



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur

Et de la recherche scientifique

Université Larbi Tébessi – Tébessa



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

Département : Sciences de La Matière

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de MASTER

Domaine : Sciences de La Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des Produits Naturels

***Etude d'inhibiteurs de corrosion issus de la plante
Teucrium poluim L. poussant spontanément dans la
région de Tébessa***

Thème :

Présentés Par :
AYAD DJIHAD

Devant le jury :

HANINI KARIMA	M.C.A	Université de Tébessa	Présidente
TEBBOUB OMAR	M.C.B	Université de Tébessa	Examineur
HOUAM CHAHRAZED	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteuse

Année Universitaire : 2021/2022



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de ... *Science de la Matière*

Filière : ... *Chimie*

Année universitaire 2021/2022



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat (A joindre obligatoirement avec le mémoire)

Je, soussigné(e)

Nom et prénom : *Ayad Djihad*

Régulièrement inscrit (e) : *Master*

N de carte d'étudiant : *1515340201841*

Année universitaire : *2021/2022*

Domaine : *Science de la Matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie des produits Naturels;*

Intitulé : *Etude d'inhibiteur de corrosion issus de la plante Teucrium polium. L. Poussant spontanément dans la région Tébessa*

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 copié 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 de plagiat sont :

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

Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département Science de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des produits Naturels

Année universitaire : 2021/2022



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidat : Affad Djihad

Intitulé du Sujet : Etude d'inhibiteur de corrosion issus de la plante
Teucrium polium. L. Pouvant spontanément dans la
région de Tébessa ;

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom :

Grade :

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi – Tébessa-

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

- Refaire le tableau de la composition et de l'impédance
- Refaire le calcul de K_d d'adsorption
- Refaire le schéma d'extraction
- éliminer les valeurs de la composition

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

la correction est faite

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le :

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes très chers parents Kamal et Soumaya, pour votre amour, votre patience et générosité, je vous dédie ce travail en témoignage de ma grande reconnaissance et de mon éternel amour.

Que dieu vous donne longue vie.

À mes petites sœurs Racha et Rana

À mes cousines Chaïma et Rima

À mes chères amies Amira, Marwa

À tous mes amis que j'ai vécus avec eux des beaux moments au cours de mon cursus à l'université ;

Pour votre soutien moral et encouragements vous m'avez appris la patience et la concentration sur mon travail. Je vous souhaite un avenir plein d'amour, de bonheur et de succès. Je vous aime beaucoup.

Remerciements

*Mes remerciements vont tout premièrement à *ALLAH*, tout puissant pour la santé, la volonté et la patience qu'il m'a donné Durant toutes ces années d'études.*

Ce travail a été effectué au laboratoire de pédagogie du département de science de la matière de l'université de Tébessa.

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur, Madame **HAOUAM CHAHRAZED** pour sa gentillesse, pour l'aide précieuse qu'il nous a apporté, pour ses remarques et ses conseils avisés, qui nous ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie très sincèrement Docteur **HANINI KARIMA** pour leur aide, ses remarques, ses conseils et sa grande gentillesse .et aussi d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*J'adresse également mes remerciements à Monsieur **TEBBOUB OMAR** d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Je remercie aussi docteurs **HATAM et HABIBA** pour leurs conseils.*

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.

Et finalement un grand merci à tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près pour accomplir ce travail.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو اختبار مستخلص الألكالويد لنبته *Teucrium polium. L* في محلول حمض (1N HCL) كمثبط لتاكل الصلب الكربوني API 5L X-60 باستعمال التقنيات التالية : فقدان الوزن ,الاستقطاب والمطيافية للممانعة الكهروكيميائية، حيث اثبتت الدراسة بان زيادة تركيز مستخلص الالكالويد للنبته في درجة حرارة منخفضة تؤدي الى زيادة كفاءة تثبيط الصلب الكربوني حيث وصلت الكفاءة الى 72% في تركيز 250 ppm الذي يعتبر التركيز الحدي , حيث تكون فيه الكفاءة المثبته في قيمة قصوى كما بينت بيانات الاستقطاب ان المستخلص له سلوك مثبط من النوع المختلط، كما بين لنا تمثيل نيكويست ان زيادة التركيز تؤدي الى زيادة المقاومة ونقصان في سعة المكثفة، وقد اثبتنا أيضا ان الامتزاز المثبط لسطح هذا المعدن يوافق نموذج فرنديش، وان الامتزاز من هذا النوع هو امتزاز فيزيائي.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الصلب الكربوني، مستخلص النبتة، الإمتزاز .

Résumé

L'objectif de notre travail, est basé sur l'utilisation de l'extrait alcaloïdique de la plante *Teucrium poluim* L. comme inhibiteur de corrosion, pour les aciers au carbone de type **API 5L.X60** dans une solution acide (**HCl 1N**).

En utilisant les techniques suivantes: La perte de poids, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique, L'étude a montré que l'augmentation de la concentration de l'extrait d'alcaloïdes à base de température conduit à une augmentation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, Où il est atteint l'efficacité maximale à **72%** dans la concentration **250 ppm**, ce qui est considéré comme la concentration critique ou l'efficacité inhibitrice est à une valeur maximale.

Les courbes de polarisation ont également montré que l'extrait présente un comportement d'un inhibiteur de type **mixte**, comme il nous a montré la représentation de Nyquist que l'augmentation de concentration mener à une augmentation de résistance de transfert de charge et diminution de capacité intensive. L'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est trouvée spontanée et suit à l'isotherme de **Freundlich**, et enfin les résultats sont montrés que l'adsorption de ce type est une **adsorption physique**.

Mots-clés : L'inhibition de la corrosion, l'acier au carbone, l'extrait de plante, l'adsorption.

Abstract

The objective of our work is based on the use of alkaloidal extract from the teucruim plant *Teucruim poluim. L* as corrosion inhibitor, for carbon steels of the **5L X60 API** type in an acid solution (**HCL 1N**).

Using the following techniques: Weightloss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, the study showed that the increase in the concentration of the alkaloid extract at low temperature leads to an increase in the efficiency of the corrosion inhibition of carbon steel, where it reached maximal efficiency at **72%** in concentration **250 ppm**, which is considered the marginal concentration where the inhibitory efficiency is at a maximum value.

The polarization curves also showed that the extract shows a behavior of a **mixed** type inhibitor, as he showed us the representation of Nyquist as the concentration increase lead to an increase in load transfer resistance and decreased intensive capacity. The adsorption of this extract on the surface of the steel is found to be spontaneous and follows the **Freundlich** isotherm, and finally the results have shown that the adsorption of this type is a **physical adsorption**.

Keywords: Inhibition of corrosion, carbon steel, plant extract, adsorption.

Table des matières

Introduction générale	I
Références bibliographiques	III

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1. Introduction	1
I.2. Définition de la corrosion	1
I.3. Corrosion de l'acier	1
I.4. Importance économique de la corrosion	2
I. 5. Principales formes de corrosion	3
I. 5. 1. Corrosion uniforme (généralisée)	3
I. 5. 2. Corrosion localisé	3
I. 5. 2.1. Corrosion par piquêre	4
I. 5. 2. 2. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)	5
I. 5. 2. 3. La corrosion sous contrainte	5
I. 5. 2. 4. La corrosion caverneuse	5
I. 5. 2.5. La corrosion sélective	6
I. 6. Les facteurs de la corrosion	6
I. 6. 1. Effet de la température	7
I. 6. 2. Effet de l'acidité	7
I. 6. 3. Régime hydrodynamique	8
I. 6.4. Etat de surface	8
I. 6. 5. La salinité	8
I.7. Les type de corrosion	8
I. 7. 1. Corrosion chimique	8
I.7.2. Corrosion biologique (bactérienne)	9
I. 7. 3. Corrosion électrochimique	9
I. 8. Corrosion des aciers en milieu acide	10

I. 9. Méthode de protection contre la corrosion.....	11
I. 9. 1. Applications de revêtements.....	11
I. 9. 2. Emploi d’alliage passivable.....	11
I. 9. 3. Protection par inhibiteur.....	11
Références bibliographiques.....	12

CHAPITRE II : Lutte contre la corrosion par l’utilisation des inhibiteurs

II.1. Introduction.....	15
II. 2. Définition.....	15
II. 3. Propriété des inhibiteurs.....	15
II. 4. Utilisation industrielles courantes.....	16
II. 5. Les classes d'inhibiteurs.....	16
II. 5. 1. Nature des molécules de l’inhibiteur.....	16
II. 5. 1.1. Inhibiteurs organiques.....	16
II. 5. 1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	17
II. 5. 2. Classification par réaction partielle (anodique, cathodique, mixte) :.....	17
II. 5. 2.1. Les inhibiteurs anodiques.....	17
II. 5. 2.2. Les inhibiteurs Cathodique.....	18
II. 5. 2. 3. Les inhibiteurs Mixte.....	18
II.6. Adsorption des inhibiteurs sur les solides.....	18
II.6.1. Définition d’adsorption.....	18
II.6.2. Les typed’adsorption.....	18
II.6.2.1. Adsorption physique (physisorption).....	18
II.6.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....	19
II.7. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	19
II.8. Les inhibiteurs à base des substances naturelles.....	20
II.9. Les Alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion.....	20
Références bibliographiques.....	21

CHAPITRE III : Techniques et procédures expérimentales

III. 1. Introduction.....	24
III.2. Gravimétrie	24
III.3. Méthodes électrochimiques	25
III.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	25
III.3.2. Courbes de polarisation	26
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	27
III. 4. Isothermes d'adsorption.....	29
III. 4. 1. Isotherme de Langmuir	29
III. 4. 2. Isotherme de Temkin	29
III. 4. 3. Isotherme de Freundlich	30
III.5. Rappel botanique de la plante <i>Teucrium polium</i> . L.....	30
III.5.1. Description.....	30
III.5.2.Nom du la plante.....	31
III.5.3. Habitat et repartition géographique.....	32
III.5.4. La récolte de la plante	33
III.5. 4. Utilisations en médecine traditionnelle.....	33
III.5. 5. Extraction des alcaloïdes totaux	34
III.5. 6. Détermination des rendements d'extraction :	37
III. 5. 7. Mise en évidence des alcaloïdes:	Error! Bookmark not defined.
III.6. Procédures expérimentales	37
III. 6. 1. Matériau	37
III. 6. 1. 1. Échantillon	37
III. 6. 1. 2. Préparation des échantillons	37
III. 6. 1. 3. Solution corrosive	38
III. 6. 1. 4. Préparation des solutions inhibitrices	38
III.7. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion	39

III.8. Paramètre des essais gravimétrique et électrochimiques.....	40
III.8.1. Essais gravimétriques	40
III.8.2. Mesures électrochimiques.....	41
III.8.3. Montage expérimental	41
III.8.3.1. Une cellule d'étude constituée d'une :.....	42
III.8.3.2. Un potentiostat-galvanostat PGZ301.....	42
Références bibliographiques.....	44

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Etude gravimétrique	50
IV.2. Isotherme d'adsorption.....	50
IV.2.1. Mécanisme d'adsorption de l'EATP	53
IV.2.2. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L-X60 dans la solution HCl 1N	56
IV.3. Étude électrochimique	59
IV.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	59
IV.3.2. Les courbes de polarisations.....	60
IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	62
IV.4. Circuit électrique équivalent.....	65
IV.5. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes	67
Références bibliographiques.....	68
Conclusion générale :.....	71
Perspectives :	72

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau- I.1	Les principaux facteurs de la corrosion.	7
Tableau-III.1	Place dans la systématique de la plante de <i>Teucrium polium L.</i>	32
Tableau-III.2	Rendement de l'extraction.	37
Tableau- III.3	Résultat de recherche des alcaloïdes chez « <i>Teucrium polium. L</i> »	37
Tableau-. III.4	Composition chimique de l'acier API 5 L-X60 en % massique.	38
Tableau IV.1	Influence de la concentration de l'extrait sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20, 30,40 et 50) °C.	48
Tableau -IV.2	Coefficient de corrélation pour des différentes isothermes à différentes température (20 °C à 50 °C).	51
Tableau-IV.3	Paramètre thermodynamique (ΔG°_{ads}) relatifs à l'adsorption de l'EATP sur la surface de l'acier API 5 L-X60 à différentes températures.	54
Tableau -IV.4	Paramètre thermodynamique relatifs à l'adsorption d'EATP sur la surface de l'acier API 5 L-X60 dans la solution de HCl 1N .	56
Tableau -IV.5	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution acide en absence et en présence de l'EATP à différentes températures.	58
Tableau-IV.6	Paramètre électrochimique, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration d'EATP à la température 20 C° .	62
Tableau-IV.7	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration d'EATP à la température 20°C .	63

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
Figure- I .1	Corrosion uniforme	3
Figure- I .2	Exemple de corrosion localisé	4
Figure- I .3	Exemple de corrosion par piqure	4
Figure- I .4	Exemple de corrosion galvanique.	5
Figure- I .5	Exemple de corrosion sous contrainte	5
Figure- I .6	Exemple de corrosion carvaneuse	6
Figure- I .7	Exemple de corrosion sélective.	6
Figure- I .8	Cuivre et acier noir dans une installation	9
Figure- I .9	Exemple de la corrosion bactérienne	9
Figure- I .9	Corrosion électrochimique	10
Figure II.1	Représentation du processus d'inhibition anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	17
Figure II.2	Représentation du processus d'inhibition cathodique6(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	18
Figure II.3	Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique.	19
FigureIII.1	Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.	25
FigureIII.2	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	27
Figure III.3	Exemple de la trace dans le plan complexe (plan de Nyquist)	28
Figure- III.4	Extraction des alcaloïdes totaux.	36
Figure- III.5	L'optimisation du temp d'immersion.	40
Figure- III.6	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temp.	41
Figure- III.7	Photo du dispositif des essais gravimétriques.	42
Figure- III.8	Photo du dispositif de cellule électrochimique	43
Figure- III.9	Photo du dispositif de mesures électrochimique.	44

Figure-IV.1	Evolution de la vitesse de corrosion on fonction de la concentration de l'EATP dans la solution HCL 1N à différentes températures.	49
Figure-IV.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait dans la solution HCL 1N à différentes températures	49
Figure-IV.3	L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'EATP sur la surface de l'acier API 5 L-X60 dans la solution HCl 1N à différentes températures	52
Figure-IV.4	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température d'EATP.	55
Figure-IV.5	Variation de la vitesse de corrosion ($\ln V_{\text{corrr}}$) en fonction de l'inverse de la température(1/T).	57
Figure-IV.6	Évolution du potentiel d'abandon dans la solution HCl 1N sans et avec l'ajout de l'EATP à 20°C.	60
Figure-IV.7	Courbes de polarisation de l'acier API 5 L-X60 dans la solution á HCl 1N et á différentes concentration de l'EATP à 20°C.	61
Figure-IV.8	Impédance électrochimique de l'acier API 5 L-X60 dans la solution á HCl 1N et á différentes concentration de l'EATP (Représentation dans le plan de Nyquist).	64
Figure-IV.9	CEE de l'acier API 5L-X60 dans une solution HCl 1N sans et avec l'ajout de l'EATP.	65
Figure-IV.10	Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API 5 L-X60 dans la solution HCl 1N. (a) sans l'ajout de l'extrait (b) avec l'ajout l'extrait	66
Figure-IV.11	Comparaison entre EI% déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de l'EATP.	67

Liste des symboles

Symboles	Signification	Unité
C_{dc}	Capacité de la double couche	μF/cm²
C	Concentration	Mg/l
K	Constante d'équilibre de la réaction	L/mg
R	Constante des gaz parfaits	J/K mol
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	V/decade
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	V/decade
I_{corr}	Intensité du courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
EI	Efficacité inhibitrice	%
ΔG_{0ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
K_{ads}	La constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg⁻¹
ΔH^o_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ mol⁻¹
ΔS^o_{ads}	L'entropie standard d'adsorption	J mol⁻¹K⁻¹
E_a	L'énergie d'activation apparente	KJ. Mol
F	Fréquence	Hz
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad. s⁻¹
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarization	Ω.cm²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω.cm²
R_s	Résistance de la solution	Ω
Θ	Taux de recouvrement	/
T	Température	K
T	Temps	Sec
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	Surface de l'électrode	Cm²
A	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	/

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
HCl	Acide chlorhydrique
1N	Une normalité
ECS	Electrode au Calomel Saturé
NACE	National Association of Corrosion Engineers
OCP	Potentiel a Circuit Ouvert
K	Kelvin
Hz	Hertz
SIE	Spectroscopie d'Impédance Électrochimiques
EATP	Extrait d'alcaloïde de la plante Teucruim poluim
DCM / ETOH / NH₄OH	Dichlorométhane/éthanol/ ammoniaque
CEE	Circuit Electrique équivalent
CPE	Elément à Phase Constante
PH	Potentiel d'hydrogène
API	American Petroleum Institute
O, N, S, P	Oxygène, azote, soufre, phosphore
-NH₂	La radicaeamine
-OH	Le radical <i>hydroxyle</i>
-COOH	Le radical <i>carboxyle</i>
API 5L-X60	The American Institute PipingProducts stocks API 5L pipe ingrades B and X42 – X120

Introduction

Générale



Introduction générale :

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel est très large à cause de leurs caractères mécaniques et chimiques. On trouve par exemple des conduites métalliques qui transportent des différents produits chimiques, des colonnes pour opérations unitaires.

Bref toutes les installations industrielles sont construites essentiellement des métaux. Ce pendant avec le temps on observe une détérioration de ces installations à cause de plusieurs facteurs dont la corrosion reste le facteur prédominant. Pour remédier aux problèmes liés à la corrosion, on change le métal utilisé dans le plus part des cas, mais cette méthode s'avère très coûteuse, ce qui nous conduit à chercher d'autres moyens plus efficaces [1].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux

Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour que les produits utilisés soient d'un coût modéré [2].

Les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Ce pendant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide [3].

L'utilisation d'extraits des plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année.

En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables [4].

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs.

L'inhibiteur testé dans notre étude, sont à base des extraits de la plante *Teucruim PoluimL.*

L'objectif de notre travail est d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteur de corrosion à différentes températures.

Le présent travail s'inscrit donc dans l'axe de recherche de nouveaux types d'inhibiteurs de corrosion à base de plantes qui peuvent retarder ou arrêté la corrosion des aciers. Pour cela une plante (*Teucruim poluim. L*) ce qu'on appelle el Jaada en arab ou al Khayata a fait l'objet d'une étude électrochimique. Concrètement nous avons choisi l'extrait d'alcaloïde de cette plante pour protéger l'acier au carbone de type **API 5LX-60**, utilisé pour la fabrication des canalisations de transport des hydrocarbures.

Nous avons structuré la présentation de ce travail en quatre chapitres :

Le premier chapitre a pour objectif de présenter les données bibliographiques indispensables à l'élaboration de notre projet.

Des généralités sur la corrosion, les différentes formes de la corrosion, facteurs influençant la corrosion et les moyens de lutte contre cette dernière.

Le deuxième chapitre expose des définitions des inhibiteurs, leurs classes et particulièrement l'extrait de la plante sujet de notre étude, comme inhibiteur naturel.

Les méthodes et techniques expérimentales à utiliser dans le cadre de cette étude à savoir : la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont présentés dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre dans la quelle sont présentés résultats et discussions : interprétation, commentaires et comparaisons des résultats obtenus.

Enfin, nous clôturons cette étude par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats de ces travaux.

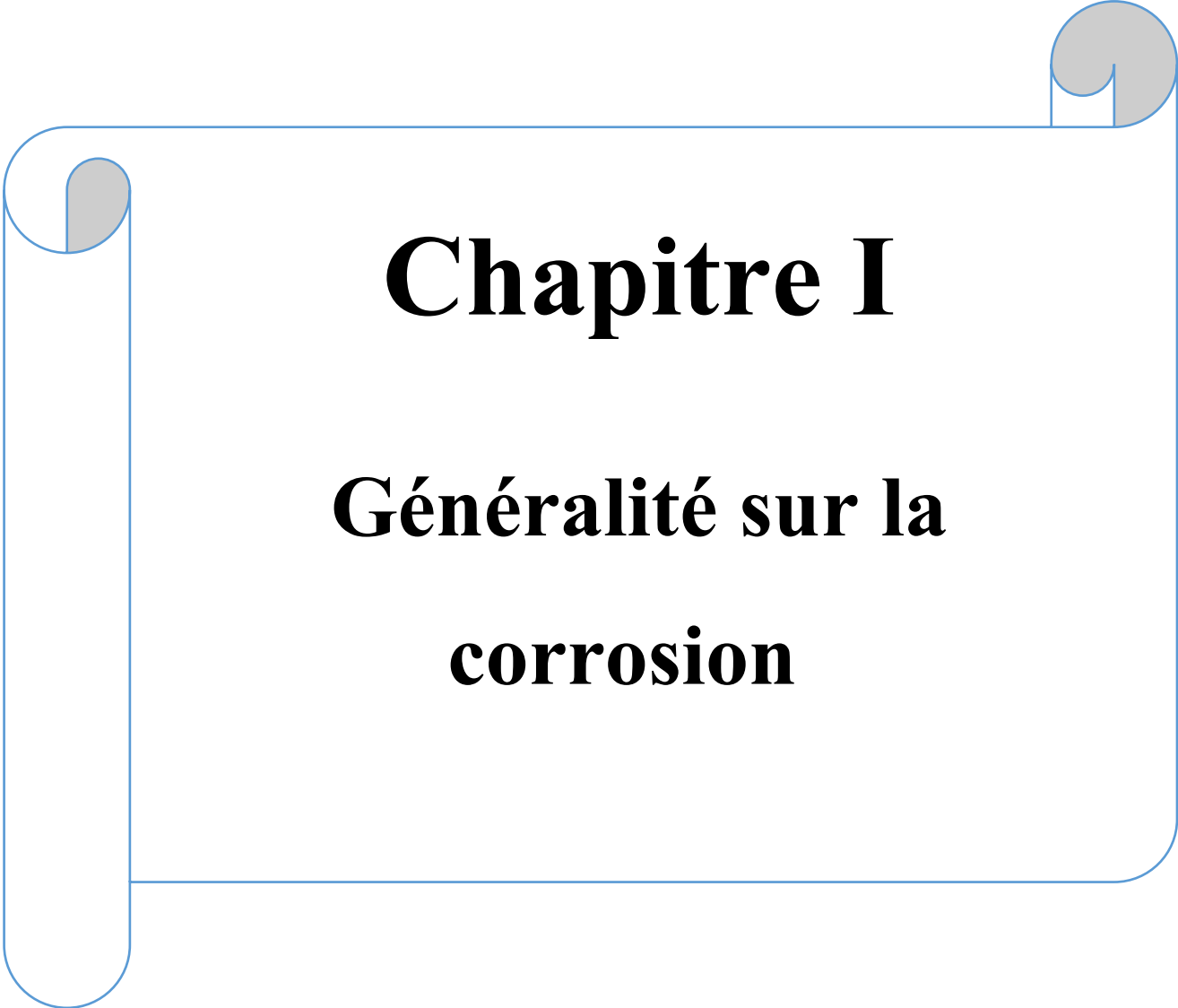
Références bibliographiques

[1] -D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, CRC Press (2007), <https://doi.org/10.5860/choice.45-0897>.

[2] -E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.

[3] -M. Khenadeki Amine, « 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 », Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).

[4] -P. B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 .113, (2008)

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading at the corners, framing the text.

Chapitre I

Généralité sur la corrosion

I.1. Introduction

De nombreuses études ont été et continuent d'être menées dans différentes industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour adopter les meilleurs moyens de protection [1].

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif ayant tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion.

La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle [2].

On pourrait conclure que la corrosion étant la manifestation de l'affinité chimique des métaux pour certains éléments, constitue une branche de la chimie. Malheureusement ce concept purement chimique ne permet pas d'interpréter bien des phénomènes de corrosion qui font intervenir un certain nombre de facteurs présentant un caractère chimique, électrochimique, métallurgique, mécanique, et agissant souvent simultanément [3].

I.2. Définition de la corrosion

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

❖ Selon : ISO8044

La corrosion est une interaction physico – chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui – même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [4].

❖ Selon NACE (national association of corrosion engineers)

La référence mondiale en matière de corrosion, définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles – chimique ou pétrochimique – ou d'extraction pétrolière) [5].

I.3. Corrosion de l'acier

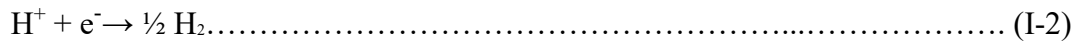
La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier

Se dissout selon la réaction suivante :



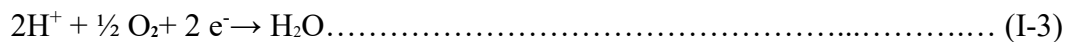
Quand le fer se corrode, la vitesse est généralement contrôlée par la réaction cathodique, qui en principe est beaucoup plus lente (contrôle cathodique).

En solution désaérée, la réaction cathodique est la suivante :

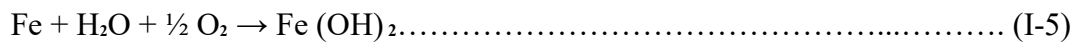
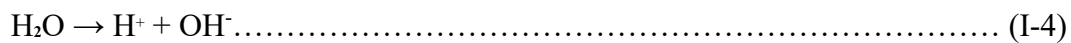


Cette réaction est assez rapide dans les acides mais elle est lente dans les milieux aqueux, neutres ou basiques.

La réaction cathodique peut être accélérée par l'oxygène dissous selon la réaction suivante : (processus appelé dépoliarisation)

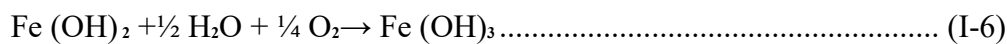


En ajoutant les équations (I-1) et (I-3) qui font intervenir la réaction :



L'hydroxyde ferreux, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ compose la barrière de diffusion à l'interface métal solution à travers la quelle 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 où 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 [6].

I.4. Effet de la corrosion sur l'économie :

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être

Résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production
- Mesures de protection : inspections, entretiens.....etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la Corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés [7].

I. 5. Principales formes de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend quelques nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

I. 5. 1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [8].

Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

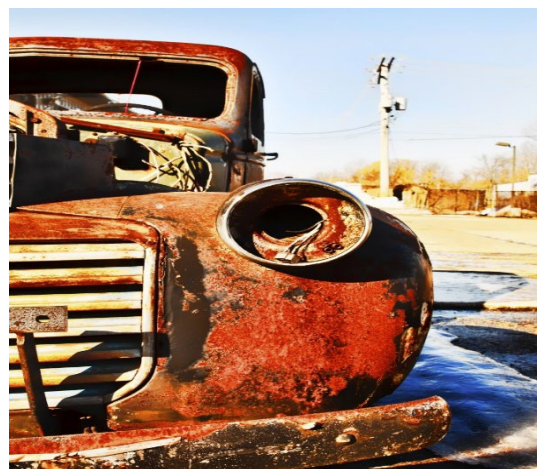


Figure- I.1. Corrosion uniforme (exemple d'un réservoir et d'un véhicule corrodés)

I. 5. 2. Corrosion localisé

Ce phénomène survient au contraire 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 hétéro-phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [9]

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau [9] :



Figure- I. 2. Exemple de corrosion localisé (résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé)
L'espace

I. 5. 2.1. Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- .

La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [11].



Figure- I.3. Exemple de corrosion par piqure
(la paroi d'une cuve en acier inoxydable au sténitique Cr18-Ni10)

I. 5. 2. 2. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques et thermodynamiques à l'interface [12].

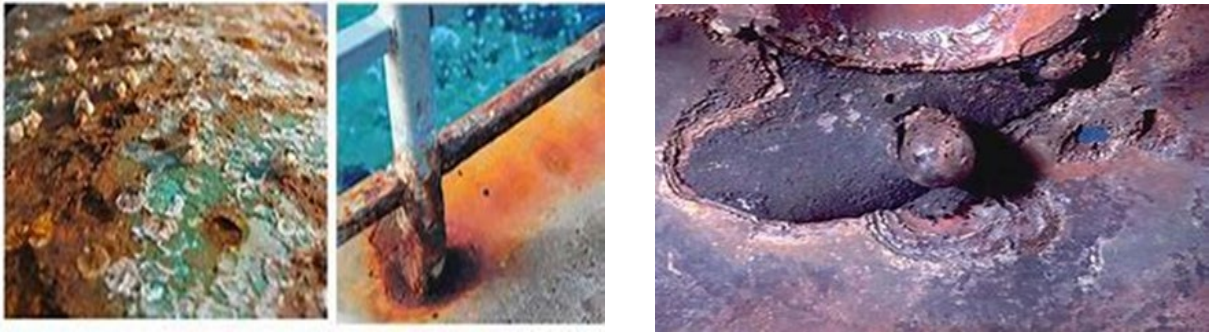


Figure- I.4. Exemple de corrosion galvanique.

I. 5. 2. 3. La corrosion sous contrainte

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

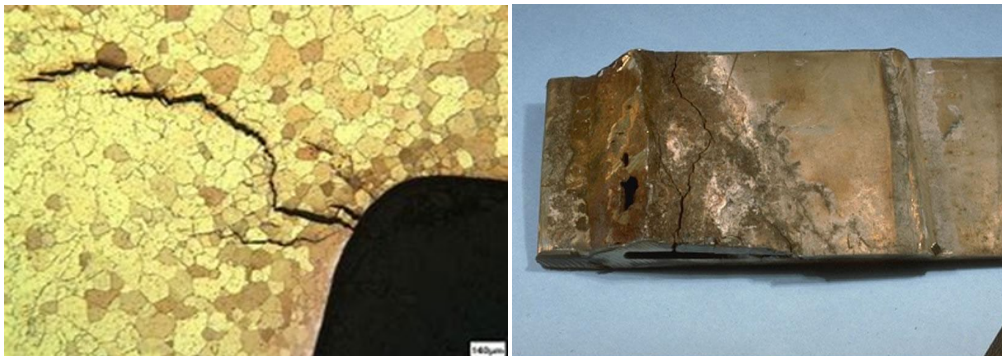


Figure- I.5.Exemple de corrosion sous contrainte (Corrosion sous tension dans une structure soudée d'acier allié (efforts induits par la soudure)).

I. 5. 2. 4. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a une filtration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

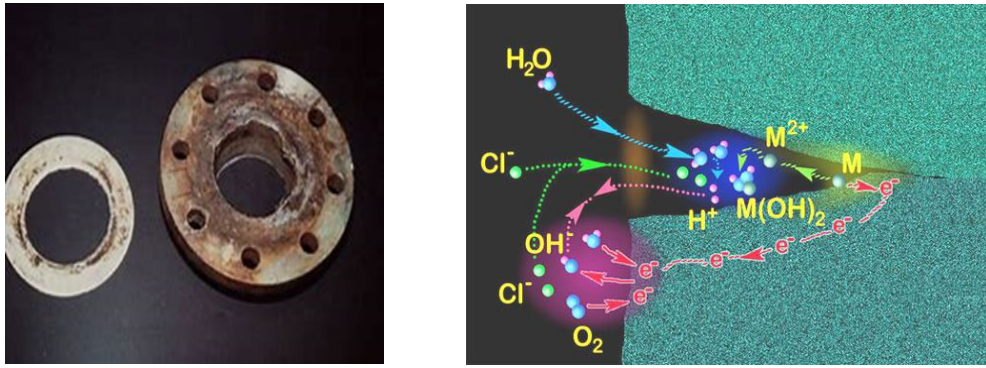


Figure- I.6. Exemple de corrosion caverneuse (Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint)

I.5. 2.5. La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [13].



Figure- I.7. Exemple de corrosion sélective.

I. 6. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1)

Facteurs du milieu corrosive	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions D'emploi	Facteurs dépendant de temps
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -Pression	- Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emplois d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tension mécanique -Modification des revêtements protecteurs

Tableau.I.1. 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 paramètres, la température et le pH. Il y a une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [14,15].

I. 6. 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 pendant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [16].

I. 6. 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 [17].

I. 6. 3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [18].

I. 6.4. Etat de surface

La corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou gaz, il est logique de penser que la nature de cette surface joue à un rôle important du métal vis-à-vis de la corrosion [19].

I. 6. 5. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité influence sur la conductivité du milieu [20].

I.7.Type de corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique [21].

I. 7. 1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [22] ; 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.



Figure. I.8. Corrosion chimique : Cuivre et acier noir dans une installation

I.7.2. Corrosion biologique (bactérienne)

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Les canalisations en terrées sont sujettes à ce type de corrosion [23].

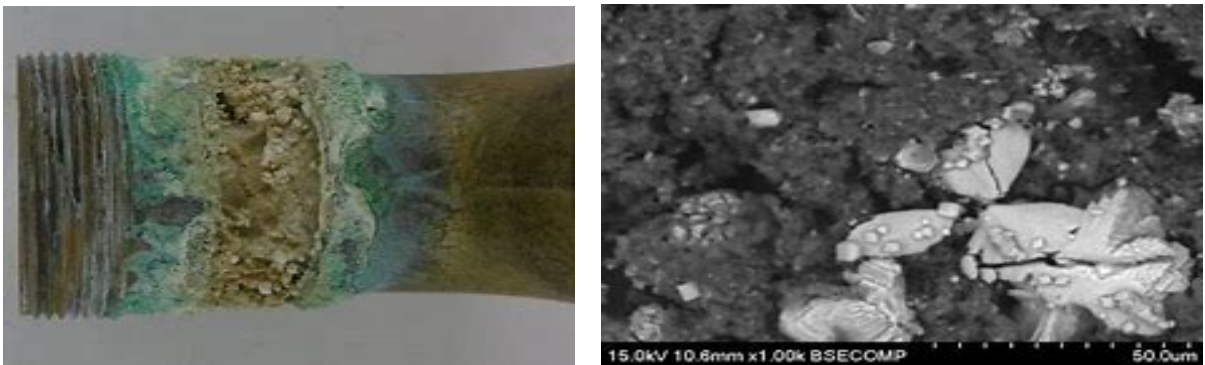


Figure- I.9.Exemple de la corrosion bactérienne.

I. 7. 3. 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) [24].

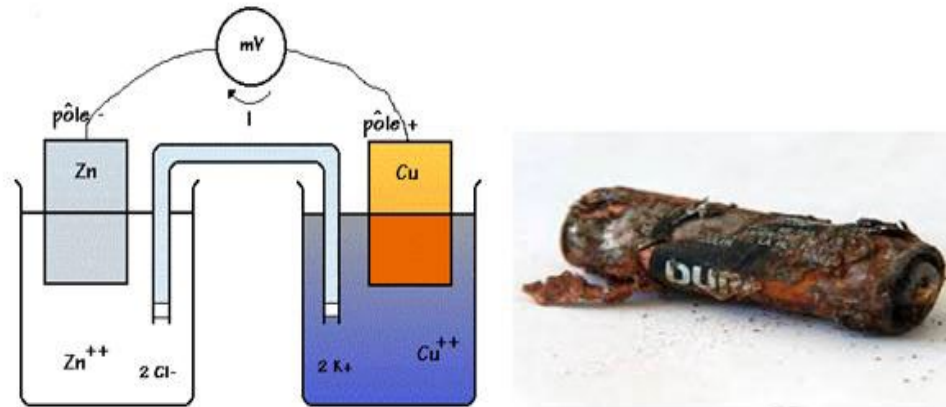


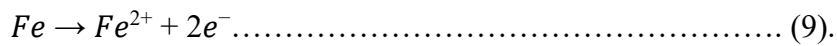
Figure- I.10. Corrosion électrochimique

I. 8. Corrosion des aciers en milieu acide

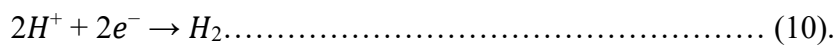
Les aciers sont les matériaux les plus utilisés dans les installations (exemple : l'industrie de pétrole et de gaz) [25].

Lorsqu'un acide entre en contact avec l'acier, une attaque immédiate sur le métal a lieu avec la formation de gaz d'hydrogène et d'ion ferreux comme le montre les réactions (9) et (10).

a) La réaction anodique (oxydation)



b) La réaction cathodique (réduction)



I. 9. Méthode de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion des métaux peut être distribuée de plusieurs catégories, nous citons [26].

I. 9. 1. Applications de revêtements

La corrosion étant provoquée par le contact du métal avec l'air ou avec une solution, pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide des revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit :

- ✓ Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- ✓ Revêtements non métalliques (peintures, vernis, film de matière plastique...).
- ✓ Des oxydes protecteurs.

I. 9. 2. Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I. 9. 3. Protection par inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

Références bibliographiques

[1] - D. Landolt, « corrosion et chimie de surface des métaux » pressepolytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne1993).

[2] - F. Bentiss, « hétérocycles pentaatomiques : synthèsesorganiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, France (2006).

[3]- Saadoune Souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur département de génie des procédés, 2010, page 3-4-5.

[4] - Fiaud, C., C. Lemaitre, and N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre13. Lavoisier, Paris, 2002

[5] site officiel de la NACE : www.NAC-engennering.com.

[6] : A. Chekkat ; « Etude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion sur l'acier, le cuivre, et l'aluminium dans un milieu aqueux par (2- Benzylaminoéthanol) ».

[7] -L. Babouri, « étude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », mémoire de magister, université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie, « (2008).

[8] -S. SAADOUNE, « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie, (2010).

[9] -H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique ».

[10] -A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse », Dunod, (2010).

[11]- H. BENSABRA, « Cours de Corrosion et Protection des Métaux », Département de Génie des Procédés – Université de Jijel, Algérie, (2016).

[12] - C. De fontaine, « Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique, (2011)

[13] - B. Grosogeat, P. Colon, La Corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2009-2010).

[14] -L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranki, « Métallique corrosion inhibitors », Pergamon Press, New York, USA 196, (1960).

- [15] -I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Werkst, Corrosion*, 24.702, (1973).
- [16] -S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [17] -E. S. Ivanov, « Inhibitors for Métal Corrosion in Acid Media, Métallurgie », Mscow, Russia, (1986).
- [18] -A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives », *Corros. Sci.* 45.33, (2003).
- [19] - S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [20] - B. Sutter, « Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion », (1998)
- [21] - L. Jaubert, « Étude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques » Thèse de doctorat, Lyon, France (2004).
- [22] -B. Grosgeat, P. Colon, *La Corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*, (2009-2010).
- [23] -A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.*, 40, 1998, 1845.
- [24] -A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.*, 45, 2003, 2485.
- [25] -Zhang, X., et al., In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ and SO₄²⁻. *Engineering Failure Analysis*, 2011. **18**(8) : p. 1981-1989.
- [26] -M. Lebrini, Thèse de Doctorat en Structure et dynamique des systèmes réactifs, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.



Chapitre II

**Lutte contre la corrosion
par l'utilisation des
inhibiteurs**

II.1. Introduction

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs dans ce domaine. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, ou en modifiant l'interface matériau/milieu [1].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant les tockages). Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Mais dans tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action [2].

II. 2. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anti corrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

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 » [3].

➤ **Selon la norme ISO 8044**, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [4].

II. 3. Propriété des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques. Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu sans influencer sur la stabilité des autres espèces présentes dans ce même milieu.

Un inhibiteur doit être également stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Les dernières caractéristiques essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont une

compatibilité avec les normes de non toxicité. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou bien alors agir comme protection temporaire lorsque la pièce métallique est soumise à des risques de corrosion comme le stockage, l'usinage ou le décapage [5].

II. 4. Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

✓Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

✓L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

✓Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anti corrosion des métaux.

II. 5. Les classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs sont généralement ordonnés par certains facteurs, ils sont organisés en fonction de la nature des molécules de l'inhibiteur des produits, mécanismes d'action électrochimique ou du mécanisme d'action interfaciale mis en jeu [5-6].

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

II. 5. 1. Nature des molécules de l'inhibiteur

II. 5. 1.1. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion.

L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.[7].

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical *amine* (-NH₂),
- Le radical *hydroxyle*(-OH),
- Le radical *carboxyle*(-COOH).

II. 5. 1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ces ont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca²⁺et Zn²⁺et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH⁻). Les principaux anions inhibiteurs sont les chromates, les phosphates, les silicates [8].

II. 5. 2. Classification par réaction partielle (anodique, cathodique, mixte) :

II. 5. 2.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles (**figure II.1**).

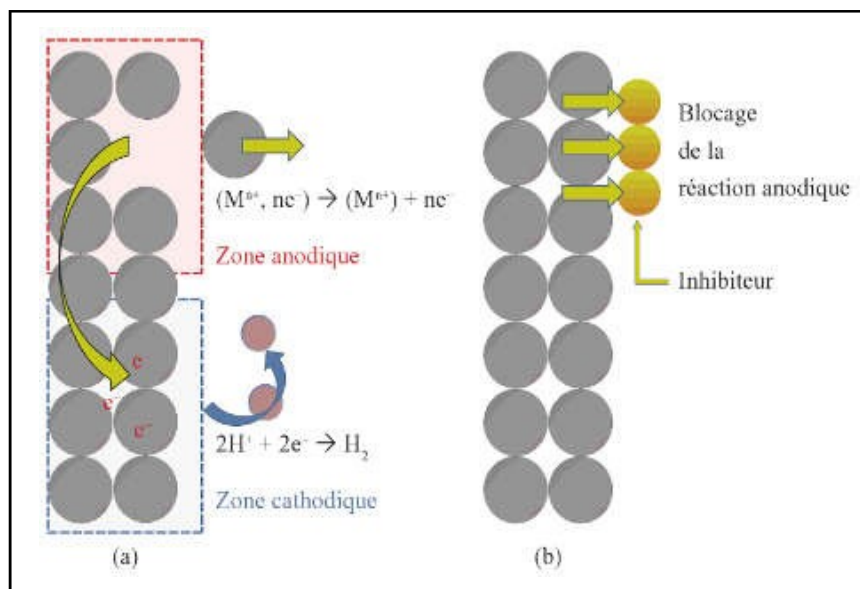


Figure II.1: Représentation du processus d'inhibition anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [9].

II. 5. 2.2. Les inhibiteurs Cathodique

Les inhibiteurs cathodiques, qui ralentissent les réactions de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ses espèces (**figure II.2**)

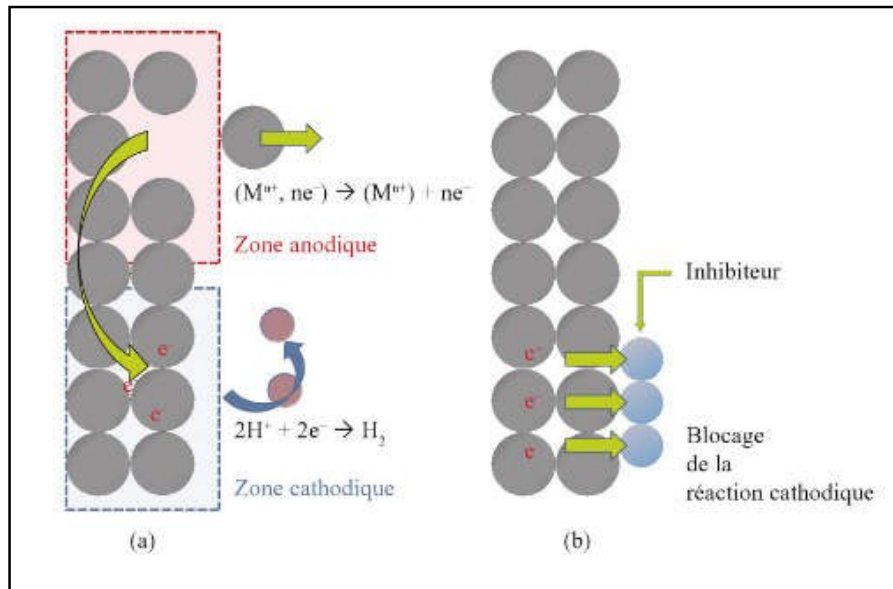


Figure II.2: Représentation du processus d'inhibition cathodique (a)sans inhibiteur (b)avec inhibiteur [9].

II. 5. 2. 3. Les inhibiteurs Mixte

Les inhibiteurs mixtes qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodiques et cathodiques [10,11].

II.6. Adsorption des inhibiteurs sur les solides

II.6.1. Définition d'adsorption

L'adsorption est définie comme étant une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

II.6.2. Les typed'adsorption

II.6.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [12].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal à une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 [13].

II.6.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal.

Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales (d) vacantes de la surface du métal.

Ceci permet de former des liaisons de coordination. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal, c'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales (d) vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou [acides de Lewis] [14].

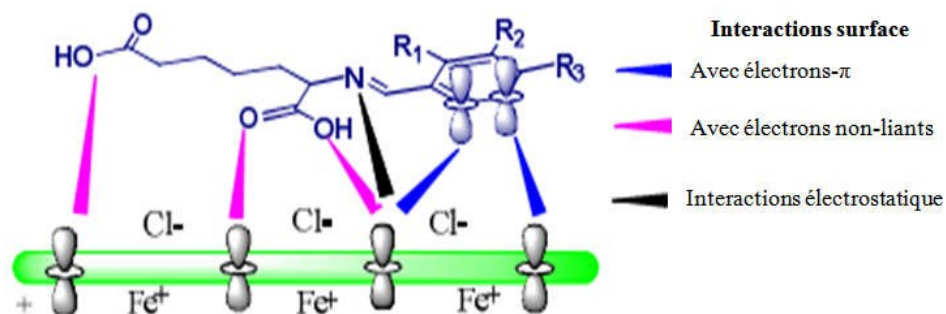


Figure II.3 : Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique.

II.7. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal :

N, O, S, P. Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multi moléculaire qui joue le rôle de métal isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution. [15].

II.8. Les inhibiteurs à base des substances naturelles

Les inhibiteurs traditionnels connus sont des composés synthétiques à haute efficacité dans les environnements acides ; toute fois leur application est limitée par des considérations environnementales et de santé, ainsi que par leurs couts élevés. Pour pallier à ces inconvénients, les recherches récentes sont orientées vers des produits moins chers, biodégradables et efficaces.

Comme connu universellement, les produits naturels contiennent des hétéro atomes et des liaisons π , caractéristiques d'inhibiteurs de corrosion, avec une grande capacité de formation de liaisons électrostatiques et/ou covalentes avec les atomes de métal à la surface.

II.9. Les Alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion

Les alcaloïdes constituent l'un des plus vastes produits naturels, synthétisés par des organismes vivants. De nombreux groupes de recherche ont utilisé ces extraits comme inhibiteurs de corrosion écologiques en raison de la présence d'au moins un atome d'azote dans leur structure moléculaire [16, 17, 18,19]. La présence d'un pair électronique d'azote provoque l'interaction avec l'orbitale vacante du métal à protéger, ces facteurs sont fondamentaux pour une inhibition efficace.

Références bibliographiques

- [1] - J.P. Millet, « Durabilité et corrosion », Cours Master Science et Technologie des Matériaux, Pitesti, (2008).
- [2] -F. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisée dans les liquide de refroidissement », INSA de Lyon, Français, (2011).
- [3]- I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Werkst, Corrosion*, 24.702, (1973).
- [4]-D.C.Zocher, *Mater. Performe.*, 15, 33(1976)
- [5] -Corrosion, E.F.o., *Proceedings [of the] 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors: 82th manifestation of the European Federation of Corrosion, Ferrara (Italy), 15th-19th September 1975. Vol. 3. 1975: Università degli studi di Ferrara*
- [6]- G. TrabANELLI, V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, 1, 1970,147-229, New York.
- [7] -Loyd W. Jones, *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*, Oil & Gas Consultants International, Tulsa, Oklahoma (1988).
- [8] -H.E. Waldrip, *Corrosion*, 4, 1948, 611.
- [9] -V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena: Wiley*, 2015.
- [10] -A. Ostovari, S. Hoseinie, M. Peikari et al., "Corrosion inhibition of mildsteel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonic acid, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 9, pp. 1935-1949, 2009.
- [11] -E. Barsoukova, and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications: Wiley*, 2005.
- [12]- L. I. Antropov, *1st International Congress on Metallic Corrosion*, Butterworths, London,147, 1962.
- [13] - I. L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, Mc Graw – Hill, 1981
- [14] -J. Fripiat, *Chimie – physique des phénomènes de surface*, Masson, 1971.
- [15] -M. Faustin, *Université des Antilles et de la Guyane, Thèse de Doctorat en Chimie*, 2013.
- [16] -F. M. Donahue et K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [17] -W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson et B. Kinsella, *J. Electrochem.Soc.*, 146,1751(1999).
- [18] -S. Martinez et I. Stern, *Appl.Surf. Sci.*, 83, 199 (2002).

[19]- J. O'M. Bochriss et A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 2, 1267 (1977).

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey circular accents at the corners. The text is centered within the scroll.

Chapitre III

Techniques et procedures expérimentales

III. 1. Introduction

Les techniques d'étude de la corrosion sont nombreuses et sont généralement couplées à des techniques d'analyse de surface. Cependant, une mise en garde s'impose car ces méthodes d'investigation ne doivent pas faire perdre de vue que les résultats d'essais de laboratoire ne peuvent pas toujours être transposés sans réserve dans la pratique et des prévisions hâtives peuvent conduire à de grandes déceptions.

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes on peut citer les suivantes :

III.2. Gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constant. Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion (V_{Corr}) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et peut être exprimée en ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$) par la relation suivante [1] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{t \times S} \dots \dots \dots (III.1)$$

$$\text{Avec } \Delta m = m_1 - m_2 \dots \dots \dots (III.2)$$

Où :

m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en **mg**.

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en **mg**.

S : surface totale de l'échantillon en **cm²**.

t : temps d'immersion de l'échantillon dans la solution en **h**.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

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

V_{corr}° et $V_{\text{inh}}^{\text{corr}}$: est la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement. Néanmoins cette méthode ne permet d'accéder à des paramètres cinétiques tel que la vitesse des réactions électrochimique, elle ne permet pas aussi l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Le recours à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition.

III.3. Méthodes électrochimiques

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface **métal/milieu**.

III.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple offre Informations préliminaires sur la nature du processus en cours sur l'interface Métal/électrolyte : corrosion, passivation, [2].

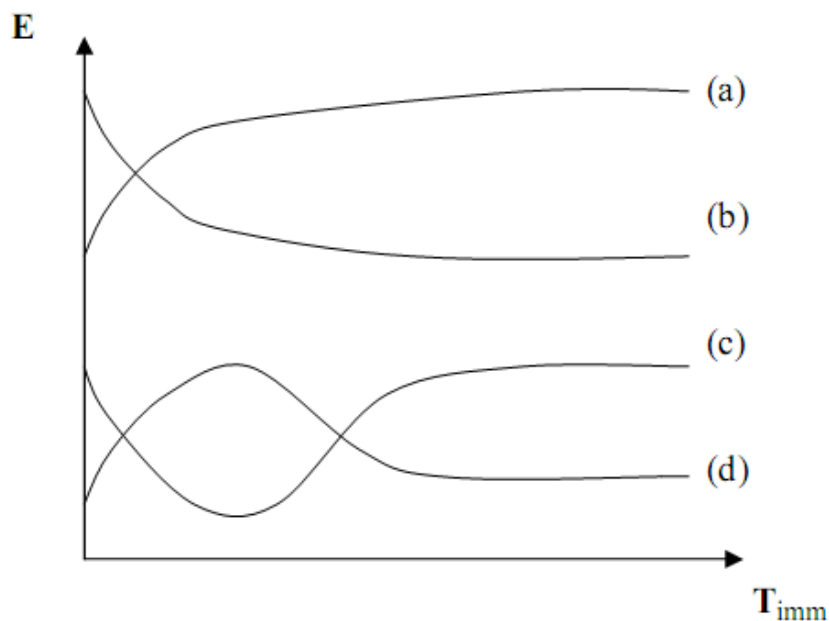


Figure –III.1 : Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.

(d) : Disparition d'un film protecteur pré existant à l'immersion.

III.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation courant-tension sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, ils sont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail [3].

A fin de déterminer les paramètres électrochimiques expérimentalement, une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

Les pentes de Tafel cathodiques β_c et anodiques β_a , les densités de courant I_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} sont obtenus graphiquement par l'intersection de droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charges [4].

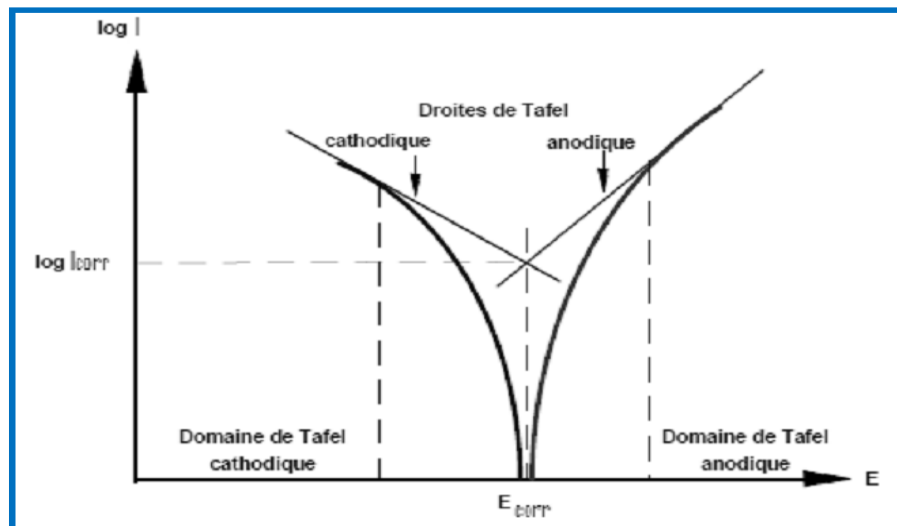


Figure –III.2 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [5, 6] :

$$EI \% = \frac{I^{\circ}_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I^{\circ}_{corr}} \times 100 \dots\dots\dots (II.5).$$

I°_{corr} et $I_{inh,corr}$ sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur (l'extrait de la plante). Ces techniques stationnaires restent insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, l'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable :

III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure d'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences.

Lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

En pratique la mesure d'impédance consiste à sur imposer au potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude, il en résulte alors une réponse en courant sinusoïdale ΔI et l'impédance n'est que $\Delta E / \Delta I$.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à partie complexe (figure III.3)

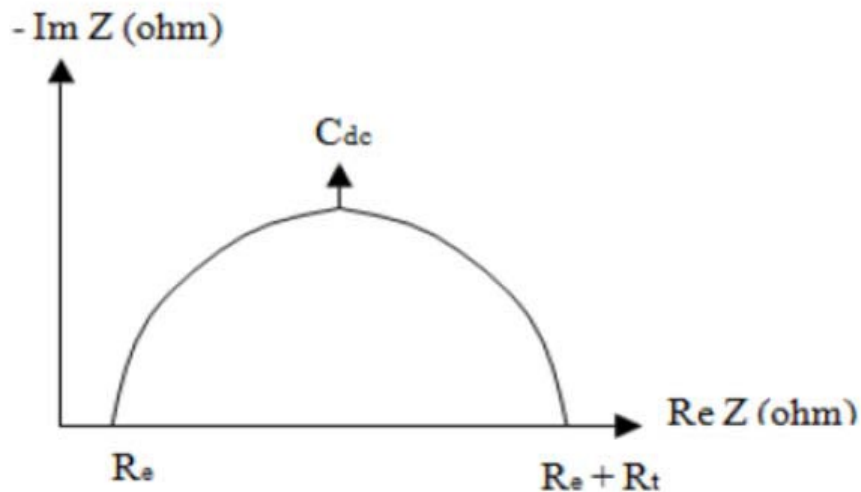


Figure III.3. Exemple de la tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'efficacité inhibitrice **EI%** est calculée en appliquant la relation suivante [5, 6] :

$$EI \% = \frac{R_{tc} - R^{\circ}_{tc}}{R_{tc}} \times 100 \dots\dots\dots (II.6)$$

L'exploitation du diagramme (figure III.3) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de la solution (**Rs**)= (**Re**).
- La résistance de transfert de charges (**Rtc**).
- La capacité de double couche (**Cdc**).

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (**CEE**), composé d'un certain nombre d'éléments simple (Résistance, capacité, inductance...).

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [7].

III. 4. Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par différents type d'isothermes [8].

III. 4. 1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [9]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction des sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots (III.3)$$

III. 4. 2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha \log Kc} \dots\dots\dots (III.4)$$

D'Où :

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

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

K : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à un isotherme de type Langmuir. Ces

remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

III. 4. 3. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule est :

$$\text{Log } \theta = \text{log K} + \alpha \text{ log C} \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

La loi de Freundlich convient généralement bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis des substances organiques présentes dans l'eau. Les lois sont applicables à l'équilibre. Il est bon de connaître aussi les cinétiques de l'adsorption. Cette cinétique est commandée par :

- ✓ Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber au sein du liquide (vitesse de diffusion propre de la molécule, turbulence au voisinage de l'adsorbant).
- ✓ La concentration du soluté adsorbable.
- ✓ La surface offerte (liée à la quantité d'adsorbant et à la surface spécifique de l'adsorbant).
- ✓ Le nombre de composés à adsorber.

III.5. Rappel botanique de la plante *TEUCRIUM POLIUM. L*

III.5.1. Description



Figure III.4. Aspect morphologique de *Teucrium polium .L*

Germandrée blanc-grisâtre ou Germandrée pouillot est une plante herbacée méditerranéenne de la famille des Lamiacées.

C'est une plante tomenteuse, blanchâtre, vivace de 10 à 30 cm moyennement velue à odeur forte et désagréable, les tiges sont nombreuses, ligneuse à la base révolutée, en général à marges, grêles, dressées ascendantes, plus ou moins ramifiées, les feuilles sessiles, oblongues ou linéaires, cunéiformes, crénelées, à bords plus ou moins enroulés régulièrement dentés d'une couleur vert pâle en dessus, blanches en dessous. Les inflorescences en têtes denses campanuliformes ; les fleurs jaunâtres et globuleuses ovoïdes, courtement pédonculés, calice petit (3 à 4 mm) en cloche, à dents courtes triangulaires presque égaux, très velus. Corolle à tube ne dépassant pas le calice, velu en dehors, à lobes latéraux linéaires, le médian ovoïde ; les fruits murs et secs d'un couleur noir, légèrement creusés, de rocailler et sèche.

La floraison est de avril à juin ; les fleurs sont d'un jaune doré de 5 mm et la récolte en printemps-été ; commun dans les broussailles et les friches [10].

III.5.2. Nom de la plante

✓ Nom commun

Mountain germander (Anglais), pouliot de montagne, germandrée tomenteuse, germandrée blanc-grisâtre (Français) ; poliot, camendrio di montagna, timobianco, polio primo (Italien), j'ada, khayata, Katabetledjrah (Arabe) [11].

✓ Nom scientifique

Teucrium polium L., synonymes: *Teucrium tomentosum*, *Teucrium gnaphalodes*, *Teucrium chamaedrys* et *Teucrium capitatum* [12].

✓ Systématique

La classification botanique de *Teucrium polium* est présentée dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Place dans la systématique de la plante de *Teucrium polium*. [13].

<i>Classification</i>	<i>Plante</i>
Règne	Plantae
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	<i>Teucrium</i>
Espèce	<i>Teucrium polium</i> L.

III.5.3. Habitat et repartition géographique

Teucrium polium L est plus souvent herbacées dans toutes les régions et plus spécialement dans les régions méditerranéennes et l'Europe méridionale et les endroits secs [14].

Le genre *teucrium* est représenté en Iran par 13 espèces, en Turquie par 27 espèces.

Une vingtaine de cette espèce poussent spontanément en Algérie elles prédominent la région du tell [15].

Teucrium polium L est une espèce rare, très répons dans le haut plateau, ainsi dans l'atlas saharien [16].

III.5.4. La récolte de la plante

Le matériel végétal est constitué de la partie aérienne de la plante *Teucrium Polium* L qui a été récolté de la région BEKARIA (Tebessa) en OCTOBRE 2021.

Les feuilles sont séchées à l'ombre dans un endroit sec et aéré et à température ambiante pendant quelques jours, puis le matériel végétal a été broyé à l'aide d'un broyeur électrique et pesé, le broyat obtenu a été conservé dans un sachet en papier à température ambiante, dans un endroit sec et à l'abri de l'humidité et de la lumière jusqu'à son utilisation.



Figure III.5. La situation géographique de la zone récolte.

III.5. 4. Utilisations en médecine traditionnelle

Déjà utilisée comme fébrifuge chez les anciens Egyptiens, *Teucrium polium* L. possède les propriétés communes aux plantes amères et aromatiques, c'est-à-dire qu'elle est tonique, appétitive, fébrifuge, vermifuge et carminatif. Elle combat la paresse de l'ensemble du tube digestif et celle du foie, on l'utilise dans les maladies de l'estomac, les bronchites chroniques, les troubles de digestion et les douleurs abdominales [17]. Depuis longtemps, on utilise la germandrée, en infusion, pour combattre la goutte, les rhumatismes, la fièvre, et les mucosités abondantes. Enbain de bouche, elle soigne les gingivites, et, en lotion, elle accélère la cicatrisation des blessures [18.19].

III.5. 5. Extraction des alcaloïdes totaux

L'extraction d'alcaloïde est réalisée sur **636 g** des tiges et des feuilles de *teucrium poluim.L.*

Les parties séchées, broyées sont humectées par d'ammoniaque à **28%** diluée de moitié qui déplace les alcaloïdes de leurs combinaisons salines. Les bases ainsi libérées sont ensuite solubilisées le dichlorométhane. On réalise ensuite une filtration après **24h** de macération puis une évaporation sous pression réduite pour obtenir un extrait concentré sous forme gel de vert foncé. Suivie une extraction classique des alcaloïdes en passant d'un milieu acide à un milieu basique. Pour obtenir finalement une phase organique contenant les alcaloïdes totaux [20].

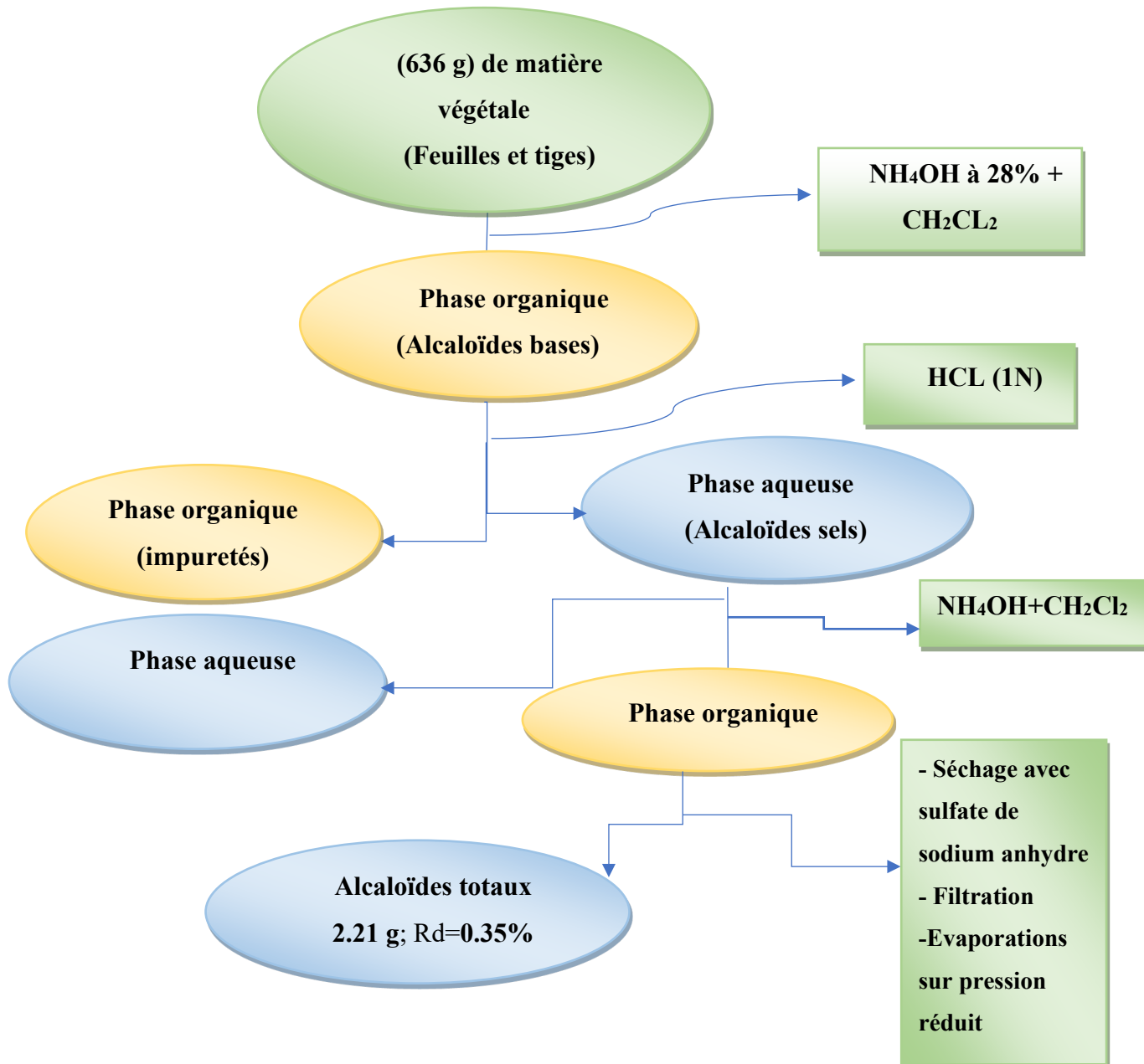


Figure III.7. Extraction des alcaloïdes totaux.

III.5. 6. Détermination des rendements d'extraction :

Compte tenu des résultats positifs des tests, nous avons réalisé une extraction liquide-liquide des alcaloïdes. Le rendement obtenu lors de l'extraction est de **0.35%** pour **636g** de la plante utilisée.

Poids d'extrait sec	Rendement
2.21 g	0.35 %

Tableau- III.2: *rendement de l'extraction.*

III.6. Procédures expérimentales

III. 6. 1. Matériau

III. 6. 1. 1. Échantillon

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier au carbone de type **API 5L-X60**. Sa composition chimique est donnée dans le tableau-III.4 :

Élément	Carbone	Manganèse	Phosphore	Soufre	Fe
%	0.26	1.35	0.030	0.030	Le reste

Tableau-III. 4 : *Composition chimique de l'acier API 5L-X60 en % massique*

III. 6. 1. 2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont découpés, d'un tube utilisé dans l'industrie pétrolière. Les mesures de perte en masse sont effectuées sur des échantillons de forme cubique de dimensions connues et les essais électrochimiques ont été effectuées sur une électrode de travail de surface 0.9 cm².

Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage mécanique avec du papier abrasif de différentes granulométries : 200, 400, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, pour prendre l'aspect d'un miroir.

Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'acétone, puis rincé avec de l'eau distillée. Une fois séché, les échantillons sont pesés.



Figure III.6. Les échantillons (acier de carbone de type API 5L-X60).

✓ Electrode de travail

L'acier au carbone de type **API 5L-X60** est coupée sous forme cubique, par la suite liée par un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermo durcissable et inerte chimiquement l'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures.



Figure III.7. : Electrode de travail

III. 6. 1. 3. Solution corrosive

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique (**1N**), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercialisée concentré à **37%**.

III. 6. 1. 4. Préparation des solutions inhibitrices

Nous avons préparé un litre d'une solution mère dont la concentration en extrait est **1000 ppm**, à partir de cette solution nous avons préparé pour chaque essai **50 ml** de chaque solution fille en prenant le volume nécessaire pour obtenir les concentrations suivantes : **50 ; 100 ; 150 ; 200 ; 250.... 600 ppm**. Les volumes des solutions filles sont complétés par la solution d'acide chlorhydrique 1N.



Figure- III.8. Préparation des solutions inhibitrices.

III.7. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion

Afin d'avoir une idée sur le temps adéquat d'immersion de l'acier sujet d'étude (X60) on a effectué l'expérience suivante :

Plusieurs échantillons ont été totalement immergés dans une solution HCL 1N aéré, pour différentes périodes d'immersion **1h, 2h, 3h, 4h, 5h** et **6h**, à chaque fois on calcule la vitesse de corrosion.

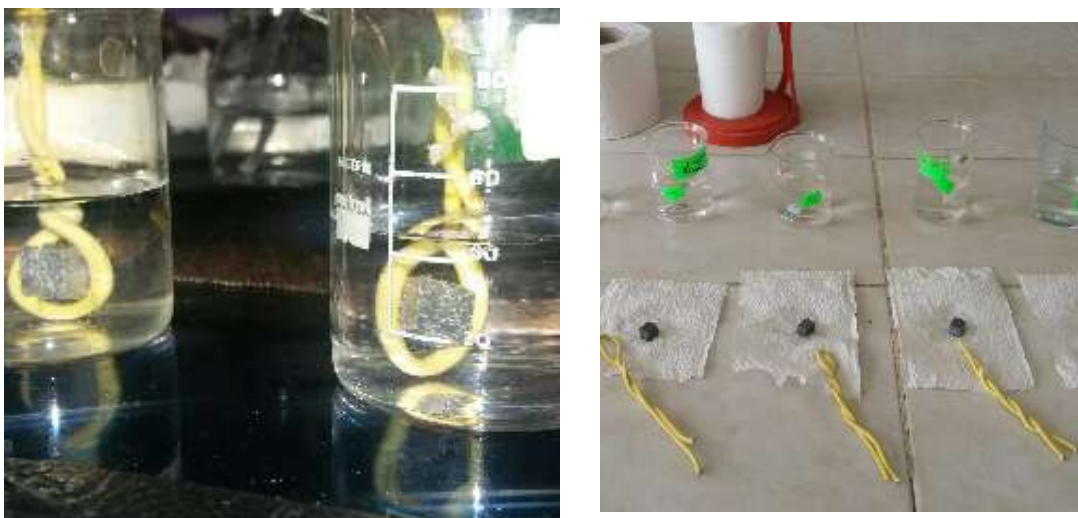


Figure. III.9. L'optimisation du temps d'immersion.

La **figure.III. 7.** Montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X.60 dans la solution HCL 1N, en fonction du temps d'immersion.

On constate que la vitesse de corrosion devient maximale après une durée d'immersion de **deux heures**, qui atteint une valeur de l'ordre de **0.42 mg/cm².h**, d'où le temps d'immersion opté pour les essais gravimétriques été de l'ordre de **deux heures**.

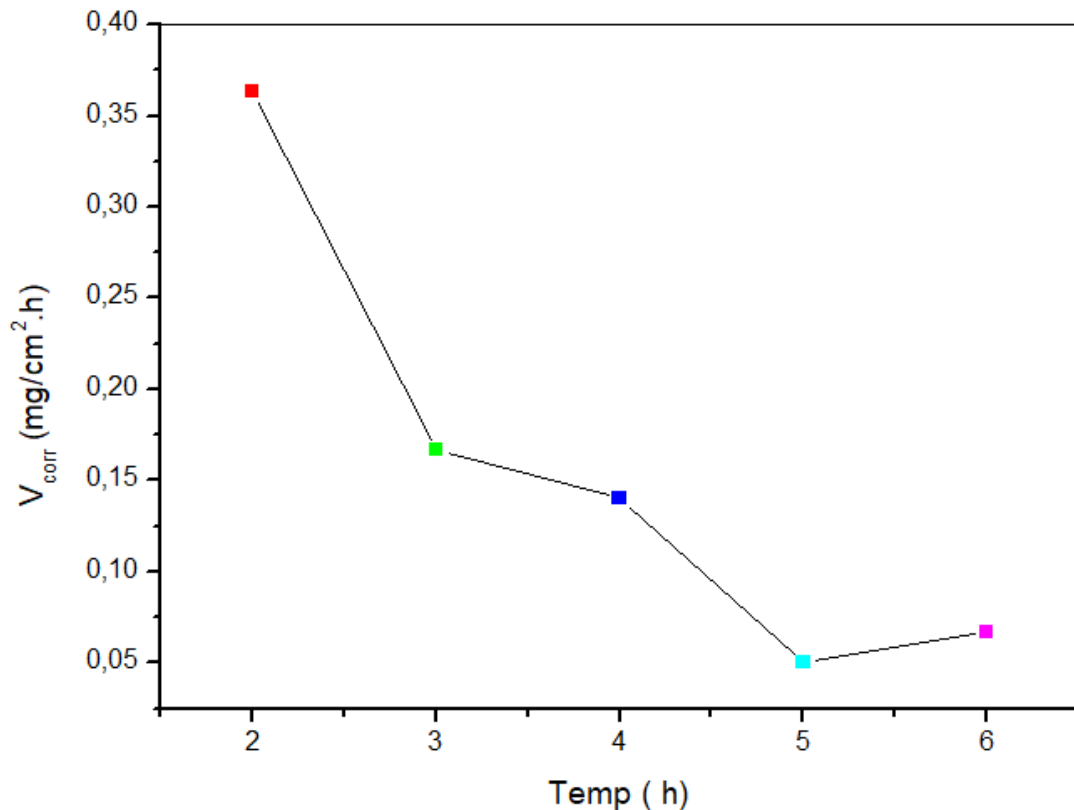


Figure.III. 10. *Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps*

III.8. Paramètre des essais gravimétrique et électrochimiques

III.8.1. Essais gravimétriques

L'inhibiteur est préalablement dissous dans l'éthanol avant l'addition de l'acide chlorhydrique (1N).

Les essais ont été effectués dans la solution de HCL (1N), avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait **alcaloïde** obtenue par la plante *Teucruim poluim L.*,

En utilisant la relation de la dilution suivante :

$$C_1.V_1 = C_2.V_2$$

Dans un bain marie, l'acier de type **API 5L-X60** sont trempés dans une solution HCl 1N, sans et avec l'ajout de différentes concentration d'extrais <<alcaloïde>> de la plante

Teucrium poluim L. comme inhibiteur de corrosion pendant deux heures d'immersion sous les différentes températures (20, 30,40 et 50), à chaque fois on mesure la perte en masse des différents échantillons et on calcule la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice.

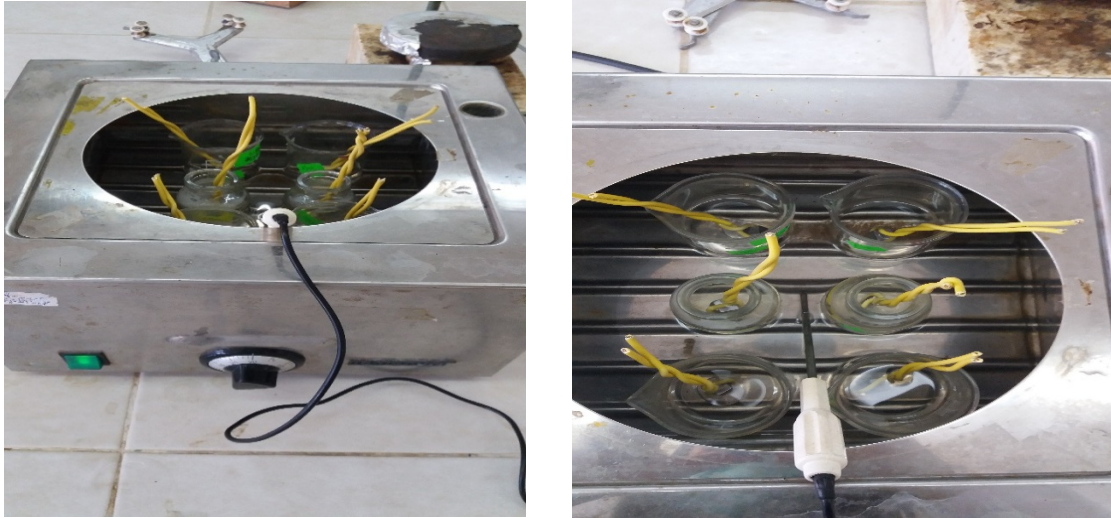


Figure- III.11. Photos du dispositif des essais gravimétriques.

Remarque : avant chaque essai, l'échantillon subit un polissage mécanique, nettoyer et dégraisser dans l'eau, Puis rincer à l'acétone, sécher à l'air et finalement pesé.

III.8.2. Mesures électrochimiques

Dans cette partie, nous utilisons les techniques électrochimiques stationnaires (suivie le temps du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisations), qui nous permettent d'accéder à des paramètres cinétiques décrivant l'état du système (métal /solution) et nous utilisons une technique complémentaire, en décrivant les mises en jeux lors de la réaction d'oxydoréduction.

III.8.3. Montage expérimental:

Le montage expérimental employé est un montage classique à trois électrodes comprenant.

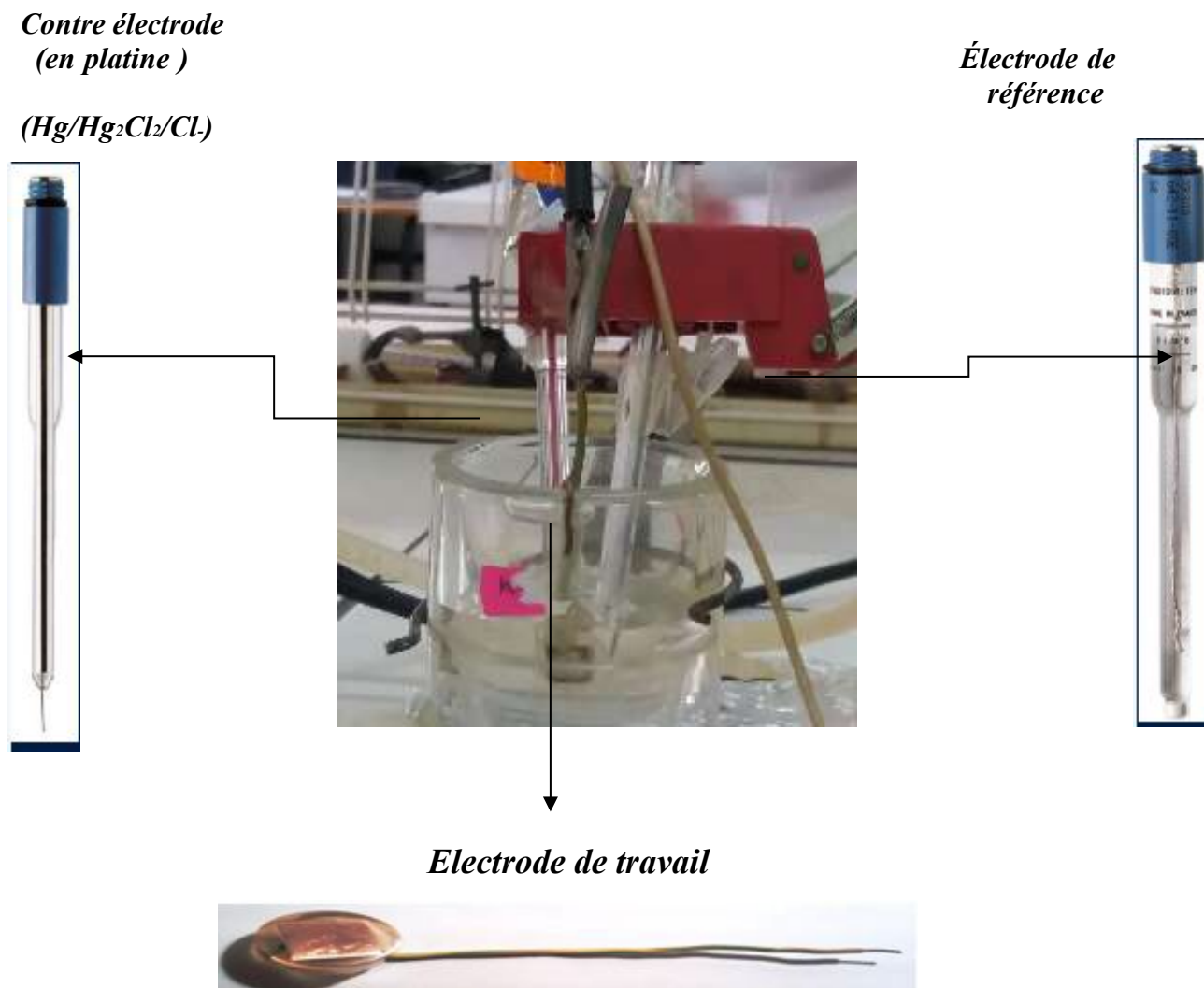


Figure- III. 12. Photo du dispositif de cellule électrochimique.

III.8.3.1. Une cellule d'étude constituée d'une :

- Une électrode de travail (ET) : acier de type API 5L-X60
- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS) : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée.
- Une électrode auxiliaire en platine : assure la fermeture du circuit électrique.

III.8.3.2. Un potentiostat-galvanostat PGZ301

Les mesures sont réalisées avec un montage à 3 électrodes comprenant un potentiostat galvanostat PGZ301, type radiomètre, relié à un micro-ordinateur muni de programme voltamaster «4».

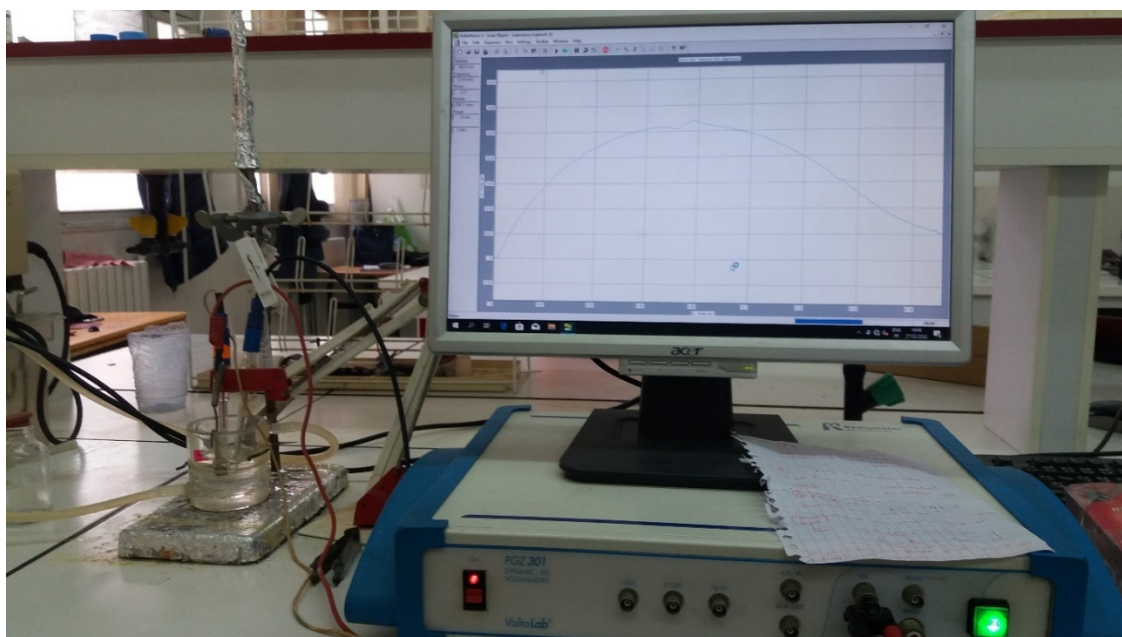


Figure - III.13. Photo du dispositif de mesures électrochimique.

Références bibliographiques

- [1] -K. Tebbji, N. Faska, Q. Tounsi, H. Ouadda, M. Benkaddoure, B. hammouti, 2007. *Matrer. Chem. Phys*, 106, 260-267.
- [2] -P. Bommersbach, évolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, thèse, univ-lyon, p31,32, 30-09-2005.
- [3] -Bommersbach, P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, 2005, INSA Lyon.
- [4] - Boulkroune, M., Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide Doctoraten science en chimie Soutenu le : 04/ 02/ 2014.
- [5] -Abdel-Gaber, A.M., et *al.*, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion science*, 2006. **48**(9): p. 2765-2779.
- [6] -Pereira, S.S.d.A.A., et *al.*, Inhibitory action of aqueousgarlicpeel extract on the corrosion of carbonsteel in HCl solution. *Corrosion science*, 2012. **65** : p. 360-366.
- [7] -Landolt, D., *Traité de matériau, corrosion et chimie de surface des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1993.
- [8] -Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani, A., « Corrosion inhibition of armcoironin 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives », *Corrosion Science* 42, (2000), 929-940.
- [9] -D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, AldenPress, Oxford, 4, 1993, 489.
- [10] -FOURMENT. Et ROQUES., 1942 - Répertoire des plantes Médicinales et Aromatiques d'Algérie : 159p.
- [11] -Krache I. Evaluation des effetstoxiques des extraits methanoliques de tamus communis l. et teucrium polium l. sur des rats blancsalbinowistar. Mémoire de magister, université Farhat Abbes -Sétif- 2009.
- [12] - Autore G., Capasso F., De Fusco R., Fasulo M.P., Lembo M., Mascolo N., Menghini A. Antipyretic and antibacterial actions of *Teucrium polium* (L.). *Pharmacol. Res. Commun*, 1984, 1, 16: 21–29.
- [13] -Rasekh, H.R., Yazdanpanah, H., Hosseinzadeh, L., Bazmohammadi, N., Kamalinejad, M. Acute and subchronic toxicity of *Teucrium polium* total extract in rats. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 2005, 4: 245-249.

[14]- G. Forkman, et S. Martens, metabolic engineering and applications of flavonoids. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, 12, 155-160.

[15] -P. Quenzel et S. Santa, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, Ed : CNRS ? Paris, p : 45.

[16] -Quenzel et S. Santa, Nouvelle flore de l'Algérie des régions désertiques méridionales, Ed : CNRS ? Paris, p: 45.

[17] -Rajabalian S., 2008. Methanolic extract of *Teucrium polium* L. potentiates the cytotoxic and apoptotic effects of anticancer drugs of vincristine, vinblastine and doxorubicin against a panel of cancerous cell lines. *ExpOncol.*, 30(2) :133-8.

[18] -Debuigne G., 1972. Dictionnaire des plantes qui guérissent. Librairie Larousse. Pp.130

[19] -Gharaibeh M.N., Elayan H.H. Salhab A.S., 1988. Hypoglycaemic effects of *Teucrium polium*. *J. Ethnopharm.*, 24, 93-99

[20] -Djilani, A., et al., new extraction technique for alkaloids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006. 17(3) : p. 518-520.

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading at the corners, framing the text.

Chapitre IV

Résultats et discussions

III. 5. 7. Mise en évidence des alcaloïdes :

La présence des alcaloïdes est mise en évidence par l'apparition d'un précipité, les résultats sont consignés dans le **Tableau-III.3**.


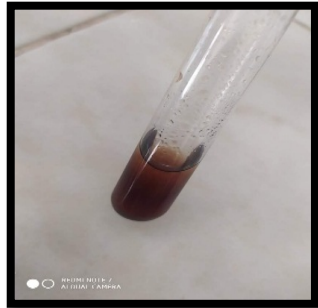

<i>Réactif</i>	Réactions et précipitation	Photographié des résultats	La couleur
<i>Réactif DragenDorff</i>	++++		Rouge orange -
<i>Réactif Wagner</i>	++++		Rouge brique Foncé
<i>Réactif Mayer</i>	++++		Blanc-jaune

Tableau-III.3. Résultat de recherche des alcaloïdes chez *Teucrium poluim. L*

IV.1. Etude gravimétrique

Après deux (02) heures d'immersion des échantillons de l'acier API 5L - X60 dans la solution HCL 1N sans et avec l'ajout de l'EATP, nous avons mesuré les pertes en poids de chaque acier dans le but de calculer les vitesses de corrosion, les taux de recouvrement et les efficacités inhibitrices de l'EATP dans les différentes températures de 20 à 50°C, donc on a testé à la fois l'effet de la concentration de l'extrait et l'effet de la variation de la température.

La vitesse de corrosion a été calculée à partir de la perte en masse pour une surface donnée de l'échantillon pendant la durée déterminée et exprimée en $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$.

Le taux de recouvrement représente l'unité de surface recouverte en l'EATP et l'efficacité représente le taux de recouvrement en pourcent.

Le tableau-IV.1. Illustre la combinaison de la valeur de la vitesse de corrosion, les taux de recouvrement (Θ) et les efficacités inhibitrices (EI%) en l'absence et en présence de l'extrait d'alcaloïde de la plante *Teucrium poluim* L., comme inhibiteur de corrosion à différentes concentrations.

Tableau IV.1: Influence de la concentration de l'extrait sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20, 30,40 et 50) °C.

T	20 °C			30 °C			40 °C			50 °C		
C.ppm (Mg/L)	V _{corr} (Mg/cm ² .h)	Θ	EI (%)	V _{corr} (Mg/cm ² .h)	Θ	EI (%)	V _{corr} (Mg/cm ² .h)	Θ	EI (%)	V _{corr} (Mg/cm ² .h)	Θ	EI (%)
E A T P Blanc	0.0799	–	–	0.1756	–	–	0.1816	–	–	0.2432	–	–
50	0.0561	0.2978	29.78	0.1339	0.2374	23.74	0.1390	0.2345	23.45	0.1944	0.2006	20.06
100	0.0501	0.3729	37.29	0.1153	0.3433	34.33	0.1192	0.3436	34.36	0.1724	0.2911	29.11
150	0.0413	0.4831	48.31	0.0991	0.4356	43.56	0.1184	0.3480	34.80	0.1641	0.3252	32.52
200	0.0339	0.5757	57.57	0.0885	0.4960	49.60	0.1155	0.3639	36.39	0.1623	0.3326	33.26
250	0.0218	0.7271	72.71	0.0623	0.6452	64.52	0.0695	0.6172	61.72	0.1211	0.5020	50.20

À partir des valeurs du tableau (IV. 1) on peut tracer les courbes suivantes :

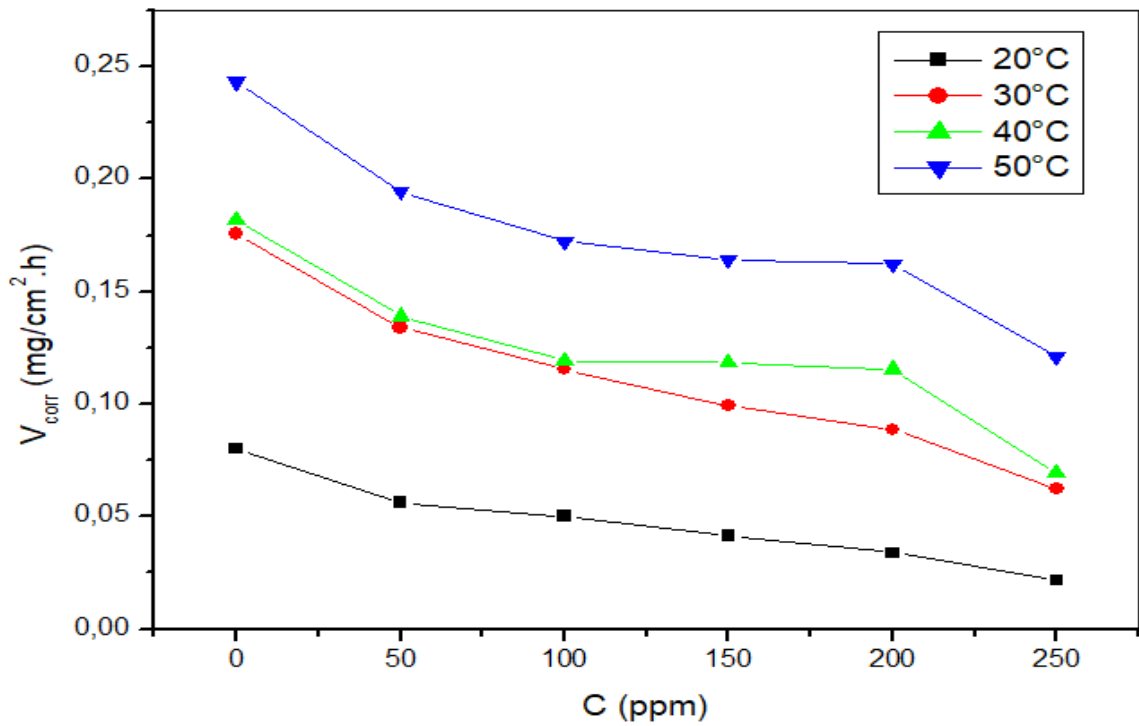


Figure (IV. 1) : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EATP dans la solution HCL 1N à différentes températures.

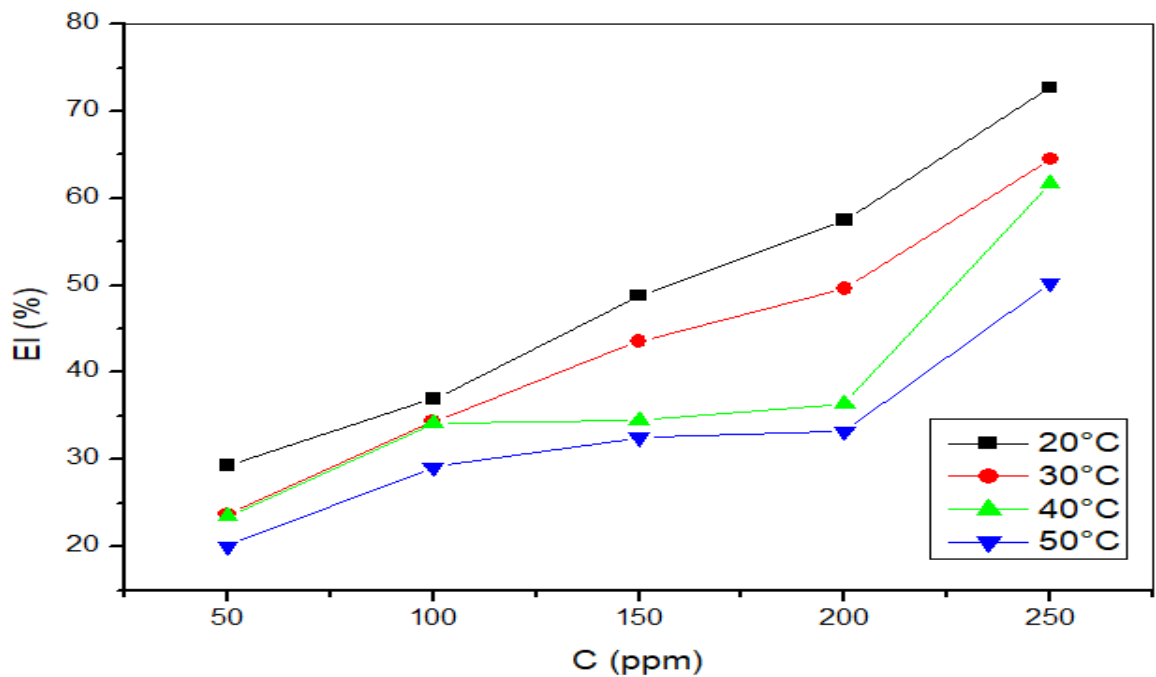


Figure (IV. 2) : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait dans la solution 1N HCL à différentes températures.

La consultation des résultats du tableau IV.1, et l'examen des figures -IV.1 et IV.2, montre que :

- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait par contre le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmente et atteint des valeurs maximales **72%** à 20 C°, **64%** à 30 C°, **61%** à 40 °C et **50%** à 50°C à **250 ppm** qui correspond à la concentration critique de cet extrait, indiquant une bonne propriété inhibitrice de l'EATP.
- La diminution de la vitesse de corrosion et l'augmentation de l'efficacité est probablement due à l'adsorption des composés phytochimique de cet extrait à la surface métallique et bloquent les sites actifs contre la corrosion [1].
- On constate que l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion, et une diminution de l'efficacité inhibitrice. Ces résultats indiquent que la température est un facteur susceptible de modifier l'interaction entre le métal et le milieu acide en absence et en présence de l'inhibiteur [2].

IV.2. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits des plantes est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important pour étudier le mécanisme qui conduit à l'adsorption de ces composés. Pour identifier le type d'adsorption correspond à la présente étude, on a testé les modèles d'isothermes de : **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich**. Ces derniers sont utilisés par différentes auteures pour connaître le mode d'adsorption des molécules de l'inhibiteurs sur la surface du substrat [3, 4].

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

$$\text{Langmuir : } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K+C} \dots\dots\dots (\text{IV.1}).$$

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha \log KC} \dots\dots\dots (\text{IV.2}).$$

$$\text{Freundlich : } \log \theta = \log K + \alpha \log C \dots\dots\dots (\text{IV.3}).$$

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

C : concentration de l'extrait de la plante *Teucrium poluim* en mg/l.
 K_{ads} : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Tableau -IV.2. Coefficient de corrélation pour des différentes isothermes à différentes températures (20 °C à 50 °C).

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (r^2)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir	0.79863	0.84374	0.47406	0.67988
Temkin	0.86201	0.89618	0.5418	0.71631
Freundlich	0.94682	0.97719	0.69719	0.84567

Le coefficient de régression (coefficient de corrélation r^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité par rapport aux autres isothermes.

Dans le domaine de concentrations et températures étudiées, nous avons optés pour l'isotherme de **Freundlich** ce qui nous permet de dire que l'EATP s'adsorbe sur la surface de l'acier selon le modèle de **Freundlich**.

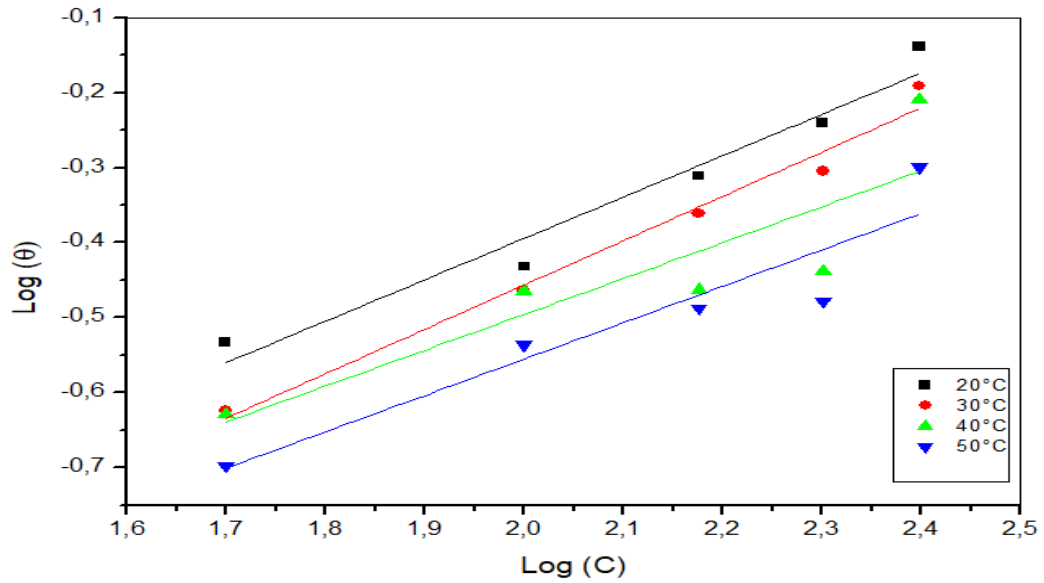


Figure-IV.4. L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'EATP sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution 1N HCL à différentes températures.

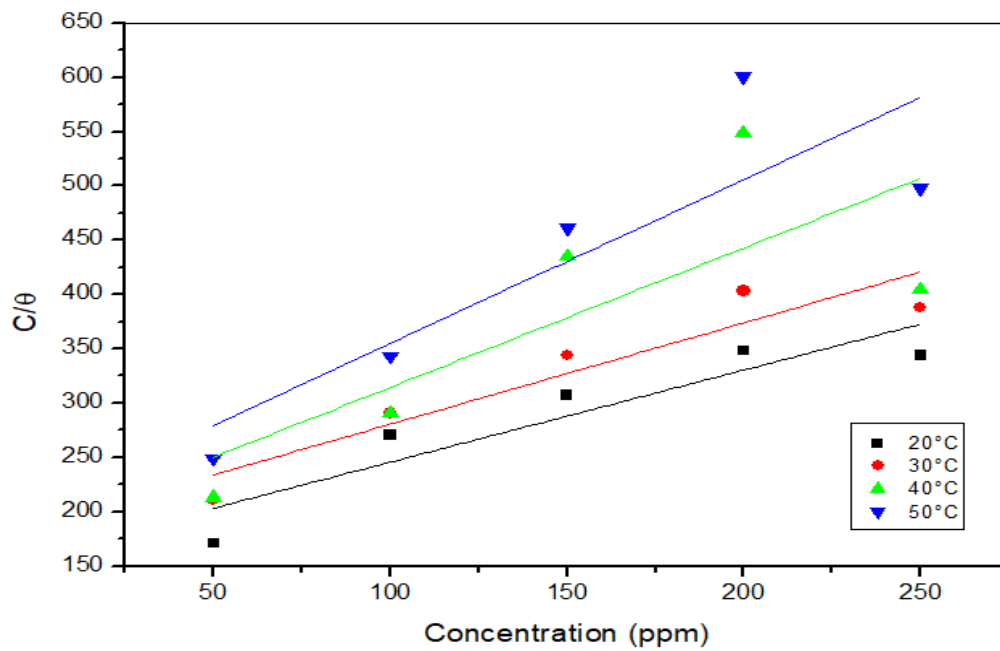


Figure IV.5: L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EATP sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCL 1N à différentes températures.

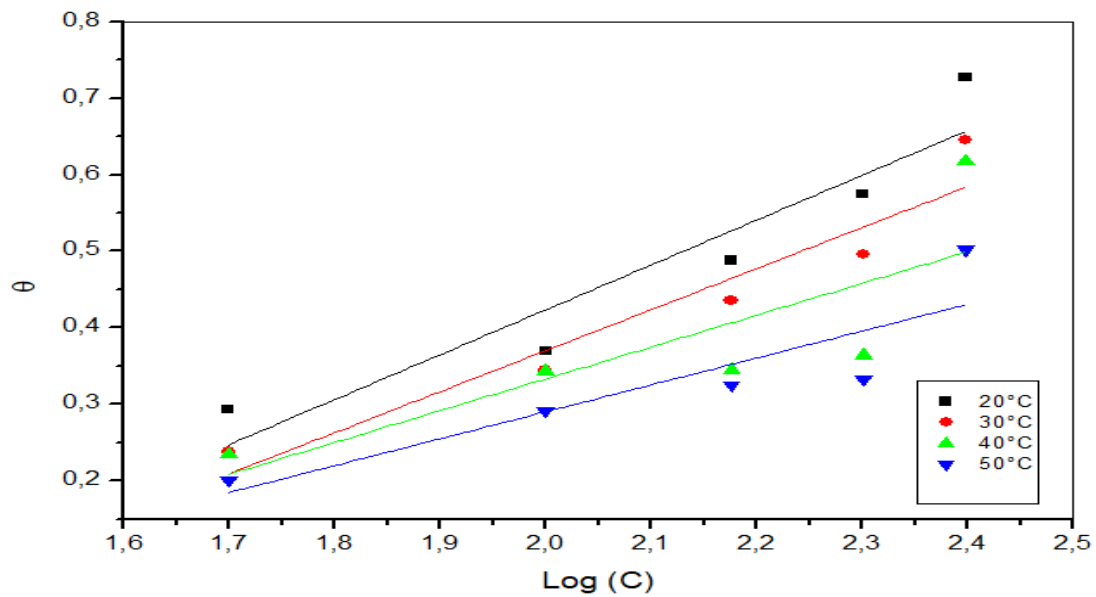


Figure IV.6: L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'EATP sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1N à différentes températures.

IV.2.1. Mécanisme d'adsorption de l'EATP

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (K_{ads} \cdot C_{solvant}) \dots\dots\dots (IV.4).$$

R : est la constante des gaz parfaits = $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$

T : est la température en kelvin.

C : est la concentration de l'eau est $10^6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou (ppm).

K_{ads} : Constante d'équilibre de processus d'adsorption (ΔG°_{ads}) [5].

Tableau-IV.3. Paramètre thermodynamique (ΔG°_{ads}) relatifs à l'adsorption de l'EATP sur la surface de l'acier API 5L-X60 à différentes températures.

T (°C)	R ²	K _{ads} (l/mg)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
20	0,94682	0,0317	-19,63
30	0,97719	0,0230	-25,30
40	0,69719	0,0353	-27,25
50	0,84567	0,0297	-27,65

D'après les résultats les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption d'EATP sur la surface métallique [6,7]. 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 cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de **-40 kJ/mol** ou supérieures impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique est (chimisorption) alors les valeurs de ΔG°_{ads} calculées, dans notre études, varient entre **-19,63** et **-27.65 kJ/mol**. Ce qui montre que l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est de type **physique (physisorption)** aux différentes températures [8, 9].

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de **Van'tHoff** :

$$d \ln K_{ads} / dt = -\Delta H^{\circ}_{ads} / RT^2 \dots \dots \dots (IV.5).$$

Par intégrations l'équation de vient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\Delta H^{\circ}_{ads} / RT + A \dots \dots \dots (IV.6).$$

A : constante d'intégration.

K : constante d'équilibre d'adsorption.

La variation de **ln K_{ads}** en fonction de l'inverse de la température (**1/T**) donne une droite avec une pente égale à **$-\Delta H^{\circ}_{ads} / R$** (Figure –IV. 7).

On peut calculer la valeur de l'enthalpie standard libre **$-\Delta H^{\circ}_{ads}$** d'après la pente précédente.

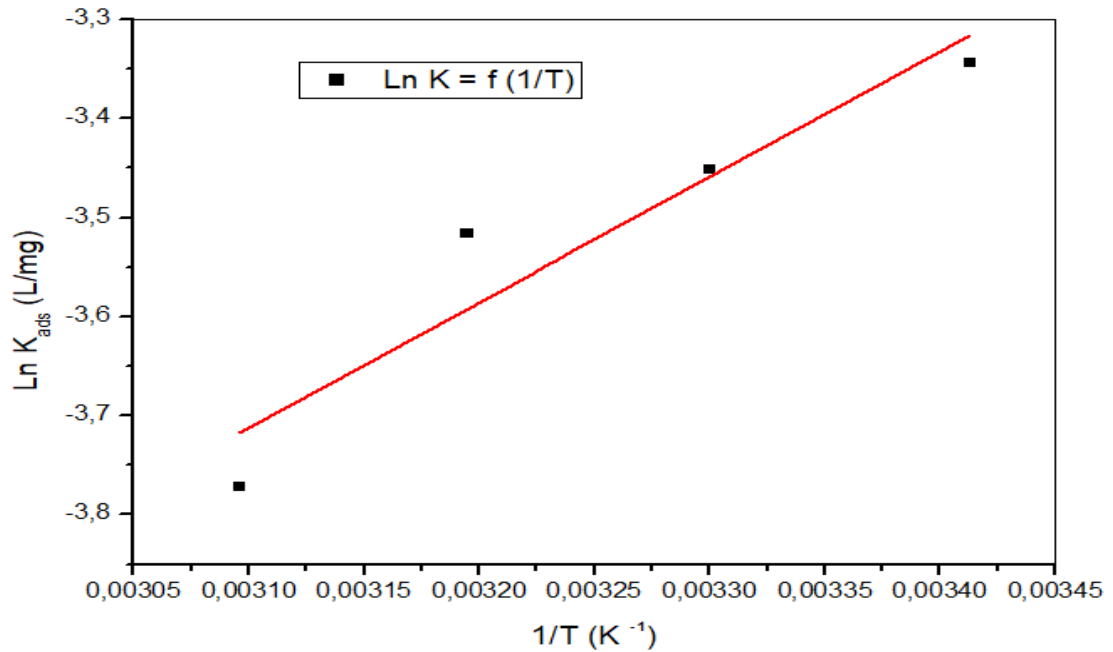


Figure –IV.7. Variation de $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température d'EATP.

Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) sont tirées à partir de la relation de **Gibbs -Helmholtz** :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots \dots \dots \text{(IV.7).}$$

$$\text{Alors: } \Delta S^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{ads} - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{T} \dots \dots \dots \text{(IV.8).}$$

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG°_{ads}), l'enthalpie (ΔH°_{ads}) et des entropies (ΔS°_{ads}) sont regroupées dans le **tableau- IV.4**.

Tableau –IV.4. Paramètre thermodynamique relatifs à l'adsorption d'EATP sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de HCl 1N.

Température (°C)	ΔG°_{ads} (KJ/mol)	ΔH°_{ads} (KJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol. K ⁻¹)
20	-19.63	-10.54	-47.10
30	-25.30		-48.71
40	-27.25		-53.39
50	-27.65		-52.97

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer la physisorption /ou chimisorption, contrairement à un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) qui peut être attribué à la chimisorption [10].

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que la valeur de l'enthalpie (ΔH°_{ads}) calculée à partir de l'équation de **Van't Hoff** est de l'ordre de **-10.54** kj/mol, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier **API 5L-X60**. Ce qui confirme le résultat précédent (adsorption physique), cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température.

Les valeurs de l'entropie ΔS°_{ads} en présence d'EATP sont négatives, impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [11].

IV.2.2. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L-X60 dans la solution HCl 1N

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [12] utilisent l'équation d'**Arrhenius** pour rendre compte de l'effet de la température (**T**) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion (**Ln V_{corr}**) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (**1/T**) :

$$\text{Ln } V_{\text{corr}} = \left(\frac{-\Delta E_a}{RT} \right) + \ln A \dots\dots\dots(\text{IV.9}).$$

ΔE_a : est l'énergie d'activation.

A : le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

La **figure-IV.8**. Représente le tracé en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier API 5L-X60 dans HCl 1N en l'absence et en présence d'EATP.

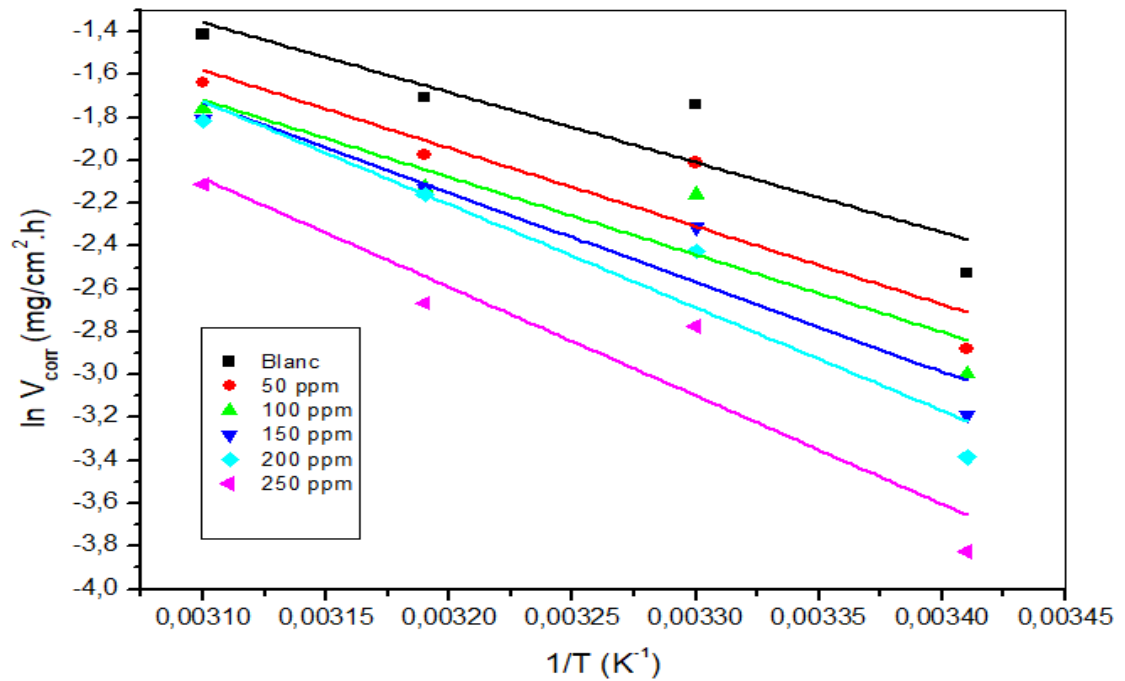


Figure-IV.8. Variation de la vitesse de corrosion ($\ln V_{corr}$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

**Tableau -IV.5. Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution acide
En absence et en présence de L'EATP à différentes températures.**

Paramètres d'activation EATP			
C (mg/l)	ΔE_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (j/mol. K)
Blanc	24.22	21.33	-195.68
50	27.60	23.65	-215.41
100	26.84	23.08	-200.85
150	31.67	27.31	-227.15
200	36.55	32.08	-242.37
250	39.01	33.13	-246.99

D'après les résultats listés dans le **tableau- IV.5**, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration. Varient de **27.60 KJ/mol** et **39.01 KJ/mol**, ces valeurs sont supérieures à la valeur obtenue en absence d'inhibiteur qui égale à **24.22 KJ/mol**

Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [13, 14]. Pour calculer de l'enthalpie d'activation ΔH°_a et l'entropie d'activation ΔS°_a , on utilise l'équation suivante :

$$\ln V_{corr}/T = [\ln R/ N_a h + \Delta S^{\circ}_a/ R] - \Delta H^{\circ}_a/ RT \dots\dots\dots (IV.10).$$

Où :

ΔS°_a : entropie d'activation

ΔH°_a : enthalpie d'activation

R : constante des gaz parfaits (**J/mol. K**)

T : Température en **Kelvin**.

N_a : nombre d'Avogadro= 6.023.10²³ (**atomes/mol**).

H : constante de Blanck = 6.626.10⁻³⁴**J/K**.

- ❖ Les signes positifs des enthalpies ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie

d'activation ΔH_a avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.

- ❖ ΔS_a était négatives et en présence des extraits, ceci peut s'expliquer par une déminution du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées.

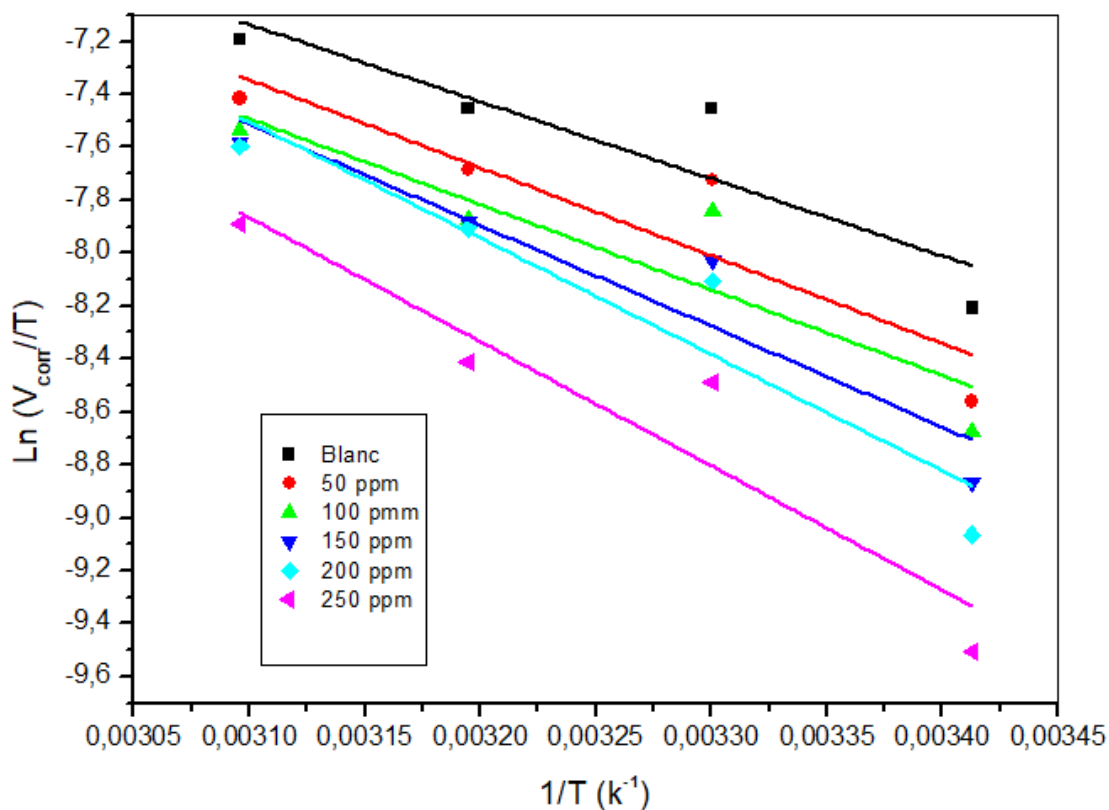


Figure III.8: La variation de $\ln V_{\text{corr}}/T$ en fonction de $1/T$.

IV.3. Étude électrochimique

Dans cette partie on a utilisé les techniques stationnaires (potentiel en circuit ouvert et courbes de polarisation), et nous validons par la suite les résultats par la méthode transitoire (mesures d'impédance électrochimique).

IV.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution pour cela l'électrode de travail est immergée dans une solution de HCL sans et avec l'ajout de P'EATP, pendant une durée de **60 min**. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable indispensable pour tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique.

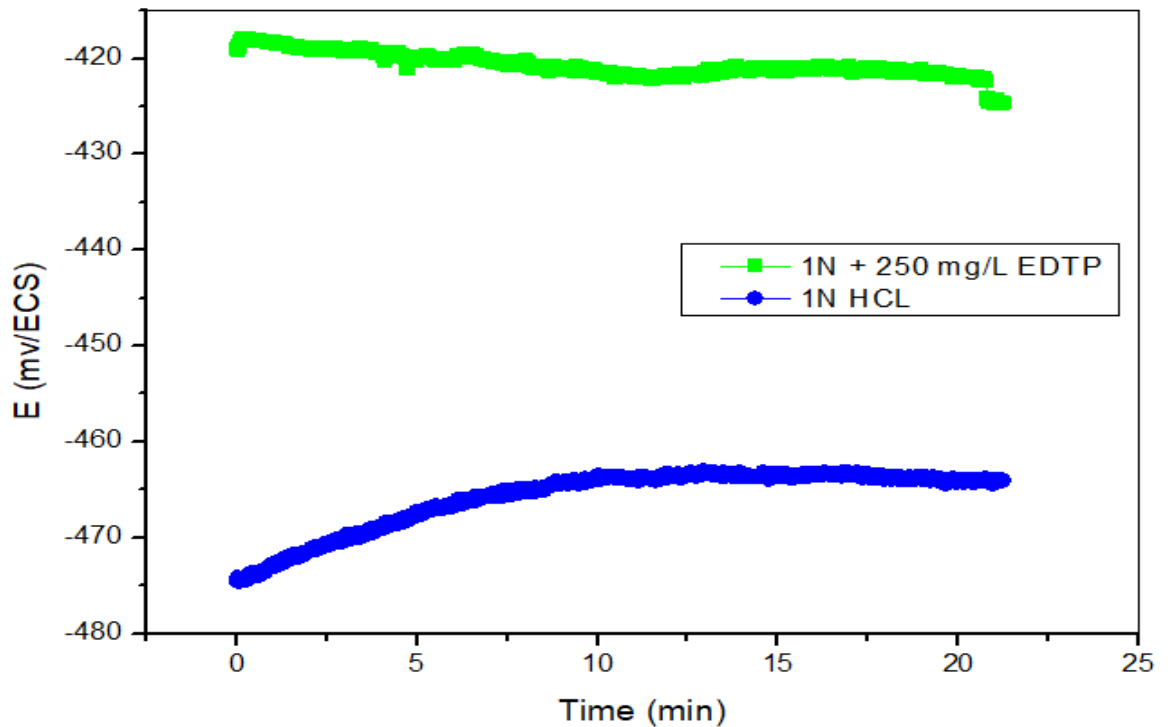


Figure-IV.9. Évolution du potentiel d'abandon dans la solution HCl 1N sans et avec l'ajout de l'EDTP à 20°C.

L'inspection de la **figure IV.9.** Montre qu'en présence de l'EDTP, le potentiel libre de corrosion débute à -415 mV. Ceci traduit par une dissolution rapide, suivi de la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier [15].

IV.3.2. Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation $i_{\text{corr}} = f(E)$ en l'absence et en présence de l'extrait alcaloïde de la plante *Teucruim poluim* à différentes concentrations, en milieu HCL1N, à la température ambiante présentées sur la **figure-IV.10.** Montrent que l'allure de la courbe $\log i_{\text{corr}} = f(E)$ à différentes concentrations de l'extrait alcaloïde est presque identique.

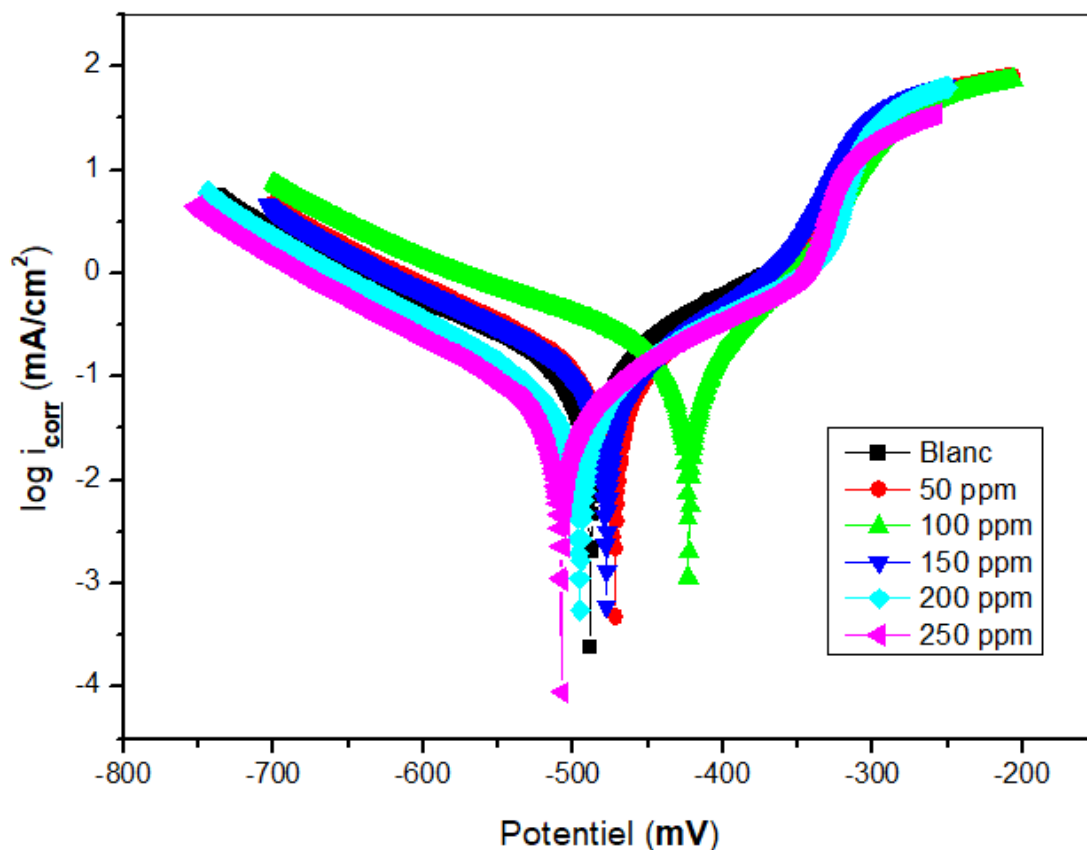


Figure-IV.10. Courbes de polarisation de l'acier API 5L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration de l'EATP à 20°C.

Dans le domaine anodique, correspondant à la cinétique de dissolution de l'acier, et dans le domaine cathodique, correspondant au dégagement de l'hydrogène, les courbes de polarisation pour les concentrations allant de 50 à 250 ppm d'EATP sont assez proches.

Une première analyse de ces courbes montre que les valeurs de potentiel de corrosion deviennent plus anodiques et l'ajout de L'EATP en solution induit une diminution de la densité du courant de corrosion. En conséquence, l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à un maximum de 62% à 250 mg/l.

En revanche une diminution des densités de courant de corrosion est observée.

Tableau-IV.6, regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), les constantes de Tafel et le taux de recouvrement (Θ) et l'efficacité inhibitrice (EI%).

Tableau-IV.6. Paramètre électrochimique, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API 5L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration d'EATP à la température 20 C°.

C (mg/l)	-E _{corr} (m.v)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (m.v)	β _c (m.v)	Θ	EI%
Blanc	485.4	0.1195	135	167.9	–	–
50	460	0.0972	108.1	142.7	0.1866	18.66
100	430.6	0.0732	61.9	140.8	0.3874	38.74
150	480.7	0.0708	98.1	129.5	0.4108	41.08
200	498.6	0.0552	131.7	129.8	0.5380	53.80
250	510.3	0.0454	128.7	132.4	0.6200	62.00

Selon les résultats présentés dans le **Tableau-IV.6**. Ci-dessus on constate que :

- La diminution de la densité du courant de corrosion avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre un minimum de **0.0454 mA/cm²** à la concentration maximale de **250 ppm** de l'EATP est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées d'EATP [16]. Donnant une efficacité maximale de l'ordre de **62%**.
- D'après la littérature [17,18], si la différence entre les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} en absence et en présence de l'inhibiteur est supérieure à **85 Mv**, l'inhibiteur peut être classé comme type **cathodique** ou **anodique**, par contre si cette différence est inférieure à **85 mV** l'inhibiteur est de type **mixte**. Dans notre étude on trouve la différence entre les deux, inférieure à **85 mV** alors l'inhibiteur est de **type mixte**.

IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition des différentes concentrations de l'extrait sont présentés dans la **figure-IV.13**. Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits,

Cela peut être attribué à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode de travail. Cette hétérogénéité est due à la rugosité de la surface [19].

Ces diagrammes sont caractérisés chacun par une seule constante de temps (boucle capacitive) déformée, dont sa taille croit lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, ce qui est confirmé par l'augmentation de la résistance de polarisation. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (EI %) pour différentes concentrations de l'extrait obtenues par S.I.E. sont réunies dans le **Tableau-IV.7**.

Tableau-IV.7. Résultats de l'essai d'impédance électrochimique et l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1N HCl et à différentes concentration d'EATP à la température 20°C.

T	C (mg/l)	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	Θ	EI (%)
20°C	Blanc	137.2	–	–
	50	168.5	0.1857	18.57
	100	188.4	0.2717	27.17
	150	216.6	0.3665	36.65
	200	359.8	0.6186	61.86
	250	412.8	0.6676	66.76

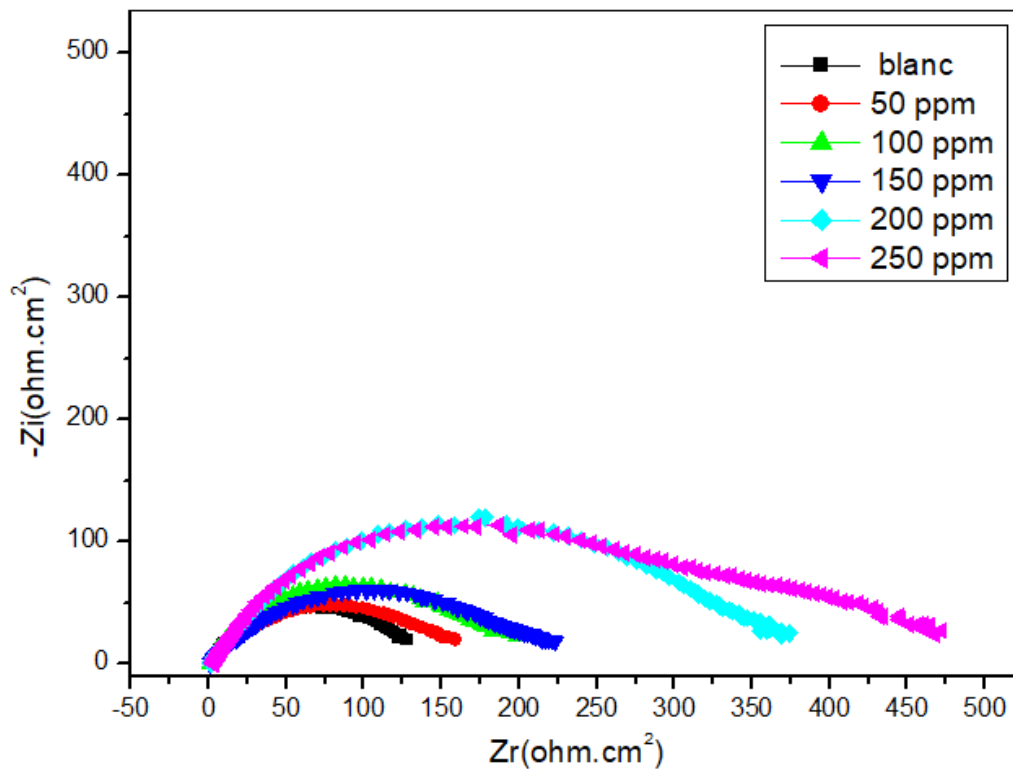


Figure-IV.11. Impédance électrochimique de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1N HCL et à différentes concentration de l'EATP (Représentation dans le plan de Nyquist).

L'analyse de ces résultats montre que :

- Les valeurs de la résistance de polarisation (résistance à la corrosion) et de l'efficacité inhibitrice EI (%) deviennent plus importantes quand on augmente la concentration de l'extrait.
- 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 en faveur des molécules d'inhibiteurs adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion.
- On observe que la résistance de polarisation augmente quand la concentration d'EATP augmente. Ceci peut s'expliquer par un renforcement des propriétés protectrices de la couche oxydes plus inhibiteur qui induit une augmentation des valeurs de R_p .

IV.4. Circuit électrique équivalent

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel **EC-Lab.V10.02**, nous avons opté pour le circuit équivalent présenté dans la **figure. IV. 12** où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale **figure. IV .13**, ce circuit est constitué d'une résistance de la solution (R_s), résistance de transfert de charge (R_{tc}) et un élément à phase constant (CPE). Ce circuit est simulé s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédance électrochimique.

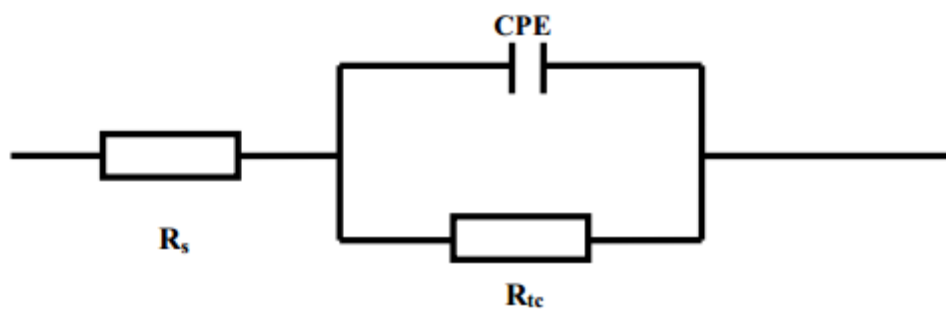


Figure. IV.12 : CEE de l'acier API 5L-X60 dans une solution HCl 1N sans et avec l'ajout de l'EATP.

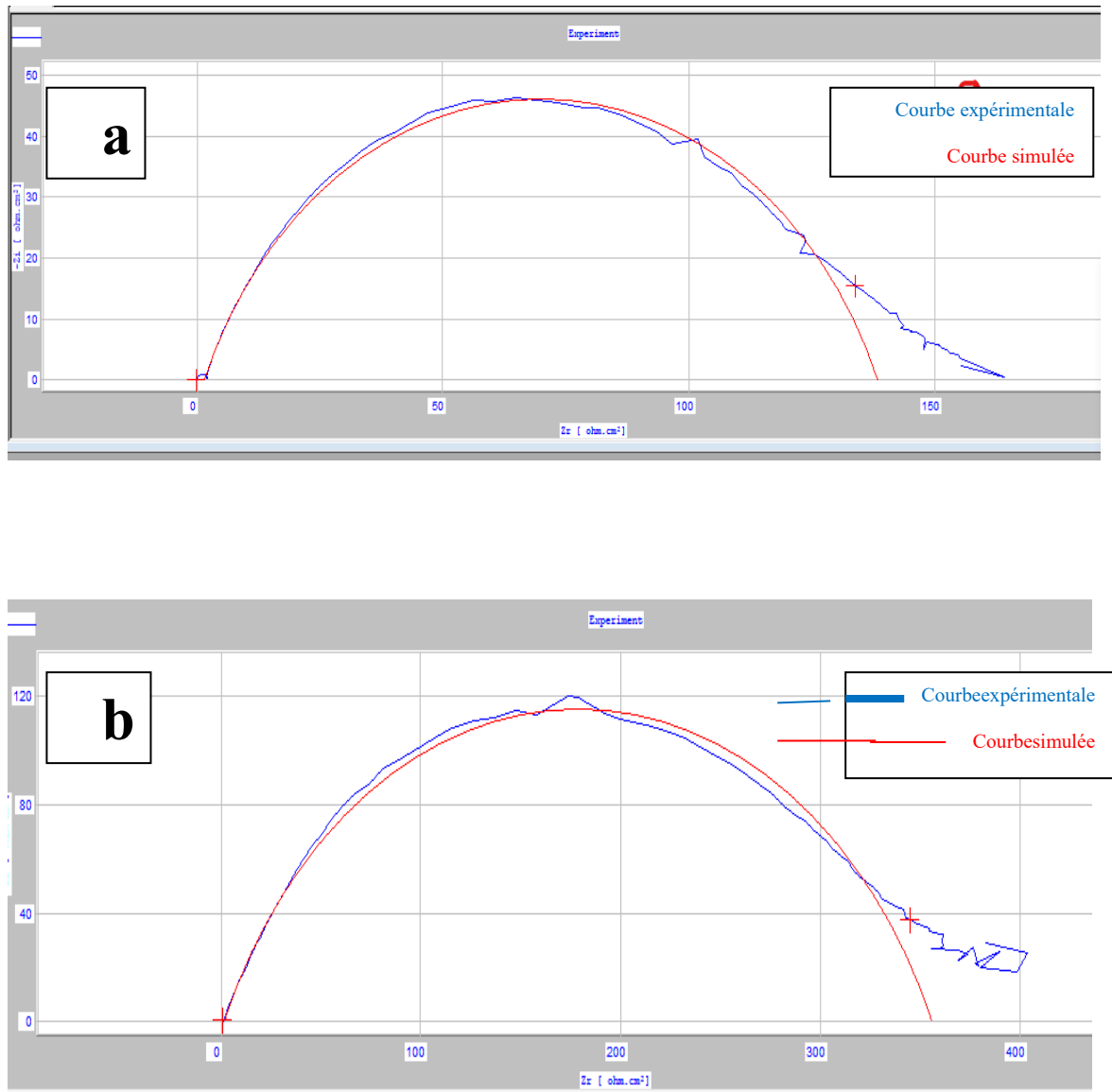


Figure.IV.13 : Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1N.

(a) sans l'ajout de l'extrait (b) avec l'ajout l'extrait

IV.5. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes :

Les variations de l'efficacité inhibitrice déterminée par les trois méthodes (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) en fonction de la concentration de l'EATP sont présentées sur la [figure IV.14](#).

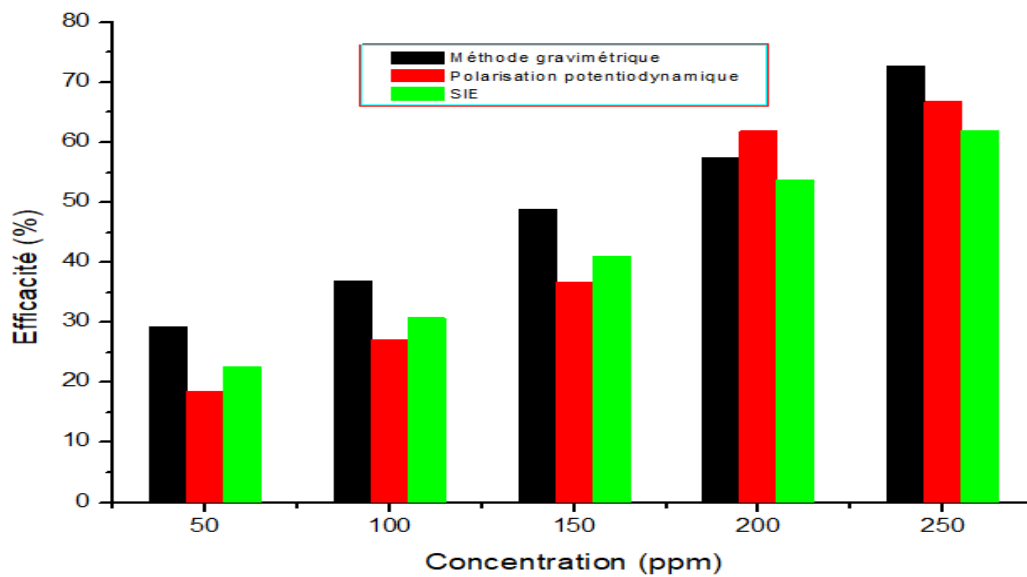


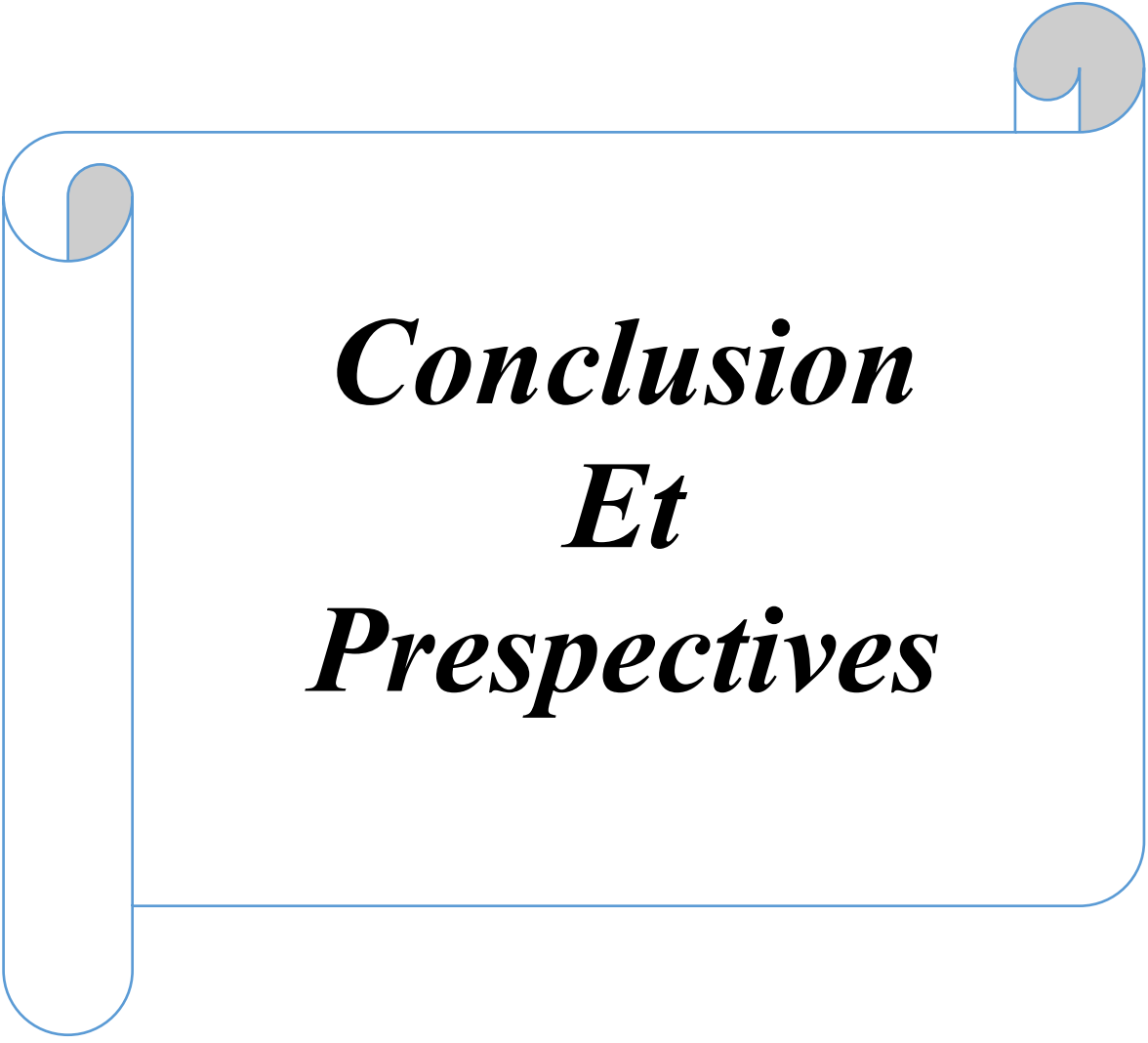
Figure IV.14: Comparaison entre EI% déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de l'EATP.

Références bibliographiques

- [1] -S. Frangini, N. D. Cristofaro, 2004. *Corros. Sci*, 45. 2769-2786.
- [2] -Daoud, D., et al., Corrosion inhibition of mildsteel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. *Corrosion Science*, 2015. **94**: p. 21-37.
- [3]-Kalla, A., et al. Corrosion inhibition of carbonsteel in 1 M H₂SO₄ solution by *Thapsiavillosa* extracts. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2016. **7**(4) : p. 419-429.
- [4]-Faustin, M., et al. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloid extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies. *Corrosion Science*, 2015. **92**: p. 287-300.
- [5]- Lopes-Sesenes, Jose Gonzalo-Rodriguez, Gloria Francisca Dominguez-Patino, Alberto Martinez-Villafane, « corrosion inhibition of carbonsteel by extract of *Buddleia perfoliata* », *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2(2), (2012), 77-90.
- [6] -M. Hazwan Hussin, M. Jain Kassim, *Mater. Chem. Phys*, 2011, 125, 461.
- [7]-A.Y. El-Etre, *Appl. Surface. Science*, 2006, 252, 8521.
- [8]- C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huilte, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. MACIEL, A. Ech-evarria, *Corros, Sci*, 2013, 67, 281.
- [9] -O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti, A. Elidrissi, M. Hamidi. *Portugaliae Electrochemica Acta*, 2008, 26, 283-289.
- [10] -M. Lebrini et al. Corrosion inhibition of C38 steel in M hydrochloric acid medium by alkaloid extract from *Oxandra aeseckii* plant, *Corr. Sci*, 2011, 53, 687-695.
- [11] -A. Hamdy, N. ShEl-Gendy; *Egypt. J. Petr*, 2013, 22, 17.
- [12]- M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, *Corros. Sci*, 2011, 53, 687.
- [13] -Xianghong. Li, 2012. *Corros. Sci*, 62, 163-175.
- [14] - M. Benahmed, M. Lafhal, N. Djeddi, H. Laouer, S. Akkal, et al, 2012. *Advances in Environmental Biology*, 6(12), 4052-4065.
- [15] -. A.K. Vijh, B. E. Conway, *Chem. Rev*, 67 (1967), 623.
- [16] -Li Xianghong, « Inhibition effect of 6-bezylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution », *Corros.Sci.*, 51 (2009), 6200-634.
- [17]- A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1H-pyrrole -2,5- dione derivative as efficient organic inhibitor of carbonsteel corrosion in hydrochloric acid medium : electrochemical, XPS and DFT studies. *Corrosion Science*, 2015, 90, p.572-584.

[18] -C. B Verma, M. Qurichi, and A. Singh, 2-Aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mildsteel in 1M HCL: Electrochemical, thermodynamic, surface and quntumchemicalinvestigation. journal of the taiwanInstitutue of Chemical Enigneers, 2015.49, p.229-239.

[19]-O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti, A. Elidrissi, M. Hamidi, -Difuryl-N Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl. Port. Electrochim. 2008, Acta 26, pp 283-289.



Conclusion
Et
Prespectives

Conclusion générale :

L'objectif principale de ce travail était d'évaluer le pouvoir inhibiteur de l'extrait de la plante *Teucruim poluim. L.*, vis-à-vis la corrosion d'un acier de type **API 5L-X60** dans un milieu **HCl 1N.** par l'utilisation des mesures gravimétriques et des méthodes électrochimiques.

Les résultats obtenues, permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Il y a une bonne concordance des valeurs de taux de recouvrement obtenues à partir des trois méthodes (perte en masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique)) comme le montre dans la **Figure. IV.14.**
- L'efficacité inhibitrice croît avec l'accroissement de la concentration de l'extrait jusqu'à **72 % à 250 ppm** à 20°C.
- Le décroissement de la vitesse de corrosion résultant de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées de l'extrait.
- Le tracé des courbes de polarisations montre que l'extrait de la plante joue le rôle d'un inhibiteur **mixte.**
- Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré que l'inhibition de la corrosion est liée au processus de transfert de charge. La résistance de transfert de charge **augmente** en augmentant la concentration de l'extrait jusqu'à la concentration maximal à 250 ppm. Ceci est expliqué par la formation d'un film protecteur qui inhibe l'effet de corrosion.
- L'étude thermodynamique a montré 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 négative de l'énergie d'adsorption (ΔG_{ads}) indique que le processus d'adsorption **spontané.**
- La valeur calculée de l'énergie libre met en évidence la nature **physique** de l'adsorption.

Finalement, ce travail a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices d'extrait alcaloïde de *teucruim poluim. L.*, dans des milieux corrosifs et avec des pourcentages de l'efficacité inhibitrice assez bien .et aussi pour analyser l'effet de cet extrait comme inhibiteur de corrosion ; dans d'autres médias corrosifs, et sur d'autres types d'aciers.

Perspectives :

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

- Tester les autres extraits restants de cette plante et d'autres plantes pour avoir une efficacité meilleure.
- Refaire les mêmes expériences en considérant d'autres conditions opératoires pour améliorer l'effet d'inhibiteur.

Enfin on précise que l'originalité de ce travail est la découverte d'un autre inhibiteur de corrosion sûr, respectueux de l'environnement et non toxique à base des composés naturels, leurs choix fait partie de cette étude ou nous avons testé un inhibiteur vert allant des propriétés très importantes et sont fréquemment utilisé dans des différents domaines tel que la médecine la pharma-cologie.