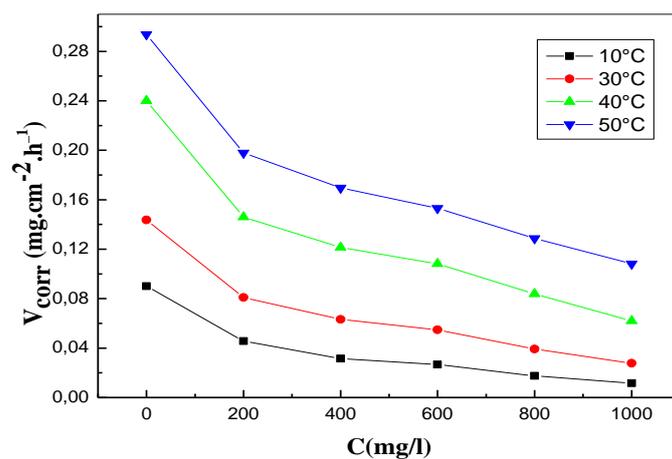


Figure. III. 1: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBBM dans une solution HCl 1M à différentes températures.

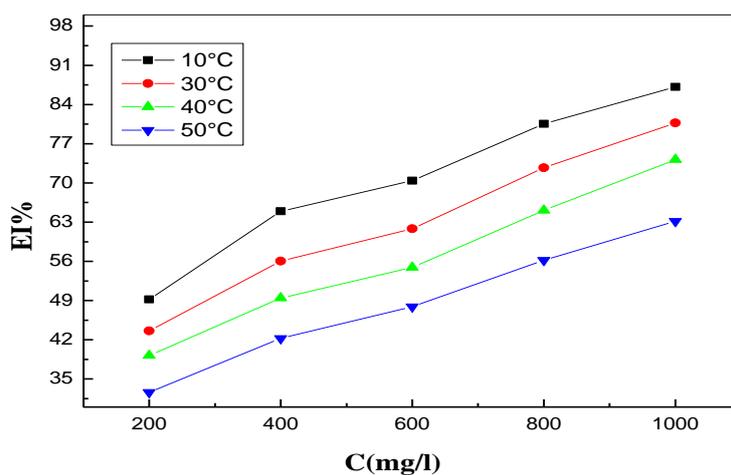


Figure. III. 2: Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EBBM dans une solution HCl 1M à différentes températures.

La constatation des résultats présentés dans le tableau.III.1 et l'examen des figures III.1 et III.2 montrent que

- L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M.
- L'ajout d'extrait de la plante *Bupleurum montanum* influe sur la vitesse de corrosion qui diminue. En augmentant la concentration de cet extrait et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmentent et atteignent une valeur maximale 87,12 % à 1000ppm. D'après la littérature, cette augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration est le résultat de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbe davantage à la surface du métal et couvre les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal [2,3].
- Dans la gamme de température étudiée, on constate que l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion, et une diminution de l'efficacité inhibitrice. On déduit que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'extrait de la plante est détruite et n'est pas résistante avec l'augmentation de la température c'est-à-dire, cette couche n'a pas pu maintenir la protection contre la corrosion permettant d'avoir une attaque sur la surface de l'acier et une perte de masse par sa dissolution dans HCl 1M. D'après Ammar et al. [4], ce phénomène a été expliqué par la forte sensibilité des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur.

En conclusion, l'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition. La température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des molécules. Il semble donc que les molécules responsables de l'inhibition agissent par adsorption physique sur la surface métallique.

III. 3. Mécanisme d'adsorption à la surface d'acier

III. 3. 1. Isotherme d'adsorption

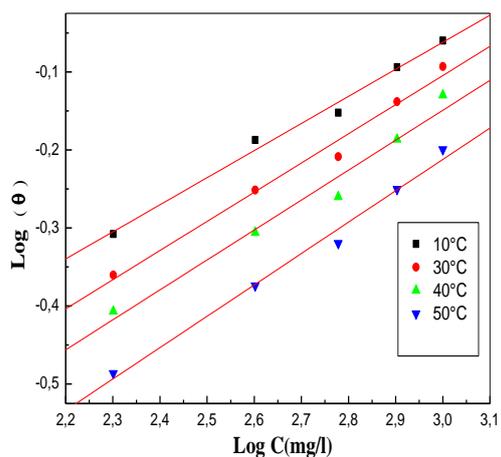
L'efficacité d'extrait n-butanol de la plante *Bupleurum montanum* en tant qu'inhibiteur de la corrosion dépend généralement de sa capacité d'adsorption à l'interface métal/solution, par conséquent il est essentiel de connaître le mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui peut donner des informations précieuses concernant l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal

L'adsorption peut être décrite par deux types d'interaction : adsorption physique ou adsorption chimique. Les processus d'adsorption des inhibiteurs sont influencés par la structure chimique des composés organiques, la nature et le changement de surface du métal, la distribution des charges dans la molécule et le type du milieu agressif [5].

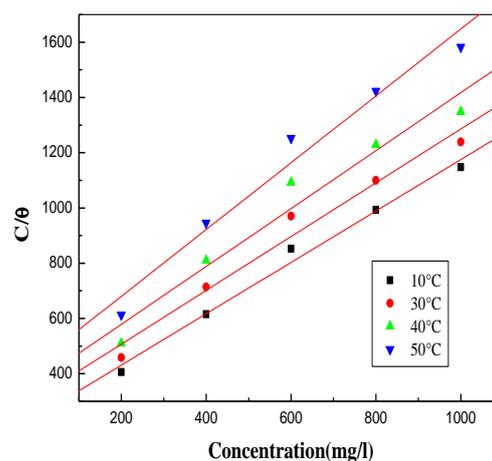
Afin de connaître le type d'adsorption de l'extrait en question, plusieurs types d'isothermes ont été testés. Plusieurs auteurs utilisent Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich pour trouver l'isotherme d'adsorption convenable (tableau III.2).

Tableau. III. 2 : Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.

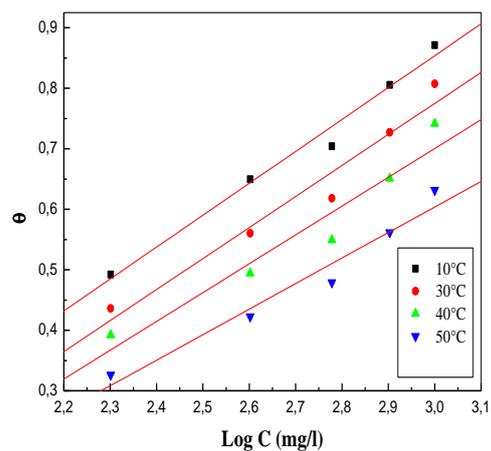
Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (R^2)			
	10°C	30°C	40°C	50°C
Freundlich	0,99514	0,99273	0,98716	0,9945
Langmuir	0,99457	0,98674	0,97885	0,98537
Temkin	0,99144	0,97955	0,96803	0,98007
Frumkin	0,565	0,17409	-0,21195	-0,73682



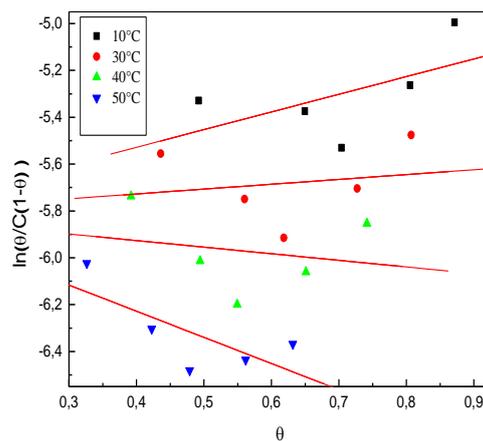
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure. III. 3. L'isotherme d'adsorption de : (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, (d) Frumkin de l'EBBM sur la surface de l'acier A283 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

Après le tracé des différentes isothermes : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à différentes températures, le coefficient de corrélation le plus adapté pour notre cas est celle du modèle d'isotherme de Freundlich où le coefficient de corrélation des courbes est très proche de l'unité par rapport aux autres. La variation de $\text{Log}\theta$ en fonction de $\text{Log} C$ est linéaire, ce qui indique que l'adsorption de l'extrait butanolique de la plante *Bupleurum montanum* sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme de Freundlich.

A partir de l'isotherme de Freundlich, nous pouvons déduire facilement la constante d'adsorption présentée dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 3. Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures

Extrait	Modèle d'isotherme	Freundlich			
		Température(°C)	Pente	Intersection	$K_{ads}(l/mg)$
n-Butanol		10	0,34707	-1,10322	0,0788460
		30	0,37377	-1,22595	0,0594360
		40	0,38356	-1,29992	0,0501279
		50	0,40201	-1,41818	0,0381786

III. 3. 2. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption

Selon l'isotherme de Freundlich, Θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante :

$$\text{Log } \theta = \text{Log } K_{ads} + \alpha \text{Log } C \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption, est reliée à l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) par la relation suivante [6] :

$$\Delta G_{ads} = -RT(\ln K_{ads} C_s) \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

R : est la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : est la température en Kelvin.

C_s : est la concentration de l'eau dans en $\text{mg. L}^{-1} = 10^6$

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) peut être calculée en utilisant l'équation de **Van 't Hoff** [7]

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT^2} \dots\dots\dots (III.7)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + A \dots\dots\dots (III.8)$$

A : constante d'intégration.

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{R}$ (Figure. III. 7).

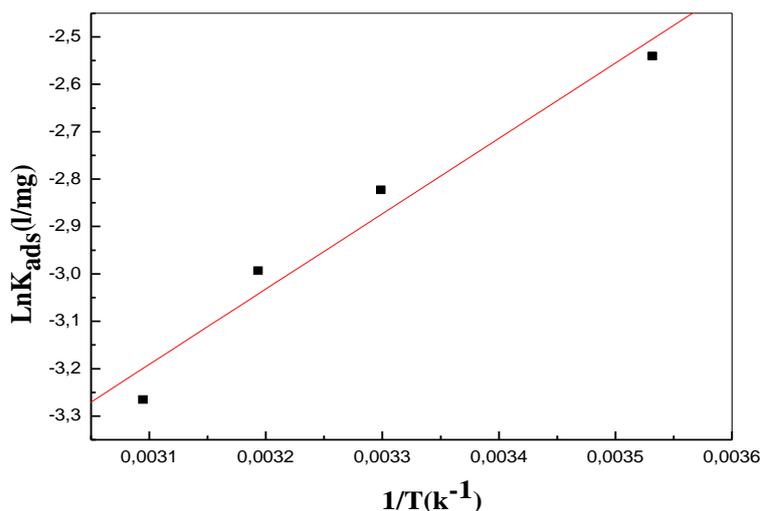


Figure. III. 4. La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$)

Nous pouvons donc calculer la valeur de ΔH_{ads}° de la pente et les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° à partir de la relation de **Gibbs-Helmholtz** [7] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \dots\dots\dots (III.9)$$

Alors :

$$\Delta S_{ads}^\circ = \frac{\Delta H_{ads}^\circ - \Delta G_{ads}^\circ}{T} \dots\dots\dots (III.10)$$

Les données thermodynamiques obtenues pour l'extrait n-butanol de la plante *Bupleurum montanum* sont reportées dans le tableau. III. 4.

Tableau. III. 4. Paramètres thermodynamiques de l'acier A283 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait n-butanol de la plante *Bupleurum montanum*.

Paramètres thermodynamiques			
n-Butanol			
T(K)	ΔG_{ads}° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
10	-26,54	-13,21	47,077521
30	-27,70		47,79812
40	-28,17		47,7726
50	-28,34		46,8203

D'après les résultats obtenus dans le tableau III. 4, on peut conclure que :

Les signes négatifs de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité des processus d'adsorption, et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [8,9]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé ce qui indique le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de -40 kJ mol⁻¹ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [10]. Dans notre étude, les valeurs de ΔG_{ads}° calculées varient entre -26,54 et -28,34 KJ/mol. Ce qui suggère que l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique à différentes températures.

En plus, la valeur (ΔH_{ads}°) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) peut être attribué à la chimisorption, tandis qu'un processus d'adsorption exothermique ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer à la physisorption et/ou la chimisorption [6,11]. Dans notre cas, La valeur de l'enthalpie calculée à partir de l'équation de Van 't Hoff est de l'ordre de -13,21 kJ/mol, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier confirmant la physisorption [12]. Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température [13]. Nous remarquons que ΔS_{ads}° en présence de l'extrait n-butanol de la plante *Bupleurum montanum* est positive. Cela signifie qu'il y a une augmentation de désordre qui accompagne l'adsorption des molécules d'inhibiteur, venant de la solution, sur la surface du métal [14].

III. 3. 3. Détermination des énergies d'activation

Dans cette étude, la dépendance de type Arrhenius, observée entre la vitesse de corrosion et la température est exprimée par l'équation suivante [15] :

$$V_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots (III.11)$$

$$\ln V_{\text{corr}} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots (III.12)$$

V_{corr} : la vitesse de corrosion.

A : la constante d'Arrhenius.

E_a : l'énergie d'activation.

R : la constante des gaz parfaits.

T : la température absolue.

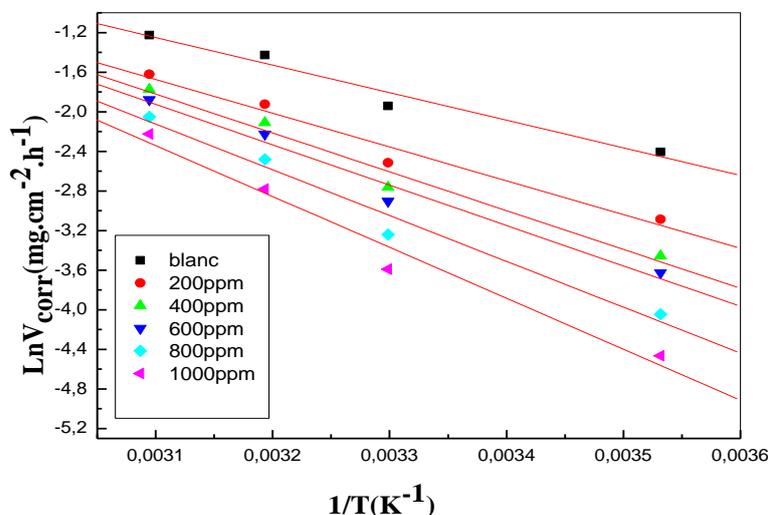


Figure. III. 5. La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est représentée sur la figure III. 5. Les valeurs de l'énergie d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius, et regroupées dans le tableau III. 5.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence de l'inhibiteur (E_a^{inh}) ou en son absence (E_a°) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'extrait avec la température. En 1965, Radovici [16] propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a^\circ$ adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a^\circ$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
3. les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a^\circ$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Dans cette étude, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est de l'ordre de **42,76 KJ/mol** qui est supérieur à celle, en son absence **23,16 KJ/mol** et le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé est plus grande par rapport à sa vitesse de formation.

Putilova et *al.* Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température, ce qui confirme la physisorption dans notre cas [17].

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente et cette augmentation de température induit des changements sur l'action des inhibiteurs. On peut conclure que la variation de température a un effet accélérateur de la corrosion et modifie les interaction surface-inhibiteur.

Nous pouvons déterminer l'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation ΔS_a° en utilisant la formule alternative de l'équation d'Arrhenius suivante [18, 19, 20] :

$$V_{corr} = \frac{RT}{N_a h} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots(\text{III.13})$$

h : la constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J/K.

N_a : le nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ atome/mole.

ΔH_a° : l'enthalpie d'activation.

ΔS_a° : l'entropie d'activation.

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left(\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right) - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \dots \dots \dots (III.14)$$

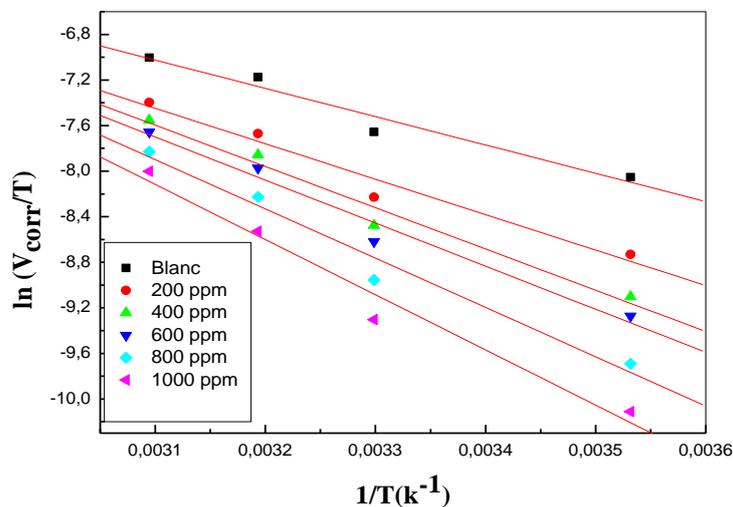


Figure. III. 6. La variation de $\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.

La figure. III. 6. Représente la variation de $\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température. La droite obtenue a une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)$.

Les valeurs calculées des enthalpies et des entropies sont données dans le tableau III. 5.

Tableau. III. 5. Paramètres d'activation de l'acier A283 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBBM.

Concentration (ppm)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a° (KJ/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)
Blanc	23,16	20,65	190,95
200	28,37	25,86	203,59
400	32,62	30,11	215,53
600	33,92	31,41	218,68
800	38,47	35,96	231,14
1000	42,76	40,25	242,64

Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du métal [21]. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal. Les valeurs positives de l'entropie augmentent avec la concentration de l'extrait, ce comportement peut être expliqué par le remplacement des molécules d'eau par celle de l'extrait [22], provoquant une augmentation de désordre.

III. 4. Etude électrochimique

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

III. 4. 1. Technique potentiostatique

Les mesures électrochimiques sont réalisées au moyen d'une chaîne qui comprend :

- ❖ Une cellule électrochimique classique en verre. Elle est constituée d'une double paroi à circulation d'eau permettant une régulation thermostatique.
- ❖ Un couvercle à cinq orifices facilite l'introduction des trois électrodes par contre les deux autres étant prévus pour l'entrée et la sortie de gaz de barbotage.
- ❖ Potentiostat de type PZG301 (Voltalab) compact, qui peut être utilisé en autonome (touches de fonctions en façade) ou bien piloté par le logiciel VoltaMaster4.
- ❖ Un ordinateur qui pilote l'ensemble et effectue l'acquisition et le traitement des données.

III. 4. 2. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

L'électrode de travail est un cube d'acier A283 raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air libre pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une surface de 0.22cm^2 .

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aérée de l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (800, 1500, 2000) suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée à air libre.

III. 4. 3. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage.

Les trois électrodes (travail, référence et l'auxiliaire) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées au potentiostat type PZG301 (Voltalab), qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni de logiciel voltmaster 4, permettant de déterminer plusieurs paramètres de corrosion (vitesse, résistance... etc.) (Figure III.7).



Figure. III. 7. Dispositif des mesures électrochimiques.

III. 4. 4. Evolution du potentiel à circuit ouvert (OCP).

Avant de faire les mesures électrochimiques, il est recommandé d'immerger l'échantillon dans la solution électrolytique sans et avec l'ajout l'EBBM, pendant une durée de 60 min. Durant cette période, les valeurs du potentiel sont mesurées à chaque instant et la courbe traduisant l'évolution du potentiel à circuit ouvert sera tracée. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable qui servira comme donnée essentiel pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.

III. 4. 5. Les courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de ± 250 mV au par rapport au potentiel en circuit ouvert avec une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV.s^{-1} . Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 60 minutes. Les courbes de polarisation permettent de déterminer d'une façon précise des paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (i_{CORR}), la résistance de polarisation (R_P), le potentiel de corrosion (E_{CORR}). D'autres part l'examen attentif de ces courbes divulguent le type de l'inhibiteur selon son mode d'action (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

La figure III. 8. représente le tracé des courbes de polarisation de l'acier A283 dans un milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'EBBM à 10°C .

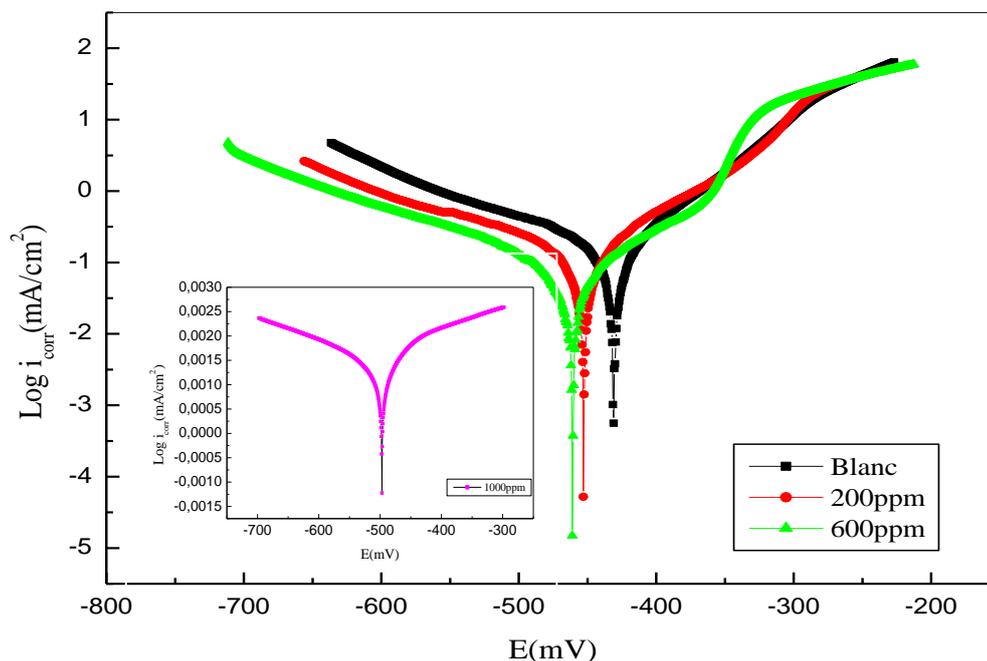


Figure III. 8. Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier A283 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du l'EBBM.

Une première analyse de ces courbes montre, que les branches anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur induisant la diminution du courant partiel anodique et cathodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction d'oxydation :



On admet généralement que la réaction de réduction du proton nécessite deux étapes successives [23].



La seconde étape pourrait être :

- Soit purement chimique : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{H}_2$ (Réaction de Tafel)
- Soit électrochimique : $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (Réaction d'Heyrovski).

Le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI%) sont donnés par les équations (15 et 16) [24] :

$$\Theta = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \dots\dots\dots \text{(III.15)}$$

$$\text{EI}\% = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} * 100 \dots\dots\dots \text{(III.16)}$$

Où i_{corr}° et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), des pentes de Tafel cathodique et anodique (β_a et β_c), le taux de recouvrement (θ) et de l'efficacité d'inhibition **EI** (%) pour différentes concentrations de l'EBBM en milieu HCl 1M sont reportés dans le tableau III.6.

Tableau. III. 6. Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM à 10°C.

Concentration (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	$-\beta_c$ (mV)	β_a (mV)	Θ	EI%
0	430.9	0.1227	137.3	69.3	-	-
200	452.7	0.0640	132.9	68	0.4784	47.84
600	460.6	0.0378	126	54.2	0.6919	69.19
1000	497.1	0.0141	145.6	119.5	0.8850	88.50

L'analyse du tableau III. 6 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

- ❖ Les représentations $\log i = f(E)$ constituées deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface d'acier et une partie anodique qui représente l'oxydation de ce dernier.
- ❖ L'action d'inhibiteur se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques. Ce résultat montre que l'addition de l'EBBM réduit la dissolution anodique du fer et retarde le dégagement de H₂.
- ❖ L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de l'EBBM et atteint une valeur maximale de l'ordre de **88.50%** à **1000ppm**, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant jusqu'à atteindre la valeur minimale **0.0141** (mA/cm²) qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [25], en formant une couche protectrice.
- ❖ Les valeurs de β_c et β_a ne varient pas d'une manière régulière avec l'ajout de l'EBBM, cela suggère le mode d'action mixte de cet extrait sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [26].
- ❖ De manière générale, si la différence entre les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} en présence et en absence de l'inhibiteur est supérieure à **85 mV/ECS**, l'inhibiteur peut être

considéré comme un type cathodique ou anodique, par contre si cette différence est inférieure à **85 mV/ECS** l'inhibiteur est de type mixte [27,28,29]. Le déplacement maximal dans la présente étude est de l'ordre de **66.2 mV**, ce qui confirme que l'inhibiteur est de type mixte.

- ❖ Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode de la perte de poids ce qui montre la fiabilité des résultats obtenus.

III. 4. 6. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)

Dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion, les tracés des diagrammes d'impédance ont été réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} à différentes concentrations de l'EBBM. L'examen de ces courbes permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'extrait inhibiteur, en présentons la capacité de double couche électrique (C_{dc}) et la résistance de transfert de charges (R_{tc}).

La réalisation de ces diagrammes a été effectuée avec une amplitude de signal 10mV. Dont le domaine de fréquence exploré varie de 10mHZ à 100KHZ et une température 10°C.

Les courbes des impédances de l'acier au carbone immergé dans les solutions acides chlorhydrique 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBBM sont représentés dans le plan de Nyquist et montré dans la figure. III.9.

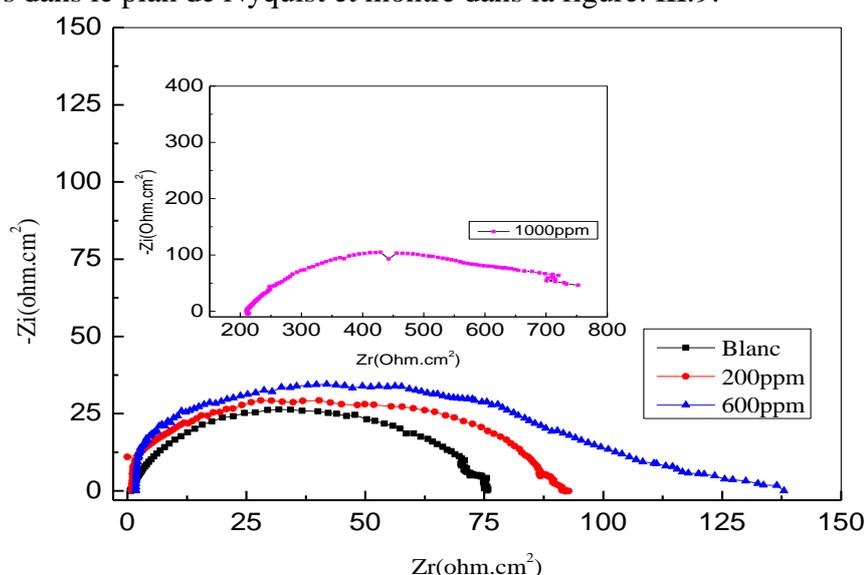


Figure III. 9. Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A283 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de l'EBBM.

Les paramètres d'impédance pour différentes concentrations sans et avec l'ajout de différentes concentration l'EBBM sont mentionnés dans le tableau III.7.

Tableau. III. 7 Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
0	74.03	339.6	–
200	91.01	311.2	18.65
600	133.4	267.2	44.50
1000	500.4	200.9	85.20

D'après les données présentées par le tableau III. 7 et la figure III.9, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- ❖ L'examen de la figure III. 9, montre que les diagrammes représentés dans le plan de Nyquist comportent une seule boucle capacitive ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges. La forme de la boucle plus au moins aplatie : ceci peut être attribué à la grossièreté et à l'hétérogénéité de la surface d'acier. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [30].
- ❖ La taille des boucles augmente graduellement avec l'introduction progressive d'inhibiteur dans la solution agressive. Cette augmentation de la concentration entraîne une diminution de la capacité de la double couche C_{dc} accompagnée par une augmentation de la résistance de transfert de charge. Ce phénomène peut être attribué à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier A283 formant une couche protectrice diminuant par conséquent le transfert de charge de la surface métallique vers la solution [31].
- ❖ L'addition de l'EBBM augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge et atteint une valeur maximale de l'ordre de **500.4 ($\Omega.cm^2$)** à une concentration de **1000ppm**.

- ❖ La valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant le maintien au potentiel de corrosion [32].
- ❖ La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte plus l'inhibiteur s'adsorbe à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [33].

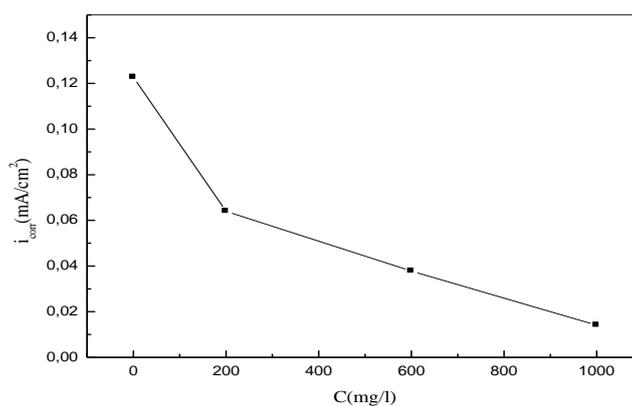


Figure. III. 10. Évaluation de la densité du courant de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.

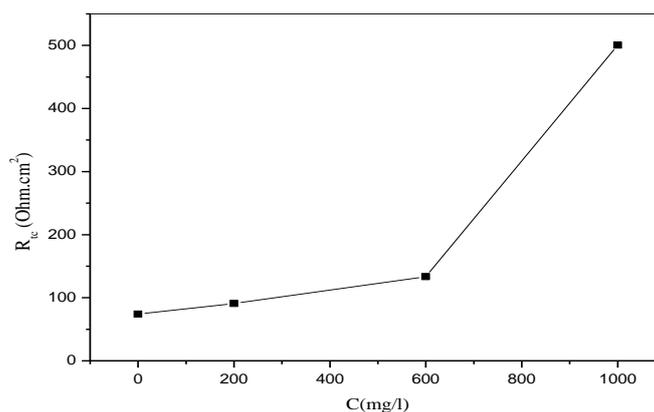


Figure. III. 11. Évaluation de la résistance de transfert de charge de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.

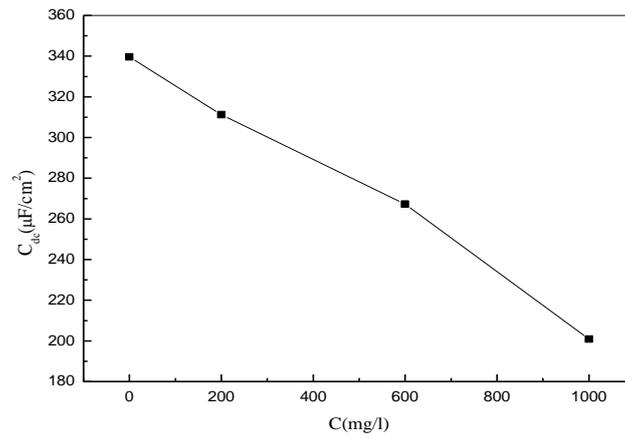


Figure. III. 12 : Évaluation de la capacité de double couche de l'acier A283 sans et avec l'ajout de l'EBBM.

Références

- [1] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Science* (62) , 163–175, 2012.
- [2] S. A. Ali, A. M. El Shareef, R. F. Al-Ghandi, M. T. Saeed, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, *Corrosion science* 47 (11), 2659-2678, 2005.
- [3] N. Soltani, M. Khayatkashani, *Gundelia tournefortii* as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *International Journal of Electrochemical Science* 10 (1), 46-62, 2015.
- [4] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, Adsorbability of thiourea on iron cathodes", *Materials and corrosion* 24 (8), 702-707, 1973.
- [5] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* 52 (3), 933-942, 2010.
- [6] S.A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon, A. P. Udoh, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian journal of chemistry*, Arabian journal of chemistry 9, 209-224, 2016.
- [7] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, P. Prakash ,Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion, *Arabian Journal of Chemistry* 10, 2343-2354, 2017.
- [8] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl) -1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Science* 47 (12), 2915-2931, 2005.
- [9] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution, *Corrosion Science* 18 (11), 953-960, 1978.
- [10] G. Hodaifa, J. M. Ochando-Pulido, S. Ben Driss Alami, S. Rodriguez-Vives, A. Martinez-Ferez, Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones, *Industrial Crops And Products* 49, 526-534, 2013.
- [11] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* 106 (2-3), 260-267, 2007.

- [12] O. Olivares, N. V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos-Serrano, E. Arce J. M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, *Applied Surface Science* 252(8), 2894-2909, 2006.
- [13] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant, *Corrosion Science* 53 (2), 687-695, 2011.
- [14] H. L. Wang, H. B. Fan, J. S. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, *Materials Chemistry and Physics* 77 (3), 655-661, 2003.
- [15] W. Huang, J. Zhao, Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 278 (1-3), 246-251, 2006.
- [16] P. Bommersbach, Thèse de doctorat, Évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, INSA Lyon, 2005.
- [17] L. N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, New-York : Pergamon Press, 196, 1960.
- [18] E. E. F. El-Sherbini, S. M. Abdel Wahaab, M. Deyab, Ethoxylated fatty acids as inhibitors for the corrosion of zinc in acid media, *Materials Chemistry and Physics*, 89 (2-3), 183-191, 2005.
- [19] M. Bouklah, B. Hammouti, Thermodynamic characterisation of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by *Artemisia, Portugaliae* *Electrochimica Acta* 24 (4), 457-468, 2006.
- [20] M. Abdallah, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, *Corrosion Science* 46 (8), 1981-1996, 2004.
- [21] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics* 131 (3), 621-633, 2012.
- [22] Sh. Pournazari, M. H. Moayed, M. Rahimizadeh, In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl_3 catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid, *Corrosion Science* 71, 20-31, 2013.

- [23] A. Benyaich, M. Roche, J. Pagetti, M. Troquet, Inhibition de la corrosion du fer Armco par le bromure de triphénylbenzyl phosphonium en milieu acide phosphorique, *Matériaux et Techniques* 76 (11-12), 35-38, 1988.
- [24] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3, 5-bis (2-thienylmethyl)-4-amino-1, 2, 4-triazole, *Corrosion Science* 75, 123-133, 2013.
- [25] D. Noureddine, M. Hadji, M. Benahmed, Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC), IC-WNDT-MI'14. 2014.
- [26] M. Bobina, A. Kellenberger, J-P. Millet, C. Muntean, N. Vaszilcsin, Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor', *Corrosion Science* 69, 389-395, 2013.
- [27] D. Jayaperumal, Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* 119 (3), 478-484, 2010.
- [28] M. A. Hegazy, I. Aiad, Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl) imino) methyl) pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31, 91-99, 2015.
- [29] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, Fouad, New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies, *Corrosion Science* 90, 572-584, 2015.
- [30] M. S. Moses, A. U. Saviour, Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (3), 1812-1826, 2015.
- [31] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Materials chemistry and Physics* 122 (1), 114-122, 2010.
- [32] M. Duprat, Thèse de doctorat, Apprendre des mécanismes de la corrosion d'un acier au carbone en solution de chlorure de sodium a 3 % et de son inhibition au moyen de molécules organiques; intérêt compare de l'utilisation des méthodes électrochimiques stationnaire et transitoires, L'institut National Polytechnique, Toulouse, 1981.

- [33] K. Benchekroun, F. Dalard, J. J. Rameau, A. El Ghazali, Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance, *New Journal of Chemistry* 26 (7), 946-952, 2002.



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier A283 dans l'acide chlorhydrique 1M par l'EBBM, ce dernier est un bon inhibiteur de corrosion. Cette étude a été réalisée par la méthode de perte de masse ainsi que les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique).

Sur la base des résultats cités ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées:

- ❖ La vitesse de la corrosion diminue en fonction de la concentration de l'EBBM.
- ❖ L'efficacité inhibitrice de cet extrait augmente avec l'accroissement de la concentration et atteint une valeur maximale à 1000ppm et diminue avec l'augmentation de la température. Cette augmentation de l'efficacité d'inhibition a été expliquée par l'adsorption des molécules de cet extrait sur la surface de l'acier en formant une couche protectrice, ce qui empêche la dissolution de l'acier.
- ❖ La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température, est expliqué par la destruction de la couche protectrice, conduisant à augmenter la vitesse de dissolution de l'acier. Ce comportement illustre la physisorption des molécules inhibitrices.
- ❖ L'étude thermodynamique montre que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.
- ❖ La valeur de l'énergie libre (ΔG_{ads}°) est au voisinage de 20 kJ/mole confirme que l'adsorption est de type physique et peut être expliqué par l'adsorption de l'extrait à la surface de l'acier par des liaisons faibles, ainsi que la physisorption des molécules de l'extrait est confirmée par les paramètres thermodynamiques suivantes : l'énergie d'activation (E_a), les valeurs positives de l'enthalpie d'activation ΔH_a° qui indique l'endothermique du processus de dissolution de l'acier et les valeurs élevées et positive de l'entropie d'activation ΔS_a° qui montrant l'augmentation de désordre lors de la transformation des réactifs en complexes.
- ❖ Les courbes de polarisation montrent le caractère mixte de l'inhibiteur
- ❖ Les diagrammes d'impédance électrochimiques généralement ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations d'inhibiteur, ces diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, en effet, sa taille augmente avec l'augmentation de la concentration ce qui explique l'augmentation de la résistance de transfert de charge

En fin nous souhaiterons que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs biodégradables, ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétisés sont toxiques et très coûteux.

Perspectives

Ce modeste travail n'est qu'une brèche ouverte dans le sens de répondre et d'intégrer l'utilisation des inhibiteurs à base de produits vert dans l'industrie pour préserver l'environnement et les installations industrielles.

Il peut être complété par :

- Tester les autres extraits restant de cette plante et d'autres plantes pour avoir une meilleure efficacité.

En étudiant ce type d'acier dans une solution de différentes concentrations d'acide en tenant compte de :

- L'influence de la température par les méthodes électrochimiques.
- La durée d'immersion.
- Les différents types d'inhibiteurs (à base de plante).