



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة العربي التبسي - تبسة

Université Larbi Tébessi – Tébessa –

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

Département : Sciences de la Matière

## MEMOIRE

de fin d'étude Pour l'obtention du diplôme de **MASTER**

**Domaine** : Sciences de la matière

**Filière** : Chimie

**Option** : *Chimie des Produits Naturels*

**Thème** :

Étude expérimentale et statistiques de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide par un inhibiteur vert

Présenté par :

**Bouchoucha Wafa**

**Salhi Ouarda**

Devant le jury :

**Harkati Ibrahim**

**Pr**

**Université de Tébessa**

**Président**

**Boukhedena Wafia**

**MCA**

**Université de Tébessa**

**Rapporteur**

**Bouguessa Sabrina**

**MCA**

**Université de Tébessa**

**Examinatrice**

**Date de soutenance** : 23/06/2022





Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département *Sciences de Matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie de produit 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 : *Bouchoucha Wafa. Salhi Ouarda.*

Intitulé du Sujet : *Étude expérimentale et statistique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide par un inhibiteur vert*

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : *HARKATI Brahim*

Grade : *Prof*

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi – Tébessa-

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

*Quelques fautes d'orthographe.*

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

*Corrections faites selon les recommandations.*

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)

*HARKATI BRAHIM*



Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département de ... Sciences ... de 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 : Bouchoacha Wafa

Régulièrement inscrit (e) : Master

N de carte d'étudiant : 34017808/14

Année universitaire : 2021/2022

Domaine : Sciences de Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de produits naturels

Intitulé :

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.

عن رئيس المجلس العلمي  
ويتضمن  
بمضي  
عقود  
عقود



Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)

W Bouchoacha



Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département de *Sciences 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 : *ouarda Salhi*

Régulièrement inscrit (e) : *master*

N de carte d'étudiant : *3403 4482 /17*

Année universitaire : *2021/2022*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie des produits naturels*

Intitulé :

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.

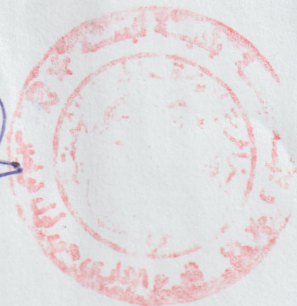
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

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.

11 جويلية 2022

*Signature of the student*  
كاتب راقن التيمسي  
بمضاء السيدة بن عرفة بعلك  
والتوقيع والاسم  
من راقن التيمسي



Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)

*Signature of the student*



## *Dédicace*

*Nous dédions ce modeste projet à :*

*A nos chers et précieux parents, qui ont toujours été là pour nous avec leur soutien, leurs sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un merveilleux*

*À nos très chers frères et sœur.*

*À nos amis.*

*À tous ceux qui nous sont chers*

## Remerciement

*Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu le Tout-Puissant, qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à adresser nos plus vifs remerciements et notre profonde gratitude à notre encadreur de thèse Madame Boukhedena Wafia, maître de conférences à l'Université de Tébessa pour nous avoir proposé le thème de cette thèse. C'est grâce à sa grande disponibilité, ses conseils, ses orientations et ses encouragements que nous avons pu mener à bien ce travail. Nous sommes conscients de l'honneur que nous a fait Harket Ibrahim en étant président du jury et Bouguessa Sabrina pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

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

*Nos plus profonds remerciements vont également à tous mes collègues sans exception, nous n'oublions pas de remercier toutes les personnes qui ont facilité notre travail.*

## Résumé

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1M a été étudiée en l'absence et en présence de l'extrait butanolique de *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter, (EBDV) comme inhibiteur de corrosion. Cette étude se concentre sur l'optimisation de trois paramètres principaux : la concentration de l'inhibiteur, le temps d'immersion et la température sur la corrosion de l'acier au carbone X2C30 inhibée par l'EBDV en utilisant la méthode de perte de poids. La méthode de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour évaluer les variables du processus expérimental influençant la corrosion de l'acier au carbone. L'effet des changements dans le niveau de ces variables sur la corrosion de l'acier a été étudié en utilisant un plan d'expérience basé sur la méthodologie plan composite centré (PCC) avec le logiciel Design Expert 10.0. Des modèles logarithmiques quadratiques ont été obtenus pour modéliser l'efficacité d'inhibition et la vitesse de corrosion. La corrélation obtenue entre les valeurs prédites et expérimentales indique une précision des modèles proposés. Il a été montré dans cette investigation que la RSM est une méthode efficace pour prévoir les paramètres de fonctionnement optimaux de l'inhibiteur étudié dans une solution acide, pour réduire la vitesse de corrosion de l'acier au carbone. Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont prouvé que l'extrait (EBDV) présente des propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier X2C30 en milieu acide chlorhydrique 1M.

**Mots clés :** Corrosion, Acier au carbone, Méthode de surface de réponse, Extrait de plante.



## *Abstract*

Corrosion inhibition of carbon steel in 1M hydrochloric acid solution was studied in the absence and presence of *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter's butanolic extract, (EBDV) as a corrosion inhibitor. This study focuses on the optimization of three main parameters: inhibitor concentration, immersion time and temperature on EBDV-inhibited corrosion of X2C30 carbon steel using the weight loss method. The response surface method (RSM) was used to evaluate the experimental process variables influencing the corrosion of carbon steel. The effect of changes in the level of these variables on the corrosion of the steel was studied using a design of experiment based on the composite centered design (CCD) methodology with Design Expert 10.0 software. Logarithmic quadratic models were obtained to model the inhibition efficiency and corrosion rate. The correlation obtained between the predicted and experimental values indicates an accuracy of the proposed models. It was shown in this investigation that MSR is an effective method for predicting the optimal operating parameters of the studied inhibitor in an acidic solution to reduce the corrosion rate of carbon steel. Gravimetric and electrochemical measurements proved that the extract (EBDV) exhibits corrosion inhibition properties of X2C30 steel in 1M hydrochloric acid medium.

**Keywords:** Corrosion, Carbon steel, Surface response method, Plant extract.

## ملخص

تمت دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حمض الهيدروكلوريك 1M في غياب وفي وجود مستخلص البيوتانول من نبتة *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter (EBDV) كمثبط للتآكل. تركزت هذه الدراسة على تحسين ثلاثة عوامل رئيسية: تركيز المثبط، ووقت الغمر، ودرجة الحرارة على تآكل الصلب الكربوني X2C30 المثبط ب EBDV باستخدام طريقة فقدان الوزن. تم استخدام طريقة سطح الاستجابة (RSM) لتقييم متغيرات العملية التجريبية المؤثرة على تآكل الفولاذ الكربوني. تمت دراسة تأثير التغيرات في مستوى هذه المتغيرات على تآكل الفولاذ باستخدام تصميم التجربة المرتكز على منهجية التصميم المركب (PCC) باستخدام برنامج Design Expert 10.0. تم الحصول على نماذج لوغاريتمية من الدرجة الثانية ووضع نموذج لكفاءة التثبيط ومعدل التآكل، ويشير الارتباط الذي تم الحصول عليه بين النتائج المتوقعة والنتائج التجريبية إلى دقة النماذج المقترحة، وقد تبين في هذا البحث أن RSM هي طريقة فعالة للتنبؤ بمعلمات التشغيل المثلى للمثبط المدروس في محلول حامض لتقليل معدل تآكل الصلب الكربوني. أثبتت القياسات الجاذبية والكهروكيميائية أن المستخلص (EBDV) له خصائص منع تآكل لفولاذ X2C30 في وسط حمض الهيدروكلوريك 1M.

الكلمات المفتاحية: تآكل، فولاذ كربوني، طريقة سطح الاستجابة، مستخلص نباتي

## LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
t	Temps	Heure
s	Surface de l'acier	$Cm^2$
m	Masse	mg
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion	$mg/Cm^2.h$
EI	Efficacité inhibitrice	%
Y	Réponse prédite par le modèle	/
$\theta$	Taux de recouvrement	/
$I_{corr}$	Densité du courant de corrosion	$mA/cm^2$
$\alpha$	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	/
$R_p$	Résistance de polarisation	$\Omega.Cm^2$
$K_{ads}$	La constant d'équilibre du processus d'adsorption.	l/mg
$C_{inh}$	La concentration en inhibiteur	(mg /l) ou (ppm)
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	mV
Z	Impédance	$\Omega.Cm^2$
T	Température	Kelvin
E	Potentiel	V
$\Delta G^{\circ}_{ads}$	Energie d'adsorption libre	J/mol
$\Delta H_a$	l'enthalpie d'activation	J/mol .K
$\Delta S_a$	l'entropie d'activation	J /mol .K
$\Delta S^{\circ}_{ads}$	L'entropie standard d'adsorption	J /mol .K
$\Delta S^{\circ}_a$	L'entropie standard d'activation	J/mol .K
$\Delta H^{\circ}_a$	L'enthalpie standard d'activation	KJ/mol
$\Delta H^{\circ}_{ads}$	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
$E_a$	Energie d'activation	KJ/mol
$N_a$	Nombre d'Avogadro	J /K
H	Constante de Planck	Atome/mol
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge	$Ohm.Cm^2$

$C_{dl}$	La capacité de la double couche	$\mu .F .cm^{-2}$
$Z$	Partie imaginaire de l'impédance	$Ohm . Cm^2$
$\beta\alpha$	Coefficient de Tafel anodique	mV
$\beta c$	Coefficient de Tafel cathodique	mV
$R, R_{ajusté}^2$	Coefficients de détermination	/
$Y$	La réponse de la model	/
$X_i, X_j, X_k$	Les niveaux des facteurs $i, j, k$	/
$I, j, k$	Les facteurs de plan	/
$a_0$	Le coefficient constant du modèle	/
$a_i$	Le coefficient du facteur $i$	/
$a_{ij}$	Le coefficient du term $x_1 x_2$	/
$X_1 . X_2$	Les facteurs codées du model	/
$R$	Le coefficient de corrélation	/
$ZI_m$	Partie imaginaire de l'impédance	$Ohm. cm^2$
$ZR_e$	Partie réelle de l'impédance	$Ohm. cm^2$
$N$	Nombre d'expériences	/
$K$	Nombre de variables.	/
$F$	Fréquence	Hz
$R$	La constate des gaz parfaits	J/K.mol

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
HCl	Acide chlorhydrique
1.0 M	Une fois molaire
ER	Électrode de référence.
ET	Électrode de travail.
Hz	Hertz
CE	Contre Electrode.
SEI	Spectroscopie d'impédance Electrochimique
ECS	Electrode de Calomel Saturé.
OCP	Potentiel en circuit ouvert
EBDV	Extrait butanolique <i>Dittrichia viscosa</i>
<i>n - BuOH</i>	Butanol
DCM	Dichlorométhane.
AcOEt	Acétate d'éthyle.

## Liste des figures

### Revue bibliographique

Figure I.1 : Mécanisme de corrosion des aciers ordinaires en présence de chlorure	6
Figure I.2 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.	7
Figure I.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	8

### Méthodologie des plans d'expériences

Figure II.1 : Organigramme général de traitement des plans d'expériences	17
Figure II.2 : Formulation du problème expérimental	19
Figure II.3 : Domaine et niveaux du facteur	19
Figure II.4 : Surface de réponse	20
Figure II.5 : Espace expérimental	20
Figure II.6 : Domaine d'étude	21
Figure II.7: Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.	21
Figure II.8 : Effet d'un facteur	22
Figure II.9 : Courbes d'interactions.	23
Figure II.10 : Emplacement des points expérimentaux pour un plan factoriel complet	24
Figure II.11 : Composition d'un plan composite centré.	26
Figure II.12 : Les points expérimentaux pour trois facteurs suivant un plan composite central	28
Figure II.13: Courbe de contour et surface de réponses	30

### Méthodes et procédures expérimentales

#### Partie 1 : Méthodes expérimentales

Figure.III.1 : Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).	35
Figure.III.2 : Courbe potentiel en fonction du temps.	36
Figure.III.3 : Courbe de polarisation : principe de construction.	36
Figure. III.4 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	37
Figure. III.5 : signal caractéristique d'une perturbation électrochimique	38
Figure.III.6 : déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.	39
Figure.III.7 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	40
Figure.III.8 : Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode	41
Figure.III.9 : Appareil de polissage (Grinder-Polisse)	42
Figure.III.10 : Dispositif de mesures électrochimiques	42
Figure.III.11 : Electrode de travail utilisée dans cette investigation.	43

## Partie 2 : Etude botanique de la plante *Dittrichia viscosa*

Figure.III.12 : Photo de la plante <i>Dittrichia viscosa</i> (L)	44
Figure.III.13 : Répartition géographique du genre <i>Dittrichia</i> .	45
Figure.III.14: plante sèche et coupée.	46
Figure.III.15: Macération.	46
Figure.III.16: Filtration.	46
Figure.III.17 : Evaporateur rotatif.	47
Figure.III.18: Résidu dissous dans l'eau chaude.	47
Figure.III.19: Extraction liquide-liquide de DCM.	47
Figure.III.20: Extraction liquide-liquide de l'AcOEt.	47
Figure.III.21: Extraction liquide-liquide de n-BuOH	47
Figure.III.22: Extrait DCM.	48
Figure.III.23: Extrait AcOEt.	48
Figure.III.24: Extrait n-BuOH.	48

## Exploitation et modélisation des résultats

Figure.IV.1 : Plan composite central considéré dans cette étude.	55
Figure.IV.2 : Matrice composite centrale sur les facteurs codés utilisée dans cette étude.	57
Figure.IV.3 : Matrice composite centrale sur les facteurs décodés utilisée dans cette étude.	59
Figure IV.4 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les facteurs : concentration de l'EBDV (a), température (b) et temps d'immersion (c).	61
Figure IV.5 : Corrélation entre la vitesse de corrosion : concentration de l'EBDV (a), température (b) et temps d'immersion (c).	62
Figure IV.6 : Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales pour l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion.	66
Figure IV.7 : Réponses mesurée en fonction des réponses calculée pour les deux modèles.	70
Figure IV.8 : Différents profils des courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes aux interactions $X_1X_3$ (a) et $X_2X_3$ (b) de l'efficacité inhibitrice.	73
Figure IV.9 : Différents profils des courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes aux interactions $X_1X_2$ (a) et $X_2X_3$ (b) de la vitesse de corrosion.	76
Figure IV.10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	79
Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures	79
Figure IV.12 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	80
Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	80
Figure IV.14 : La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	82
Figure IV.15 : La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBDV.	85

Figure IV.16 : La variation de $\text{Ln} \left( \frac{V_{corrG}}{T} \right)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBDV.	85
Figure IV.17 : Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier X2C30 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV.	87
Figure IV.18 : Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier X2C30 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EBDV à 20°C.	88
Figure IV.19 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier X2C30 dans HCl (1M) en présence de l'EBDV à différentes concentrations à 20°C.	90
Figure IV.20 : Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus de l'acier X2C30 dans HCl (1 M) à différentes concentrations en présence de l'EBDV. (a) représentation du module en fonction de la fréquence. (b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.	91
Figure IV.21 : Courbe d'ajustement de l'efficacité d'inhibition (a) et la vitesse de corrosion (b) expérimentale par rapport à celle prédite obtenue par les deux modèles.	92



## Liste des tableaux

### Revue bibliographique

Tableau I.1 : Liste d'extraits de plantes entant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers dans l'acide chlorhydrique.	10
--	----

### Méthodologie des plans d'expériences

Tableau II. 1 : Plan d'expérience de type composite centré.	27
---	----

### Méthodes et procédures expérimentales

#### Partie 1 : Méthodes expérimentales

Tableau III.1 :Composition chimique de l'acier X2C30.	41
---	----

### Exploitation et modélisation des résultats

Tableau IV.1 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier X2C30 dans HCl 1M en présence de l'EBDV.	52
--	----

Tableau IV.2 : Influence de la concentration de l'EBDV sur l'efficacité inhibitrice	53
---	----

Tableau IV.3: Niveaux des facteurs utilisés par la méthodologie de la conception composite centrée.	54
---	----

Tableau IV.4 : Matrice composite centrale codée des facteurs ( $X_1$ ), ( $X_2$ ) et ( $X_3$ ) et les valeurs expérimentale des réponses ( $Y_1$ ) et ( $Y_2$ ) obtenues par des mesures de perte de poids.	56
---	----

Tableau IV.5: Matrice composite centrale décodée des facteurs ( $X_1$ ), ( $X_2$ ) et ( $X_3$ ) et les valeurs expérimentale des réponses ( $Y_1$ ) et ( $Y_2$ ) obtenues par des mesures de perte de poids.	58
--	----

Tableau VI.6 : Corrélations entre la variation de la réponse $EI_G$ et $V_{corr}$ en fonction des trois facteurs.	63
---	----

Tableau VI.7 : ANOVA pour un modèle quadratique estimé pour les deux réponses $Y_1$ et $Y_2$ obtenue par des mesures de perte de poids.	63
---	----

Tableau IV.8 : ANOVA pour un modèle quadratique estimé pour les deux réponses $Y_1$ et $Y_2$ obtenue après exclusion des termes non significatifs (unité codée).	67
--	----

Tableau IV.9 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour les deux réponses $Y_1$ (Efficacité inhibitrice) et $Y_2$ (Vitesse de corrosion).	69
---	----

Tableau IV.10 : Calcul des résidus de la réponse $EI_G$ .	71
---	----

Tableau IV.11 : Calcul des résidus de la réponse $V_{corr}$	71
---	----

Tableau IV.12 : Calcul de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion à partir des deux modèles proposés en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV à différentes températures après 3h d'immersion.	77
Tableau IV.13 : Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.	81
Tableau IV.14 : Constantes d'adsorption $K_{ads}$ à différentes températures.	81
Tableau IV.15 : Paramètre thermodynamique de l'EDCR en milieu HCl 1M pour différentes températures.	83
Tableau IV.16 : Paramètres d'activation de l'acier X2C30 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV.	86
Tableau IV.17 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier X2C30 dans HCl 1M en absence et en présence de l'EBDV.	88
Tableau IV.18 : Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBDV.	91
Tableau IV.19 : Efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la concentration d'EBDV des valeurs expérimentales et calculées d'après le modèle.	93

**Table des matières**

Introduction générale	1
-----------------------	---

**Chapitre I : Revue bibliographique**

I.1.Introduction	6
I.2.Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique	6
I.2.1. Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique	6
I.2.2. Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	6
I.3. Inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide	7
I.3.1. Mécanismes d'adsorption	8
I.3.1.1. Adsorption physique	8
I.3.1.2. Adsorption chimique	9
I.3.1.3. Isothermes d'adsorption	9
I.4. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles	10
Références bibliographiques	11

**Chapitre II : Méthodologie des plans d'expériences**

II.1 Introduction	16
II.2 Définition	16
II.3 Démarche méthodologique	16
II.4 Les principaux avantages des plans d'expériences	18
II.5 Conditions d'application des plans d'expériences	18
II.6 Vocabulaire de base des plans d'expériences	18
II.6.1 Facteur	19
II.6.2 Réponse	19
II.6.3 Espace expérimental	20
II.6.4 Domaine d'étude	20
II.6.5 Matrice d'expérience	21
II.6.6 Plan d'expérimentation	21
II.6.7 L'effet d'un facteur	22
II.6.8 Interaction	22
II.7 Modélisation des résultats par le plan d'expériences	23

II.8 Différents types de plan d'expérience	23
II.8.1 Plans factoriels complets (PFC)	24
II.8.2 Les plans factoriels fractionnaires (PFF)	25
II.8.3 Plans pour surfaces de réponse	25
II.9 Optimisation des surfaces de réponses	27
II.10. Construction du plan d'expérience	27
II.11 Evaluation de la qualité du modèle	28
II.11.1 Analyse de la variance	29
II.11.2 Ficher (F-value)	29
II.11.3 Probabilité (P-value)	29
II.11.4 Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2_{ajusté}$ )	29
II.11.5. Résidus	30
Références bibliographiques	31

### Chapitre III

#### Méthodes et procédures expérimentales

III.1.1 Introduction	34
----------------------	----

#### Partie 1 : Méthodes expérimentales

III.1.2 Méthodes	34
III.1.2.1. Méthode gravimétrique	34
III.1.2.2. Méthodes électrochimiques	35
III.1.2.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	35
III.1.2.2.2 Courbe de polarisation (CP)	36
III.1.2.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	37
III.1.2.2.3.1 Principe de fonctionnement de EIS	38
III.1.2.2.3.2 Représentation graphique de l'impédance	40
III.1.3 Procédures expérimentales	41
III.1.3.1 Matériau utilisé	41
III.1.3.2 Préparation des plaques d'acier	41
III.1.3.3 Préparations des solutions	42
III.1.3.4 Les mesures électrochimiques	42

#### Partie 2 : Etude botanique de la plante *Dittrichia viscosa*

III.2.1 La famille des Asteraceae	43
III.2.2 Distribution géographique	44
III.2.3 Description botanique du genre <i>Dittrichia</i>	44
III.2.4 Répartition géographique	44
III.2.5 Description botanique de l'espèce <i>Dittrichiaviscosa(L.) Greuter</i>	45
III.2.6 Extraction de la plante <i>Dittrichiaviscosa</i>	45
III.2.6.1 Macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide)	45
III.2.6.2 Evaporation	46
III.2.6.3 Filtration et extraction	47
Références bibliographiques	49

## Chapitre IV

### Exploitation et modélisation des résultats

IV.1. Introduction	51
IV.2. Effet du temps d'immersion	51
IV.3. Effet de la concentration	52
IV.4. Mise en œuvre de plans expérimentaux	53
IV.4.1 Réponse	53
IV.4.2 Facteurs influençant	54
IV.4.3 Modèle mathématique	54
IV.4.4. Conception d'expériences	55
IV.4.5. Plan composite central	55
IV.5. Résultats statistiques et interprétation	60
IV.5.1 Analyse descriptive	60
IV.5.2 Analyse de variance	63
IV.5.3 Vérification de l'adéquation du modèle	64
IV.5.4 Conclusion	66
IV.6 Détermination du modèle mathématique	66
IV.7. Validation du modèle	68
IV.7.1 Validation primaire du modèle	68
IV.7.2 Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées	69
IV.8. Analyse des résidus	70

IV.9. La représentation graphique du modèle et L'obtenir des conditions optimales	72
IV.9.1. L'effet des interactions sur l'efficacité inhibitrice	72
IV.9.2. L'effet des interactions sur de la vitesse de corrosion	74
IV.10. Calcul de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion à différentes températures à partir des deux modèles	77
IV.11. Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier	78
IV.12. Détermination des énergies d'activation	84
IV.13. Détermination de l'efficacité inhibitrice par les techniques électrochimiques à 20°C	87
IV.13.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps	87
IV.13.2. Polarisation potentiodynamique	87
IV.13.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	89
IV.14. Comparaison entre l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion expérimentale et calculée d'après les deux modèles	92
Références bibliographiques	97
Conclusion générale	99

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'acier et ses alliages sont largement utilisés dans la construction des réservoirs, des équipements de raffineries de pétrole et des tuyaux. Ces matériaux sont très sensibles à la corrosion et présentent une faible résistance à l'agressivité des milieux acides. Les solutions acides sont souvent utilisées pour éliminer le tartre et la rouille indésirables dans de nombreux processus industriels. L'acide le plus commercialisé et le plus utilisé est l'acide chlorhydrique. Il existe plusieurs méthodes pour contrôler la corrosion de l'acier. Les inhibiteurs de corrosion restent parmi les meilleures et les plus pratiques méthodes [1-4].

Les inhibiteurs sont utilisés pour contrôler la dissolution du fer ainsi que la consommation d'acide [5,6]. Les recherches sur les inhibiteurs couvrent une variété d'activités, allant des mécanismes de protection à la surveillance des systèmes industriels dans lesquels les inhibiteurs sont utilisés, en passant par la découverte et la synthèse de nouveaux composés et l'évaluation de produits commerciaux compétitifs [7]. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances organiques et inorganiques qui sont ajoutées à l'environnement corrosif pour réduire ou éliminer la corrosion. Ces derniers s'adsorbent sur la surface du métal et modifient la structure de la double couche électrique. Le processus d'adsorption dépend en grande partie de la structure moléculaire. Néanmoins, l'utilisation de certains inhibiteurs chimiques organiques et inorganiques est limitée car leurs composés de synthèse sont très coûteux, leur biodégradabilité est réduite et ils sont toxiques et dangereux pour l'homme et l'environnement.

Des recherches récentes se concentrent sur les propriétés d'inhibition de la corrosion des extraits naturels de plantes [8,9]. Ceux-ci sont des sources extrêmement riches de composés chimiques naturels écologiques et non toxique, peu coûteux, disponibles, renouvelables et peuvent être extraits par des procédures simples.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études expérimentales sur l'inhibition de la corrosion des surfaces métalliques. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone X2C30 par l'extrait butanolique de la plante *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter dénommé (EBDV) dans l'acide chlorhydrique 1 M. Nous avons utilisé des techniques électrochimiques et gravimétriques qui ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

La méthodologie de surface de réponse (RSM) basée sur le plan composite centré (PCC) en tant que technique statistique multi variée [10] a été utilisée pour optimiser les



niveaux des facteurs de fonctionnement les plus importants permettant d'améliorer les taux des réponses [11]. Les deux réponses choisies sont l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion. La génération du plan d'expériences, l'analyse statistique et représentation graphique du modèle, l'obtention des conditions optimale ont été réalisés à l'aide du logiciel design-Expert version 10.0.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres décrits comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.
- Le deuxième chapitre est consacré à une présentation et à une recherche bibliographique des méthodes statistiques basées sur le plan composite centré.
- Le troisième chapitre est divisé en deux parties : la première partie décrit les méthodes d'étude permettant d'analyser le phénomène de corrosion (méthode gravimétrique et électrochimique). La seconde partie est réservée à une étude botanique de la plante *Dittrichiaviscosa* et à son extraction.
- Le quatrième chapitre présente les résultats et les discussions appropriées.

A la fin, nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale.

**Références bibliographiques**

- [1] G. TrabANELLI, Inhibitors-An oldremedy for a new challenge, *Corrosion Journal*, Vol. 6, pp. 410-419, (1991).
- [2] J. Liu, W. Yu, J. Zhang, S. Hu, L. You, G. Qjao, Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO corrosion, *Applied Surface Science*, Vol.256, pp. 4729-4733, (2010).
- [3] B.I. Ita, A Study of corrosion inhibition of mild steel in 0.1M hydrochloric acid by o-vanillin hydrazone, *Bulletin of electrochemistry*, Vol.8, pp. 363-370, (2004) .
- [4] S.A. Odoemelam, N.O.Eddy, Sparfloxacin and norfloxacin as corrosion inhibitors for mild steel: kinetics, thermodynamics and adsorption consideration, *Journal of Materials Science*, Vol.4, pp. 1-8, (2008).
- [5] Ameer, M.A., Fekry A.M., Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride, *International journal of hydrogen energy*, (2010), 35, 11387 - 11396.
- [6] Musa, A. Y., Khadom, A. A., Kadhum, A. H., 2010. Kinetic Approach to Mild Steel Corrosion Inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (2010), 41, 126-128.
- [7] Khaled, K.F., Studies of the corrosion inhibition of copper in sodium chloride solutions using chemical and electrochemical measurements, *Materials Chemistry and Physics*. (2011), 125, 427–433.
- [8] Yaro, A. S., Al-Jendeel, H., Khadom, A. A., Cathodic Protection System of Copper-Zinc-Saline Water in Presence of Bacteria, *Desalination*, (2011), 270, 193 – 198.
- [9] Hazwan M., Hussin, M. Jain Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambire extract on mild steel in 1M HCl, *Materials Chemistry and Physics* (2011), 125, 461–468.
- [10] A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 11002-11011.
- [11] J.-K. Im, I.-H. Cho, S.-K. Kim, K.-D. Zoh, *Desalination* 285 (2012) 306-314.

# **Chapitre I : Revue bibliographique**

## I.1. Introduction

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique est, également, présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion.

## I.2. Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique

L'acier au carbone est largement utilisé, son application touche un vaste secteur industriel, son inconvénient majeur est sa vulnérabilité à la corrosion, surtout lorsqu'il est en contact avec un milieu agressif tel que l'acide chlorhydrique.

Dans un tel milieu, le métal subit une attaque immédiate avec formation d'ions ferreux (dissolution anodique) et dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (Eq. I.1) ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (Eq. I.2) :



Autrement dit, la corrosion de l'acier au carbone est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant ( $\text{H}^+$ ), comme le montre la réaction globale (Eq. I.3).



Les ions ferreux  $\text{Fe}^{+2}$  passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ .

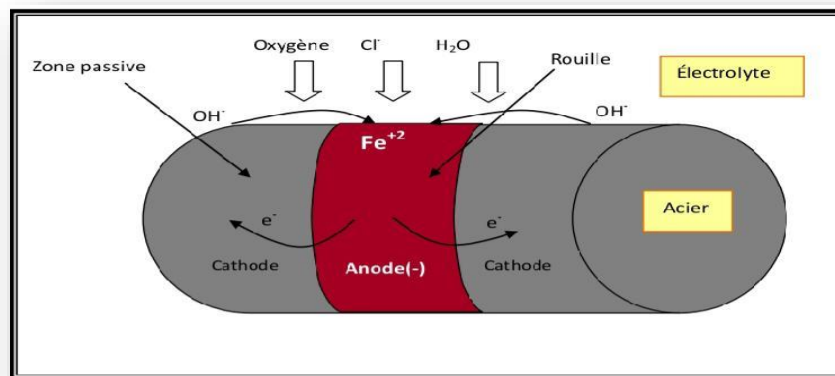
### I.2.1 Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction [1]. En effet, la porosité de cette couche va contrôler les vitesses de corrosion. Généralement, en milieu acide chlorhydrique, les anions  $Cl^-$  peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit :



$FeCl_2$  est un produit instable, il sera oxydé en  $FeOOH$ , et  $Cl^-$  se libère à nouveau, pour redémarrer un nouveau cycle [2]. Le  $FeOOH$  peut se transformer en  $Fe_2O_3$  (hématite), en présence d'oxygène et en  $Fe_3O_4$  (magnétite) si l'oxygène est insuffisant. En général, en milieu acide, l'acier subit une corrosion généralisée induite par les protons solvates  $H^+$  et il se forme une couche de produit de corrosion composée principalement de  $Fe_2O_3$  [3].

Une cellule de corrosion n'existe que lorsqu'un potentiel électrochimique est présent. Le potentiel électrochimique peut être généré de deux façons, soit par une différence dans la nature des métaux ou par une différence de concentration de certains ions au voisinage de l'acier (cas des  $Cl^-$ ). La **figure (I.1)** présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers en présence de chlorure [4].



**Figure I.1:** Mécanisme de corrosion des aciers ordinaires en présence de chlorure

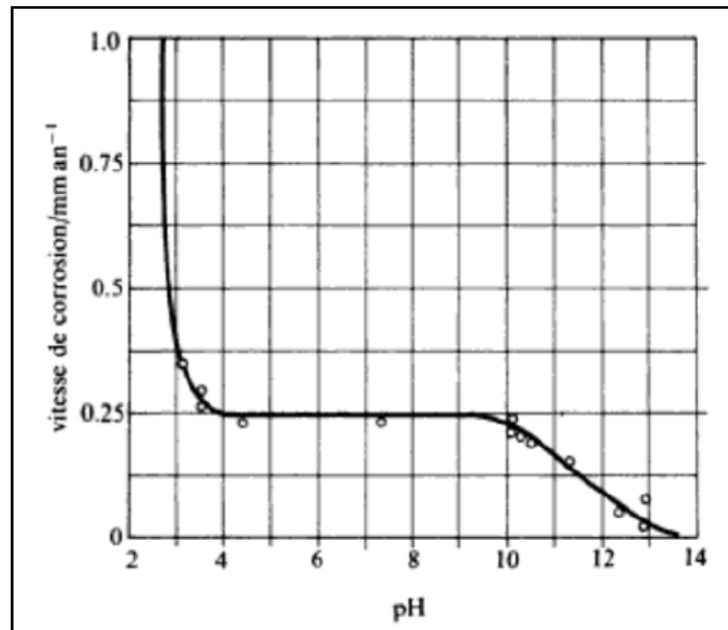
### I.2.2 Les paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont 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 de l' $O_2$  [5,6].

#### a) Influence du pH

Comme le montre la **Figure (I.2)** [1], en milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers dépend du pH. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide.



**Figure I.2 :** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.

#### b) Influence de la température

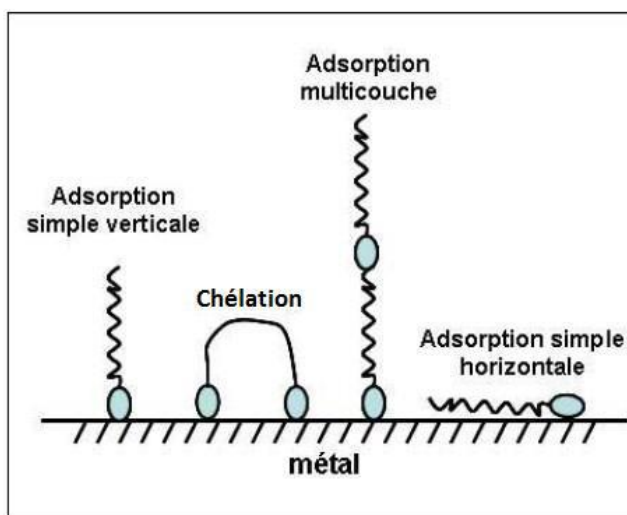
Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [7].

### 1.3 Inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide

Les molécules de type organiques ont les plus fréquemment utilisées en milieux acides [8-11]. Ces inhibiteurs se caractérisent par leur mode d'inhibition qui repose sur l'adsorption à la surface du métal. Nous distinguons deux catégories de ce type d'inhibiteurs, les composés synthétiques, dont la plus part sont coûteux et toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [12], et les composés issus de sources naturelles comme les extraits et huiles de plantes, biodégradables, moins chers et qui n'ont aucun effet nocif sur l'environnement.

### 1.3.1 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption est la première étape de la formation d'un film ou d'une couche de protection contre la corrosion en présence de milieux agressifs qui se produisent sur les surfaces métalliques des sites actifs. Plusieurs facteurs affectent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique et l'isolent, y compris le mode d'adsorption, les caractéristiques chimiques et électroniques de l'inhibiteur, la température, le type d'électrolyte utilisé, les effets stériques et la nature et la charge de surface des métaux [13]. L'adsorption sur les surfaces corrodées se rapproche d'une adsorption en régime permanent qui peut être une adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), ou un mécanisme d'adsorption mixte considéré comme idéal pour une inhibition efficace de la corrosion [14]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté dans la **Figure (I.3)**.



**Figure I.3** : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [14].

#### 1.3.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existantes entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [15].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaires [15].

### 1.3.1.2 Adsorption chimique

La chimisorption est un mécanisme qui fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [16]. 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.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [17,18]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre,  $O < N < S < Se < P$ .

### 1.3.1.3 Isothermes d'adsorption

Les composés organiques présentent un effet inhibiteur par adsorption sur surface métallique, et certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisées pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion [19]. Différents auteurs utilisent les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes [20, 21].

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

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir**

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (I.5)$$

- **Isotherme d'adsorption de Temkin**

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{ads} C_{inh} \quad (I.6)$$

- **Isotherme d'adsorption de Frumkin**

$$\ln \left[ \frac{C(1-\theta)}{\theta} \right] = \ln K_{ads} + \alpha \theta \quad (I.7)$$

- **Isotherme d'adsorption de Freundlich**

$$\log \theta = \log K_{ads} + a \log C \quad (I.8)$$



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

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

$\theta$ : le taux de recouvrement de la surface.

$C_{inh}$ : la concentration de l'inhibiteur.

#### 1.4 L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines d'entre elles, des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [22-25].

La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [26]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante vu que celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et sont abondantes.

Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [27-31].

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont été consacrées à l'étude de l'inhibition de la corrosion des aciers en milieu HCl par les extraits de plantes, pour ne citer que quelques-unes, le Tableau I.1, regroupe quelques travaux et références bibliographiques.

**Tableau I.1** : Liste d'extraits de plantes entant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers dans l'acide chlorhydrique

Inhibiteur vert	blanc	Concentration critique (ppm)	EI (%)	Ref
<i>Extrait d'Euphorbiafalcata</i>	HCl (1M)	3000	93	[32]
<i>Extrait de Bupleurumlancifolium</i>	HCl (1M)	700	95.32	[33]
<i>Extrait de Rothmannialongiflora</i>	HCl (1M)	1000	83.70	[34]
<i>Extrait de Spirulinaplatensi</i>	HCl (1M)	500	75.82	[35]
<i>Extrait de Ammivisnaga</i>	HCl (2M)	300	98.27	[36]
<i>PulicariaUndulata</i>	HCl (1M)	300	84.9	[37]
<i>TragacanthGum</i>	HCl (1M)	500	93.4	[38]
<i>Cassia Angustifolia</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M)	300	95	[39]
<i>CommelinabenghalensisLeaves</i>	HCl (1M)	900	93.4	[40]

**Références bibliographiques**

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, *Presses polytechniques et Universitaires Romandes*, Lausanne, Vol.12 (1997),pp.552.
- [2] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li Y. Huang, In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbonsteel in solution containing  $\text{Cl}^-$ . *Engineering Failure Analysis*, Vol. 18 (2011), pp.1981-1989.
- [3] M. Pagitsas, M. Pavlidou D. Sazou, Localized passivity breakdown of iron in chlorate- and perchlorate-containing sulphuric acid solutions: A study based on current oscillations and a point defect model. *Electrochimical Acta*, Vol.53 (2008), pp.4784-4795.
- [4] ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, *ASM International. ISBN electronic*, Vol.13 (2003),pp.978-1-62708-182-5.
- [5] H. Uhlig, « corrosion et protection ». *Ed. DUNOD*, Paris (1970),pp.374.
- [6] P. Olav Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, *CorrOcean USA, Paper*, Nace, Houston, (1998), pp.98083.
- [7] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” *207th meeting of the electrochemical society*, Quebec City (Canada), Vol. 51(2005),pp.4011-4018
- [8] P. Morales-Gil, M. S. Walczak, R. A. Cottis, J. M. Romero, R. Lindsay, Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenzimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, Vol. 85 (2014), pp.109-114.
- [9] H. Bouammali, C. Jama, K. Bekkouch, A. Aouniti, et al., Anticorrosion potential of diethylenetriaminepentakis (methylphosphonic) acid on carbonsteel in hydrochloric acid solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 25 (2015), pp. 270-276.
- [10] R. Fuchs-Godec, Inhibitory effect of non-ionic surfactants of the TRITON-X series on the corrosion of carbonsteel in sulphuric acid, *Electrochimica Acta*, Vol.52 (2007), pp.4974-4981.
- [11] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, et al., New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbonsteel corrosion in hydrochloric acid medium: *Electrochemical, XPS and DFT studies*, *Corrosion Science*, Vol. 90 (2015), pp.572-584.
- [12] H. Kaco, Z. Sarani, N. K. Othman, S. Gan, et al., Enhanced corrosion inhibition using purified tannin in HCl medium, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Vol. 22 (2018), pp.931-942.

- [13] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.University. Ferrara, Italy, (1980), pp.453.
- [14]Maayta. AK, Al-Rawashdeh. NAF. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminumby someorganiccompound. *Corrosion Science*. Vol. 46 (2004), pp.1129-1140.
- [15] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, *Butterworths*, London, (1962), pp.147.
- [16] N. Hackerman, A.C. Makrides, Action of Polar OrganicInhibitors in Acid Dissolution of Metals, *J. of Ind. And Eng. Chem.*, Vol. 46 (1954), pp.523.
- [17] E. Mc Cafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, SciencePress, Princeton, N.J, (1979), pp.279.
- [18] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987), pp.119.
- [19] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bambooleafextract, *Corrosion Science*, Vol. 62(2012), pp.163-175.
- [20] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta*formildsteelin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian journal of chemistry*, *Arabian journal of chemistry*, Vol. 9 (2016), pp.209-224.
- [21] D. B. Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *J. Mater. Environ. Science*. Vol. 4 (6) (2013), pp.855-866.
- [22] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mildsteel in industrialcoolingsystems, *Proce edings from European Federation of corrosion (EUROCORR. '97)*, I (1997), pp.186.
- [23] J. P. J. Magufuli , The potential of Anacardiacacid Self-AssembledMonolayersfrom Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings, PhDThesis, University of Dar es Salaam, (2009).
- [24] D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekkar, N. Sundarsanan, et al, Plant basedalkaloidsinhibits corrosion of marine alloy, *Anti Corros. MethodMaterial*, Vol. 44 (1997), pp.186-194.
- [25] J. N. Y. Philip, J. Buchweishaija, et L. L. Mkyula, Cashew Nut Shell Liquid as an alternative corrosion inhibitor for carbonsteels, *Tanz. J. Sci.*, Vol. 27 (2001), pp.9-19.
- [26] M.H.H. Nkunya, *Natural chemicals for disease and insect management*, Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam, (2002).

- [27] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci.*, Vol. 48 (2006), pp.765-2779.
- [28] E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using Caricapapayaleaves extract, *W. Afri. Jour. Biol. Appl. Chem.*, Vol. 41 (1996), pp.21-27.
- [29] E. E. Ebenso, U. J. Ibok, U. J. Ekpe, S. Umoren, et al., Corrosion inhibition studies of some plant extracts on aluminum in acidic medium. *Trans. of SAEST*, Vol. 39 (2004), pp.117-123.
- [30] M. Faustin, A. Maciuk, M. Lebrini, F. Robert, et al., Isolation of Geissospermum laeve alkaloids by pH-zone refining centrifugal partition chromatography for metal corrosion studies, *Planta Med*, Vol. 78 (2012), pp.1270.
- [31] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, Aqueous extract of *Rosemarinus officinalis* L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution, *Journal of Applied Electrochem*, Vol. 30 (2000), pp.823-830.
- [32] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials chemistry and physics*, Vol. 141 (2013), pp.240-247.
- [33] M. Benahmed, I. Selatnia, A. Achouri, H. Laouer, N. Gherraf, S. Akkal, Steel Corrosion Inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) Extract in Acid Solution, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 68 (2015), pp.393-401.
- [34] C. O. Akalezi, E. E. Oguzie, C. E. Ogukwe, E. A. Ejele, *Rothmannia longiflora* extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *International Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 6 (2015), pp.273-284.
- [35] C. Kamal, M. G. Sethuraman, *Spirulina platensis* A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 5 (2012), pp.155-161.
- [36] A.Y. El-Etre, Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel, *Applied Surface Science*, Vol. 252 (2006), pp.8521-8525.
- [37] A. S. Fouda, M. Eissa, G. Y. Elewady, W.T. El behairy, Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution Using *Pulicaria undulata* Plant Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 12 (2017), pp.9212-9230.
- [38] M. Mobin, O. M. Rizvi, L. O. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, Biopolymer from *Tragacanth Gum* as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1 M HCl Solution, *ACS Omega*, Vol. 2 (2017), pp.3997-4008.

- [39] A.S. FOUUDA et al, 2018 Chemical Science Transactions, Vol. 7 (2018) 163-180.
- [40] K. R. Ahamed, B. A. Farzana, S. J. Diraviam, R. Dorothy, et al, MildSteel Corrosion Inhibition by the Aqueous Extract of Commelina benghalensis Leaves, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 37 (2019), pp.51-70.

# **Chapitre II : Méthodologie des plans d'expériences**

## II.1 Introduction

Le premier chapitre de ce mémoire a permis de présenter le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique a été également, présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion. Les extraits de plantes sont généralement obtenus par des procédés d'extraction simples [1,2] et présentent de bonnes propriétés inhibitrices. L'objectif principale de ce chapitre est de réaliser une synthèse bibliographique sur les méthodes statistiques (Méthodologie des plans d'expériences).

## II.2 Définition

Un plan d'expérience est une approche statistique permettant de maîtriser un problème à plusieurs paramètres (facteurs) tout en suivant un programme préconçu des différentes expériences qu'on se doit effectuer. Il a pour but de minimiser le nombre d'essais pour obtenir des résultats fiables qui reflètent la variation réelle du phénomène étudié en fonction de ses diverses caractéristiques. Il est évident que si les expériences sont effectuées de manière aléatoire, le résultat obtenu sera également aléatoire, alors, il est nécessaire de planifier les expériences de telle manière à obtenir des informations intéressantes et avoir comment choisir les expériences pour [3]:

- ✓ Avoir des meilleurs résultats,
- ✓ Eviter de réaliser des expériences inutiles,
- ✓ Obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- ✓ Permettre d'avancer à coup sûr,
- ✓ Etablir la modélisation du phénomène étudié,
- ✓ Apercevoir la solution optimale. [4]

La résolution de ces problèmes se fait à l'aide des logiciels de construction des plans d'expériences (comme SPSS, design-expert...) qui nous donne les résultats et les représentations graphiques qui les illustrent [5].

## II.3 Démarche méthodologique

Le schéma ci-après (Figure II.1) présente un organigramme général de traitement des plans d'expériences [6].

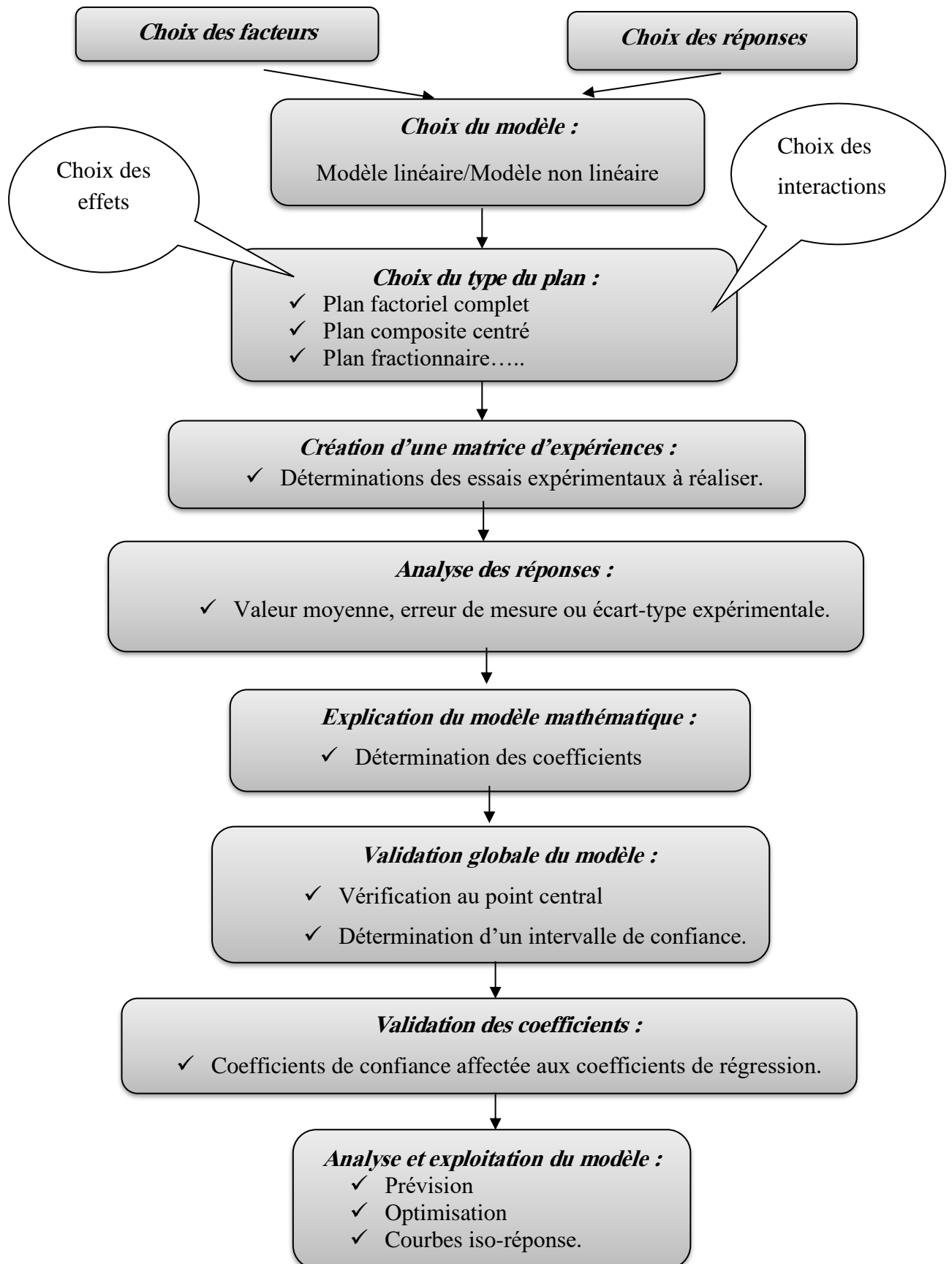


Figure II.1 : Organigramme général de traitement des plans d'expériences [7]



#### II.4 Les principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- ✓ Diminution du nombre d'essais ;
- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- ✓ Détection des interactions entre facteurs ;
- ✓ Modélisation des réponses étudiées ;
- ✓ Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

#### II.5 Conditions d'application des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont un instrument bien adapté à la recherche à chaque fois qu'intervient un grand nombre de paramètres. Ils permettent de réduire fortement le nombre d'essais, de gagner du temps et de l'argent, tout en parvenant à un meilleur résultat.

Pour appliquer la méthode des plans d'expériences et, en particulier, les méthodes appuyant sur les régressions linéaires multiples, il faut que les deux conditions suivantes soient réalisées :

❖ **Condition 1 :**

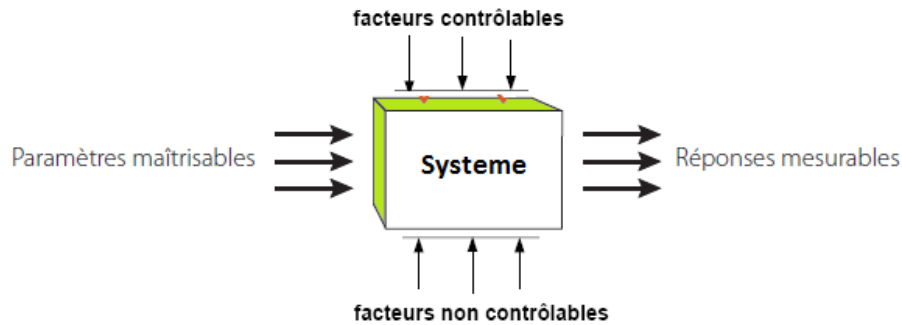
La valeur que prend chaque variable doit être connue sans erreur, or dans un travail d'expérimentation on ne peut nier la présence d'erreur. Donc pour satisfaire cette condition on doit s'assurer que l'erreur induite sur la valeur de la variable soit très petite, voire négligeable devant la variation de cette même variable lorsqu'elle change de valeur.

❖ **Condition 2 :**

L'erreur de mesure de la réponse doit être la même sur tout le domaine expérimental. Pour cela il appartient à l'expérimentateur de garder les mêmes gestes, le même matériel et la même cadence lors de toute la campagne d'expérimentation.

#### II.6 Vocabulaire de base des plans d'expériences

Les scientifiques cherchent à comprendre comment un système réagit en fonction des facteurs (Figure II.2). Pour visualiser cette évolution on mesure des réponses ensuite en essaie d'établir une relation entre réponse et facteur [8].



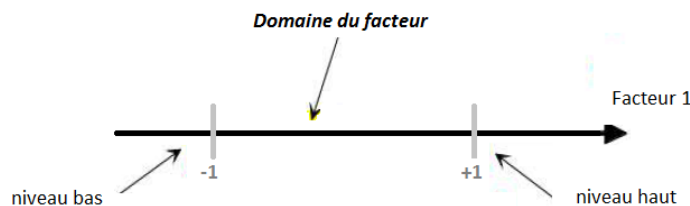
**Figure II.2 :** Formulation du problème expérimental

Parmi les facteurs on distinguera:

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix (pression, température, matériau ...)
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température,...)

### II.6.1 Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) (Figure II.3) [9].

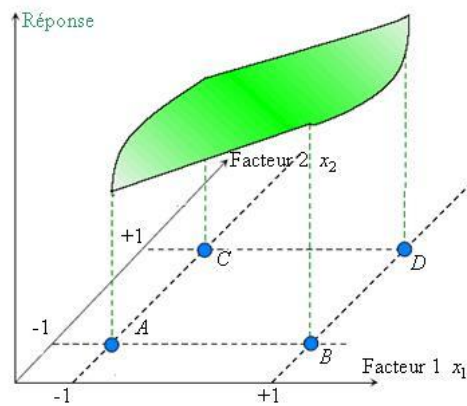


**Figure II.3:** Domaine et niveaux du facteur

### II.6.2 Réponse

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse [10] (Figure II.4).

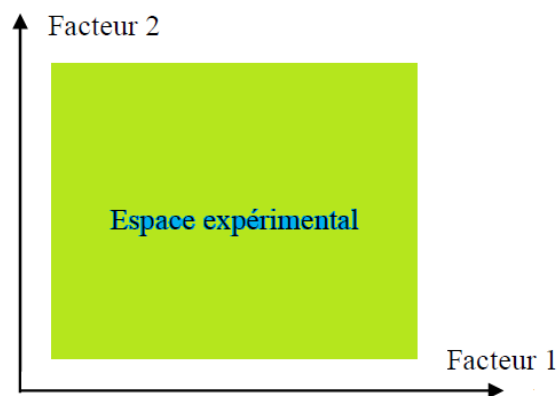
Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [11].



**Figure II.4 :** Surface de réponse

### II.6.3 Espace expérimental

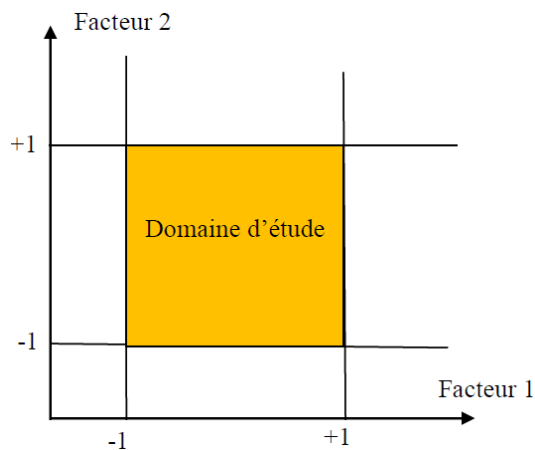
Un espace expérimental est représenté par un repère cartésien à deux dimensions (facteur 1, facteur 2), comme il est indiqué dans la **figure II.5**[4].



**Figure II.5:** Espace expérimental

### II.6.4 Domaine d'étude

Le domaine d'étude est défini comme une zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ces essais. Il regroupe l'ensemble de points expérimentaux dans un espace dimensionnel qui représente les différentes expériences réalisées au cours d'une étude (Figure II.6) [12].



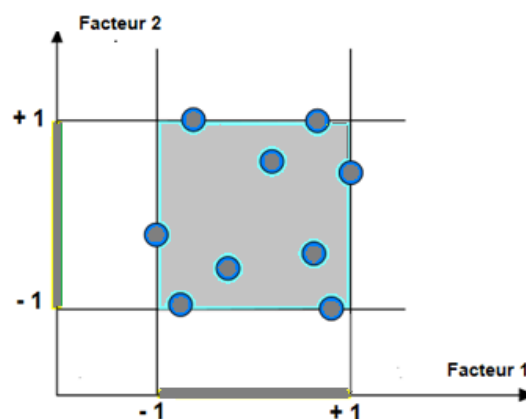
**Figure II.6 :** Domaine d'étude

### II.6.5 Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui rassemble les niveaux pris par les variables codées pour les différentes expériences à réaliser dans le cadre du plan choisi. Elle est constituée de  $N$  lignes correspondant au nombre d'expériences et  $K$  colonnes correspondantes au nombre de variables.

### II.6.6 Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la «traduction» de la matrice d'expérience en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur, car les variables seront exprimées en variables naturelles (Figure II.7). Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque [12].



**Figure II.7:** Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

### II.6.7 L'effet d'un facteur

L'effet d'un facteur  $[X_i]$  est la comparaison entre les valeurs prises par la réponse  $[Y]$  lorsque ce dernier passe du niveau  $(-1)$  au niveau  $(+1)$ . Il est caractérisé par une constante notée «  $A_i$  » qui sera (Figure II. 8) :

- Positive si cette variation du facteur est favorable à l'accroissement de la réponse (Figure II.8.a).
- Négative si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse (Figure II.8.b).
- Nul si elle est sans influence sur le système (Figure II.8.c).

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse.

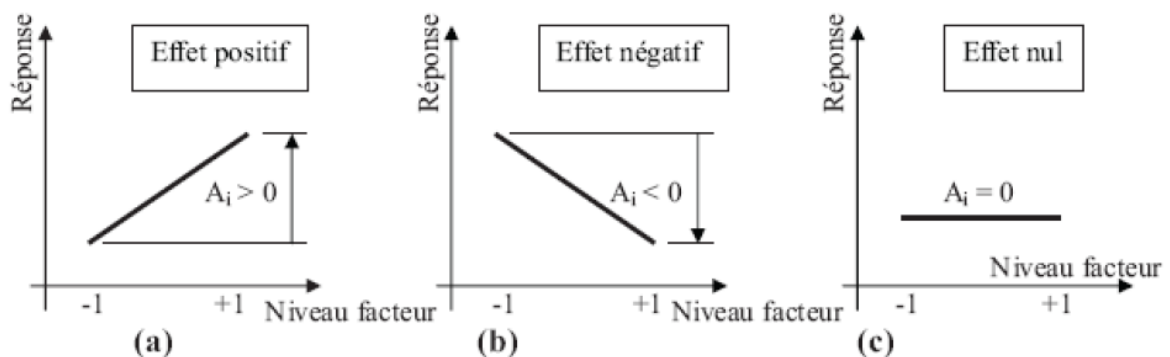


Figure II. 8 : Effet d'un facteur

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i X_i \quad (II.1)$$

$Y$  : Réponse prédite par le modèle.

$A_0$  : Constante du modèle elle répond à la moyenne des résultats de mesure.

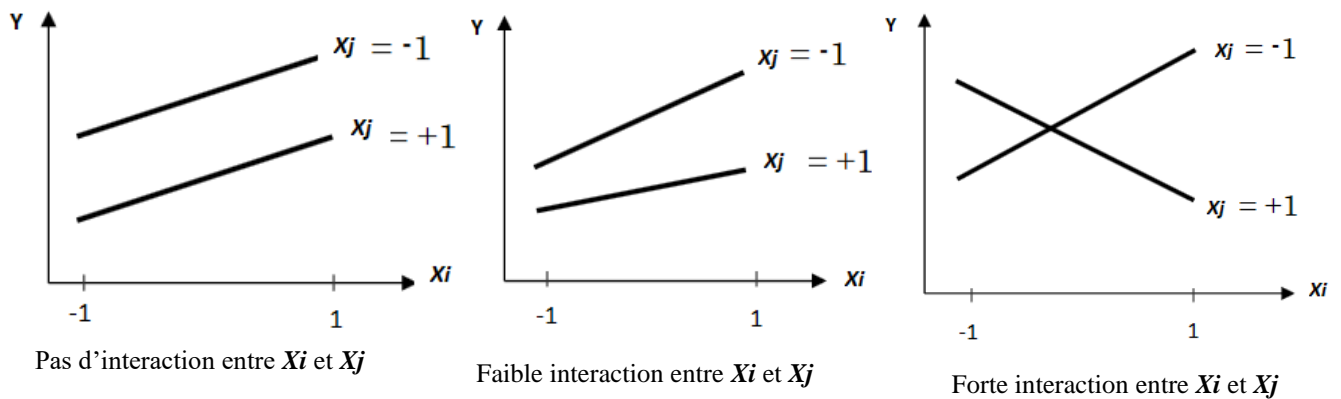
$X_i$  : Facteur «  $i$  ».

$A_i$  : Effet du facteur «  $i$  ».

$k$  : Nombre de facteurs étudiés.

### II.6.8 Interaction

Une notion importante est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrées. On parle d'interaction entre deux facteurs  $X_i$  et  $X_j$  quand l'effet du facteur  $X_i$  sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur  $X_j$  (Figure II. 9).



**Figure II. 9 :** Courbes d'interactions.

Noté «  $A_{ij}$  » l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante :

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i X_i + \sum_{ij} A_{ij} X_i X_j \quad (II.2)$$

$A_{ij}$  : Effet d'interaction  $X_i X_j$

### II.7 Modélisation des résultats par le plan d'expériences

Une fois les facteurs et les niveaux significatifs sont déterminés, une modélisation des résultats est réalisée. Elle consiste à établir un modèle mathématique qui relie les facteurs étudiés ( $X$ ) avec la propriété d'intérêt recherchée ( $Y$ ), permettant de définir les fourchettes à respecter, ou le domaine d'expérience [13]. L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [14].

Le modèle mathématique utilisé est un modèle additif : la réponse expérimentale mesurée, notée  $y$ , est égale à une valeur moyenne, notée  $b_0$ , modulée par la somme des effets (inconnus) de chaque facteur, notés  $b_i$ , et entachée d'une erreur expérimentale inconnue  $e$ , le modèle mathématique est représenté par l'équation (II.3) :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_i X_i + e \quad (II.3)$$

Le plan d'expérimentation est construit en remplaçant chaque valeur codée par le niveau du facteur correspondant. L'estimation des coefficients des effets peut être calculée en utilisant la méthode des moindres carrés [15]. Le choix des plans d'expériences dépend de l'objectif de la problématique à résoudre.

### II.8 Différents types de plan d'expérience

Il existe différents types de ce plan d'expériences tel que :

- Les plans factoriels complets ;

- Les plans factoriels fractionnaires ;
- Les plans pour surfaces de réponses, ...etc.

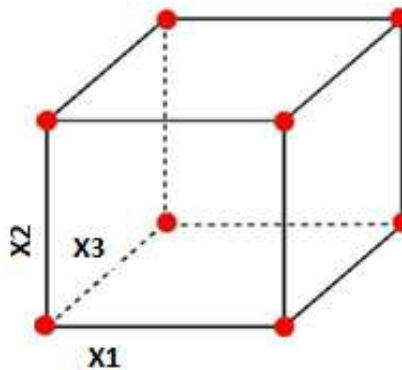
### II.8.1 Plans factoriels complets (PFC)

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont notés  $2^k$  où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et  $k$  est le nombre de facteurs étudiés. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté  $2^3$ . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (Figure II.10) [16].

Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur. Le modèle est :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_{12} + a_{13}X_{13} + a_{23}X_{23} \quad (II.4)$$

Avec  $Y$  est la réponse recherchée,  $a_0$  valeur de la réponse au centre du domaine d'étude,  $a_1$  effet principal du facteur 1,  $a_2$  effet principal du facteur 2,  $a_3$  effet principal du facteur 3,  $a_{12}$  interaction entre les facteurs 1 et 2,  $a_{13}$  interaction entre les facteurs 1 et 3,  $a_{23}$  interaction entre les facteurs 2 et 3.



**Figure II. 10 :** Emplacement des points expérimentaux pour un plan factoriel complet.

Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux nous n'en citerons que les principaux:

- ❖ Les plans factoriels sont faciles à construire;
- ❖ Chaque facteur ne prend que deux niveaux les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés ;
- ❖ Les plans factoriels complets sont des plans d'expériences optimaux qui étudient toutes les combinaisons possibles des niveaux des facteurs traités et qui nous garantissent les meilleurs résultats ;
- ❖ Le calcul des effets et des interactions est très simple et ne demande pas d'outils informatiques évolués;

- ❖ L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques;
- ❖ La modélisation mathématique est immédiate.

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent rapidement à faire beaucoup d'essais. Par exemple, pour étudier simplement six facteurs il faut réaliser 64 expériences. Ce qui est exagéré. Cela est d'autant plus regrettable que l'on s'aperçoit souvent, au moment de l'interprétation, que beaucoup d'essais ont été réalisés pour rien. En effet, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pour pallier cet inconvénient que les plans factoriels fractionnaires ont été développés [16].

### II.8.2 Les plans factoriels fractionnaires (PFF)

Le nombre d'expériences pour PFF est donné par  $2^{k-p}$ , où  $k$  est le nombre de facteurs,  $p$  un nombre entier indiquant le degré de fractionnement du plan expérimental. Lorsque  $p$  est égal à zéro, le plan expérimental est plan factoriel complet PFC [17]. Dans le PFF, le nombre d'expériences peut être réduit en supposant que les effets d'interaction entre trois facteurs ou plus sont faibles par rapport aux effets principaux et aux effets d'interaction entre deux facteurs [18].

### II.8.3 Plans pour surfaces de réponse

Le plan composite central a été introduit par Box et Wilson en 1951 comme alternative au plan factoriel complet ou fractionnaire [19]. Le plan composite central consiste en un plan factoriel à deux niveaux, un point central et un plan supplémentaire dans lequel les points expérimentaux sont à une distance  $\alpha$  du centre (Figure II.11). Le nombre total de points du plan nécessaires ( $N$ ) est déterminé par l'équation suivante [20, 21] :

$$N = 2^f + 2f + C_p \quad (II.5)$$

Où :

$f$  : est le nombre de facteurs

$C_p$  : le nombre de points centraux

Les plans composites centrés permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues. Pour deux facteurs, le modèle mathématique est de la forme suivante:

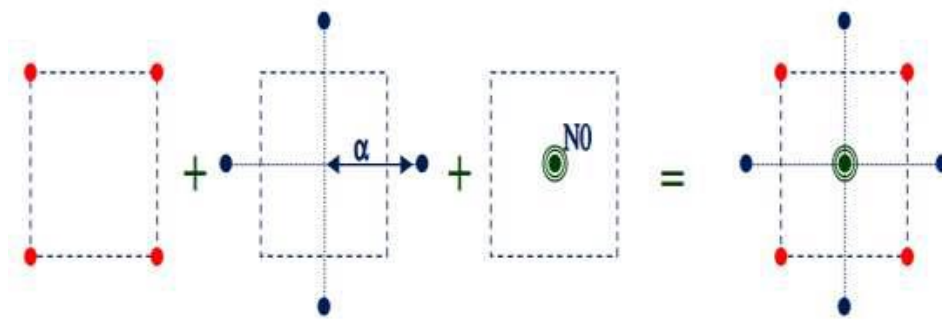
$$Y = a_0 + a_i X_i + a_j X_j + a_{ij} X_i X_j + a_{ii} X_i^2 + a_{jj} X_j^2 + \dots + e \quad (II.6)$$

Un plan composite centré à  $k$  facteurs est composé de  $N_f$  essais d'un plan factoriel complet ou fractionnaire,  $2k$  essais en étoile sur les axes à une distance  $\alpha$  du centre du domaine,  $N_0$  essais au centre du domaine modèle associé (Figure II.11). Dans ces conditions, chaque



facteur du plan composite centré prend les cinq niveaux suivants (en variables codées):  $-\alpha$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ ,  $+\alpha$ .

- Si  $\alpha > 1$ , le plan est désigné par « plan composite extérieur CCE » et le domaine d'étude est dit « sphérique ».
- Si  $\alpha = 1$ , le plan est désigné par « plan composite intérieur CCI » et le domaine d'étude est dit « cubique ».



**Figure II. 11 :** Composition d'un plan composite centré.

Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences. Les plans composites sont parfaitement adaptés à l'acquisition progressive des résultats [22].

Afin de déterminer s'il existait une relation entre les facteurs et les réponses examinées, les données collectées ont été analysées statistiquement à l'aide d'analyses de régression. Les réponses peuvent être exprimées sous forme d'équations polynomiales de second ordre suivante [23, 24]

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 \quad (\text{II.7})$$

Où  $y$  est la réponse prédite (prévue) ;  $k$  le nombre de facteurs ;  $X_i$  et  $X_j$  sont les facteurs qui influencent la réponse prédite  $y$  ;  $a_0$  est le coefficient constant ;  $a_i$ ,  $a_{ij}$  et  $a_{ii}$  sont les coefficients de terme linéaire, d'interaction et quadratique, respectivement. Les paramètres de coefficient des modèles de second ordre sont estimés à l'aide d'une analyse de régression linéaire multiple utilisant le logiciel Design-Expert 10.0.0.

Parmi ces différents plans, les surfaces de réponses présentent un intérêt tout particulier, car elles permettent l'étude du mode d'action des facteurs sur les réponses, et permettent également la prédiction et l'optimisation de réponses. C'est ce type de plan qui sera développé dans cette étude.

## II.9 Optimisation des surfaces de réponses

Pour optimiser les réponses obtenues du modèle validé, il faut compléter le modèle avec des expériences des points en étoiles. Il existe différents plans pour l'optimisation des surfaces de réponses, et le choix du plan dépend de l'objectif recherché de l'étude. Les plans sont nombreux, mais juste trois sont très utilisés pour l'optimisation, à savoir : Le plan composite centré, plan de Box-Behnken et le plan de Doehlert.

Parmi les surfaces de réponses disponibles nous avons choisie dans cette étude les plans composites centrés.

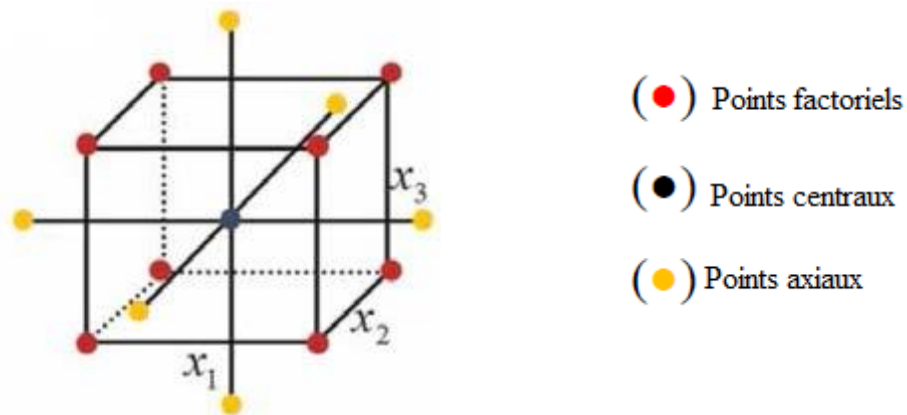
## II.10 Construction du plan d'expérience

Une fois les facteurs clairement identifiés et la réponse connue on peut proposer un plan d'expérience c'est-à-dire une liste d'expérience à réaliser afin de cerner au mieux le phénomène étudié. Dans notre cas nous avons choisi un plan d'expérience de type composite centré ce dernier est désigné par « plan composite intérieur CCI ( $\alpha = 1$ ) » afin de pouvoir ajuster plusieurs modèles polynomiaux. Ce plan d'expérience est constitué par un total de 17 expériences écrites ligne par ligne avec les niveaux des différents facteurs sous forme codée.

**Tableau II. 1 :** Plan d'expérience de type composite centré

Essais N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1	0	0
10	1	0	0
11	0	-1	0
12	0	1	0
13	0	0	-1
14	0	0	1
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Un tel plan d'expérience est qualifié de composite car il est constitué de trois parties différentes utilisables pour divers types d'ajustements. La première partie (expérience 1 à 8) est la partie factorielle ( $2^3$ ) constituée par les 8 sommets du cube (Figure II.12). La seconde partie (expérience 9 à 14) est la partie axiale constituée par des points sur les axes du repère utilisé. Dans notre cas, Tous ces points sont situés à une distance égale à 1 du centre du repère dans le but d'obtenir la propriété classique d'iso-variance par transformation cubique.



**Figure II.12:** Les points expérimentaux pour trois facteurs suivant un plan composite central [25].

Enfin la dernière partie du plan composite (expérience 15 à 17) (Figure II.12) est constituée par une triple répétition de l'expérience centrale (avec tous les facteurs fixés à leur niveau moyen). Dans un contexte statistique il est intéressant de répéter plusieurs fois certaines expériences car la nature aléatoire du phénomène va entraîner que les réponses observées ne seront pas égales. Ceci permet de réaliser une analyse plus fine du phénomène étudié. L'usage des facteurs sous forme codée simplifie le travail d'analyse mais cette transformation est inutile pour l'utilisateur. C'est pourquoi il est courant d'éditer à la fois le plan d'expérience avec les facteurs codés et le plan d'expérience avec les facteurs exprimés dans leurs unités initiales. Cette seconde forme est souvent appelée protocole expérimental.

### II.11 Evaluation de la qualité du modèle

L'évaluation de la qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de savoir si le modèle établi résume correctement les résultats des essais du plan d'expériences, ou non. Cette évaluation s'effectue par la vérification de la qualité d'ajustement du modèle établi par rapport au modèle réel. Donc pour évaluer le choix du bon modèle, on utilise trois outils statistiques : La régression linéaire, la régression ajustée et l'analyse de variance.

### II.11.1 Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA ou ANalysis Of VAriance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (test de **Fisher - Snedecor**).

### II.11.2 Fisher (F-value)

Le *F de Fisher* qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. En d'autres termes, si le F de Fisher est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. Si le F de Fisher est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus.

### II.11.3 Probabilité (P-value)

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

### II.11.4 Coefficients de détermination ( $R^2$ , $R^2$ ajusté)

On définit le coefficient de détermination  $R^2$  comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (II.8)$$

$\hat{y}_i$ : Réponse calculée,

$y_i$ : Réponse mesurée

$\bar{y}$ : Réponse moyenne

Le  $R^2$  est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

$$R_{aju}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \quad (II.9)$$

$\vartheta_{mod\grave{e}l}$  : nombre de degrés de liberté (ddl) du modèle

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours  $R^2_{aju} \leq R^2$ .

### II.11.5. Résidus

C'est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. Le calcul de la moyenne du résidu selon la relation suivante :

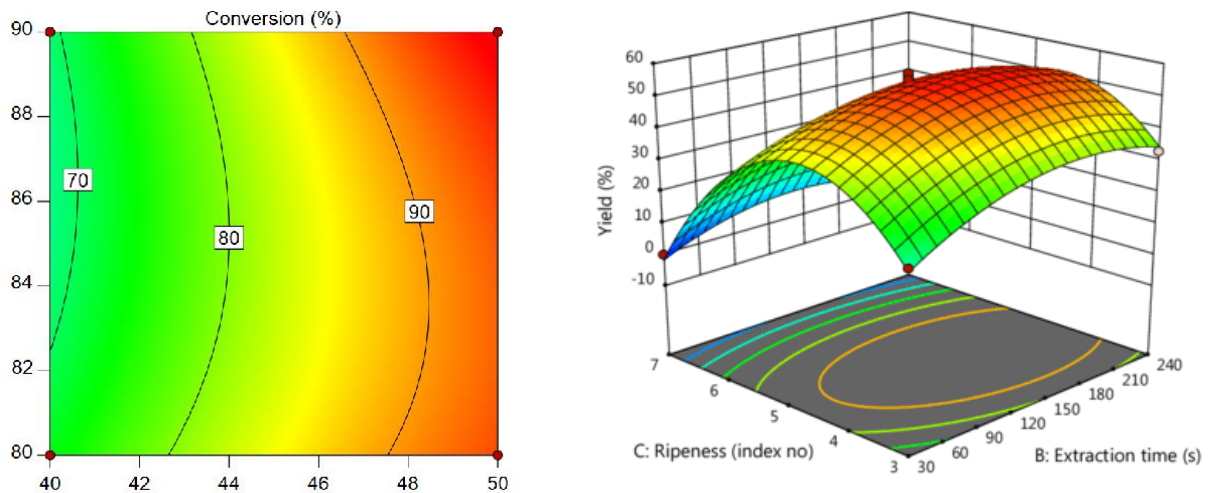
$$Moy_{résidu} = \frac{\sum e_i}{N} \quad (II.10)$$

D'où :

$e_i$  : résidu

N : nombre des essais

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique [26](voir Figure II.13)



**Figure II.13:** Courbe de contour et surface de réponses

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide pour l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement les conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude [26].

**Références bibliographiques**

- [1] J.C. DA ROCHA, J.A.C.P. GOMES, E. D'ELIA, Corrosion inhibition of carbonsteel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corrosion Science* Vol. 52 (2010), pp.2341-2348.
- [2] V.V. TORRES, R.S. AMADO, C.F. DE SA, T.L. FERNANDEZ, C.A.S. RIEHL, A.G. TORRES, E. D'ELIA, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbonsteel in HCl solution, *Corrosion Science* Vol. 53 (2011), pp.2385-2392.
- [3] W. Tinsson, Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques, *Springer*, (2010), pp.77-114.
- [4] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, *Dunod Paris*, (2006), pp.313-319.
- [5] C. Lalanne, S. Georges, C. Pallier, Statistiques Appliquées à l'Expérimentation en Sciences Humaines, *LENA CNRS*, (2005), p.123.
- [6] G. Frédéric, modélisation et optimisation par plan d'expérience d'un moteur à commutation électronique. *Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologie de Lille*, janvier (1995).
- [7] D. Benoist et Y. Tourbier, plan d'expérience construction et analyse. *Editeur lavoisier TCE et DOC*.
- [8] Sahoo. P, Barman. T. K. ANN modelling of fractal dimension in machining. In *Mechatronics and Manufacturing Engineering*. Woodhead Publishing, (2012), pp.159-226.
- [9] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. *Université François Robelais*, (2003).
- [10] F. Boudissa, Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine, Thèse de magister, chimie de l'environnement, *Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou*, (2011).
- [11] J. J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences : applications à l'entreprise. *Editions TECHNIP*, (1997), pp.505.
- [12] Goupy. J. Introduction aux Plans d'expériences. *Dunod. Paris* (2001).
- [13] Kamoun A., Chaabouni M.M. et Ayedi H.F, Plans d'expériences et traitements de surface - Méthodologie des surfaces de réponses (MSR), (2011), pp.2-28.
- [14] Goupy J. Modélisation par les plans d'expériences : Base documentaire « Mesures : généralités ». (2000), pp.2-24
- [15] Delacroix A. et Porte C. Méthodes d'optimisation en chimie analytique. *Traité Analyse et Caractérisation*, (1987).

- [16] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Polycopie de Cours, Université A. MIRA – Bejaia, (2015).
- [17] E. Martendal, D. Budziak, E. Carasek, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1148 (2007), pp.131-136.
- [18] M. Preu, D. Guyot, M. Petz, *Journal of Chromatography A*, Vol.818 (1998), pp.95-108.
- [19] G.E. Box, *Biometrics*, Vol.10 (1951), pp.16-60.
- [20] S.L. Ferreira, W.N. Dos Santos, C.M. Quintella, B.c.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, *Talanta*, Vol. 63 (2004), pp.1061-1067.
- [21] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, *Talanta*, Vol. 76 (2008), pp.965-977.
- [22] Goupy J. Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Dunod. Paris, (1999), pp.409.
- [23] A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43 (2018), pp.11002-11011.
- [24] T.K. Trinh, L.S. Kang, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 89 (2011), pp. 1126-1135.
- [25] A.T. Nair, A.R. Makwana, M.M. Ahammed, *Water Science and Technology*, Vol. 69 (2014), pp.464-478.
- [26] N. Benyahia, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, Thèse doctorat en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2015).

# **Chapitre III : Méthodes et procédures**



### III.1.1 Introduction

Ce chapitre se compose de deux parties, la première a pour but de présenter les différentes méthodes expérimentales, pour étudier les phénomènes de corrosion et les propriétés de l'inhibiteur. Les méthodes les plus employées sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques. Dans une seconde partie, de ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes de la préparation de l'extrait.

## Partie 1 : Méthodes expérimentales

### III.1.2 Méthodes

#### III.1.2.1 Méthode gravimétrique

Cette méthode, qui est relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface ( $S$ ) dans un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps bien déterminé ( $t$ ) et à mesurer la différence de masse  $\Delta m$  des échantillons avant  $m_1$  et après  $m_f$  pour chaque essai (Figure III.1). La vitesse de corrosion est donnée par la relation :

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{s \times t} = \frac{m_1 - m_2}{s \times t} \quad (III.1)$$

$m_1$  : masse de l'échantillon avant l'essai en mg ;

$m_2$  : masse de l'échantillon après l'essai en mg ;

$\Delta m$  : la perte de masse exprimé en mg ( $\Delta m = m_1 - m_2$ ) ;

$S$  : surface de l'échantillon exposé en  $cm^2$  ;

$t$  : temps d'immersion en h.

L'efficacité inhibitrice est évaluée selon la relation :

$$IE_G(\%) = \theta \times 100 = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \times 100 \quad (III.2)$$

Avec  $V_{corrG}$  et  $V_{inhG}$  sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.



**Figure III.1** : Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).

### III.1.2.2. Méthodes électrochimiques

Afin d'étudier le comportement électrochimique de l'électrode d'acier en absence et en présence d'inhibiteur les techniques électrochimiques suivantes ont été utilisées :

- ❖ le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps  $E_{\text{corr}} = f(t)$  ;
- ❖ la mesure de la courbe potentiodynamique ou de polarisation  $i = f(E)$ .
- ❖ la mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ;

L'aspect quantitatif de ces techniques permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, courant...)[1,2].

#### III.1.2.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Un courant étant maintenu constant, l'électrolyse s'effectue à vitesse constante. Immédiatement après la mise en route de l'électrolyse, la concentration de la substance électroactive à la surface des électrodes varie. L'électrode adoptant le potentiel d'équilibre qui se trouve à son contact, celui-ci varie au cours du temps (Figure III.2). C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Ce potentiel est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée (deux électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi de cette grandeur apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...) [3]. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques. L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constante en fonction du temps.

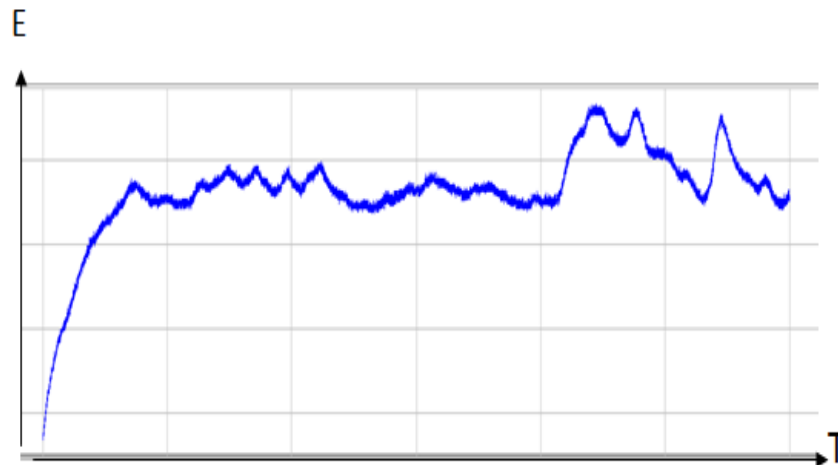


Figure III.2 : Courbe potentiel en fonction du temps.

### III.1.2.2.2 Courbe de polarisation (CP)

La mesure de la courbe de polarisation consiste à faire varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (Figure III.3).

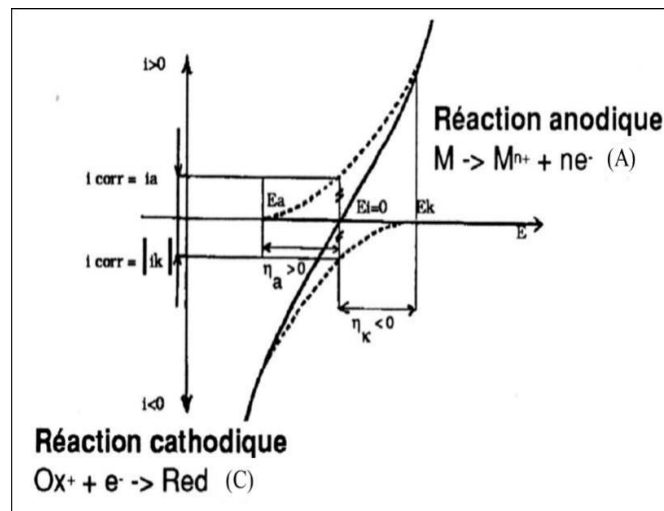
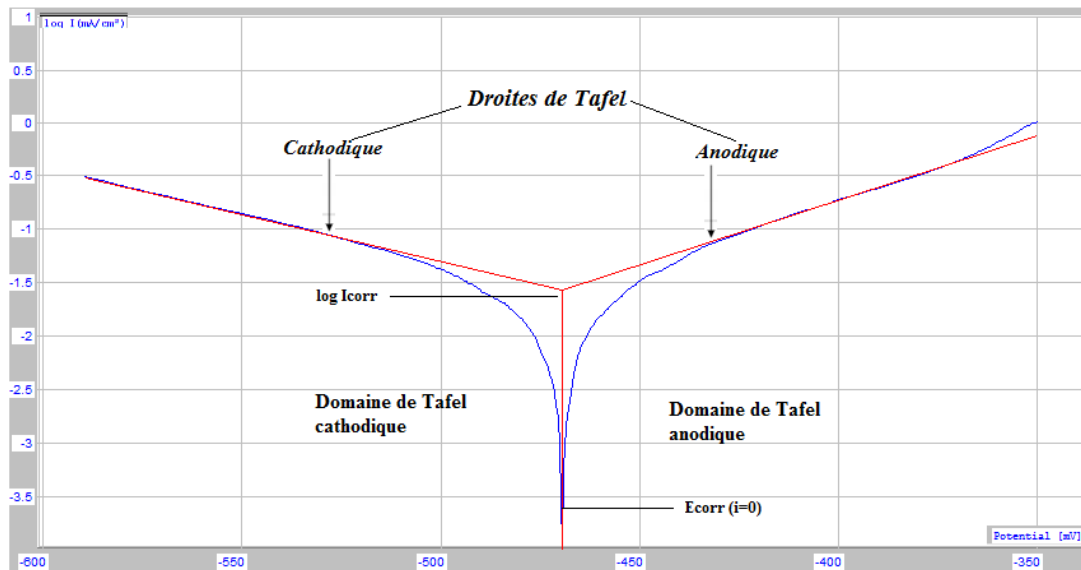


Figure III.3: Courbe de polarisation : principe de construction.

La vitesse de balayage en potentiel doit, impérativement, être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

Cette méthode permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $V_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de

polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [4]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i = f(E)$  (Figure III.4), l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A/cm^{-2}$ ).



**Figure III.4:** Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice  $EI_p\%$  est calculée en appliquant la relation :

$$EI_p (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (III.3)$$

Dans cette relation,  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}^{inh}$  sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

### III.1.2.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La Spectroscopie d'Impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche telle que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc....

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist et Bode.

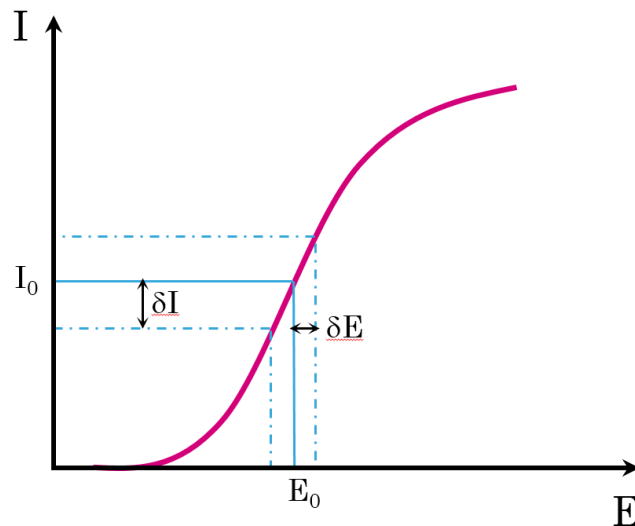
Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par

des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

### III.1.2.3.1 Principe de fonctionnement de EIS

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$ .

Classiquement, la perturbation imposée au potentiel d'une électrode indicatrice est une perturbation sinusoïdale de faible amplitude (puisque, pour l'impédance électrochimique, le système doit rester linéaire) (Figure III.5). Le signal appliqué est donc de la forme  $x(t) = A \sin(\omega t)$  et la réponse du système est  $y(t) = B \sin(\omega t + \varphi)$  avec une fréquence  $f$ , une pulsation  $\omega = 2\pi f$  et un déphasage  $\varphi$ .



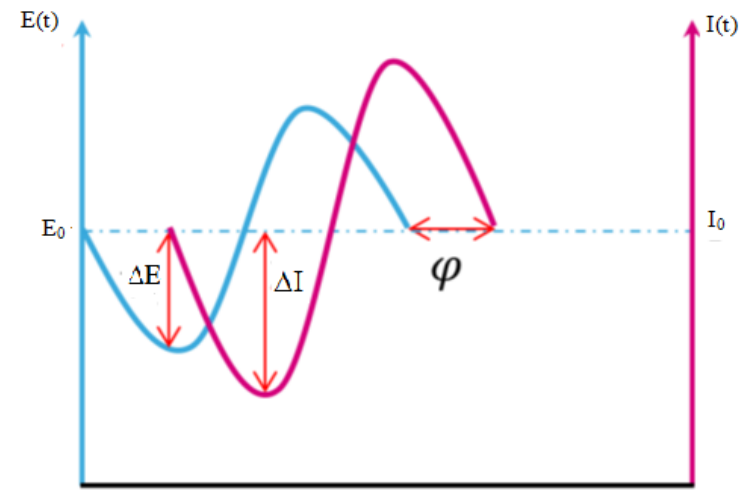
**Figure III.5 :** signal caractéristique d'une perturbation électrochimique

En terme d'impédance, à l'instant  $t$ , le signal d'excitation est défini par le vecteur de potentiel de l'électrode qui est exprimé en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal:

$$\text{Signal d'entrée :} \quad E(t) = E_0 + \Delta E / \sin(\omega t) \quad (\text{III.4})$$

Avec  $\Delta E$  l'amplitude de tension de la composante alternative et  $\omega$  la pulsation du signal. Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire la perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\varphi$  (Figure III.6):

Signal de sortie :  $I(t) = I_0 + \Delta I / \sin(\omega t + \varphi)$  (III.5)



**Figure III.6 :** déphasage entre la perturbation électrique en potentiel d'entrée et signal de sortie en courant.

L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 + \Delta E / \sin(\omega t)}{I_0 + \Delta I / \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 + \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (III.6)$$

Cette impédance est une grandeur complexe que l'on exprime en ohm ( $\Omega$ ), et que l'on peut écrire, pour une fréquence ou pulsation donnée, sous la forme d'une fonction de transfert :

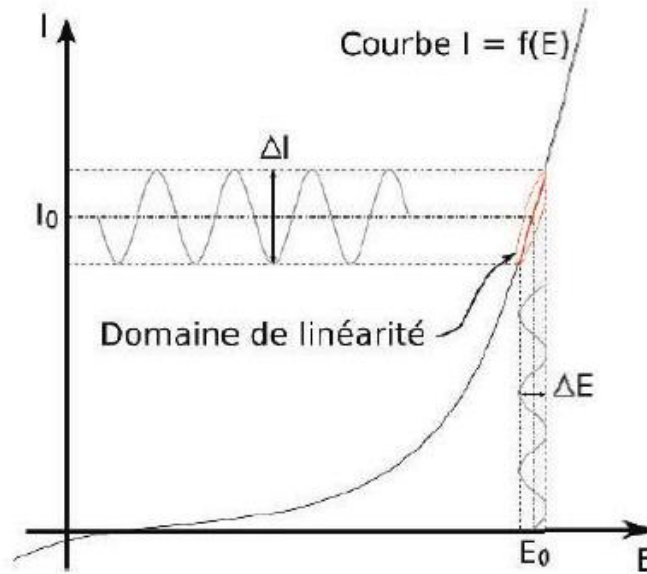
$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (III.7)$$

avec  $E(\omega)$  et  $I(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $E(t)$  et  $I(t)$ .

Après réarrangement mathématique, cette fonction devient:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta \overline{E}}{\Delta \overline{I}} (\cos \phi + j \sin \phi) = \overline{Z(\omega)} e^{j\phi\omega} \quad (III.8)$$

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'imposent. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïdale soit suffisamment faible pour que la fonction  $I=f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure III.7).



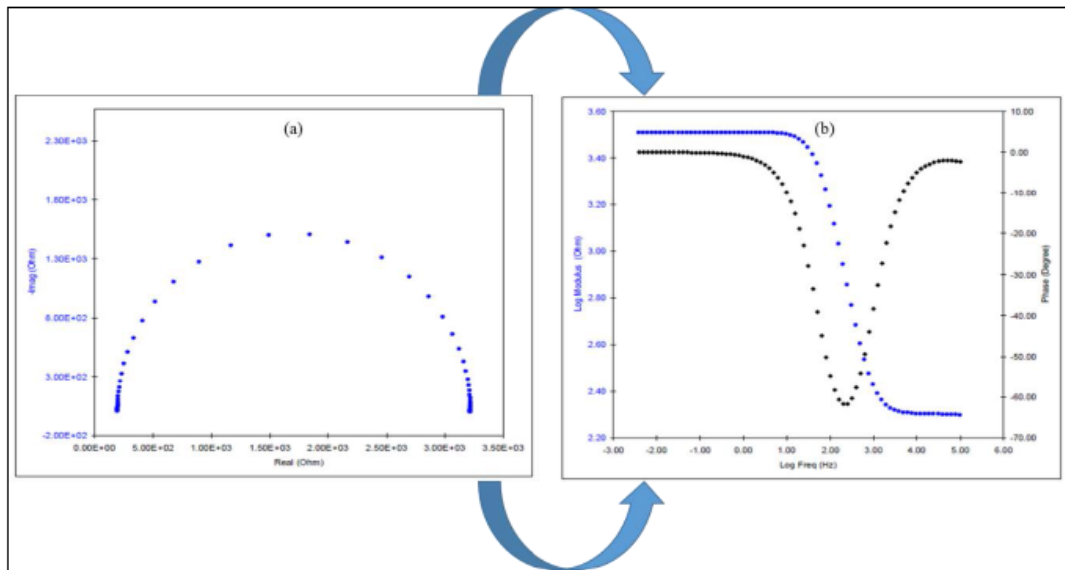
**Figure III.7 :** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

### III.1.2.2.3.2 Représentation graphique de l'impédance

Les données d'impédance sont typiquement représentées suivant deux types de représentation: le diagramme de Bode et le diagramme de Nyquist (Figure III.8).

#### ➤ Diagramme de Bode

Dans le diagramme de Bode, le logarithme du module  $|Z(\omega)|$  et le déphasage de l'impédance  $\varphi(\omega)$  sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence  $\log|Z(\omega)| = f[(\log\omega)]$  et  $\varphi = f[(\log\omega)]$ .



**Figure III.8 :** Représentation d'impédance électrochimique [5], (a) : Nyquist, et (b) : Bode

L'efficacité inhibitrice  $EI_p\%$  est calculée en appliquant la relation :

$$EI_{Imp}(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{corr}}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \quad (III.9)$$

Où  $R_{ct}^{inh}$  et  $R_{ct}^{corr}$  représentent les valeurs de la résistance de transfert de charge respectivement en présence et en absence de l'inhibiteur.

### III.1.3. Procédures expérimentales

#### III.1.3.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier X2C30. Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 :** Composition chimique de l'acier X2C30

Elément	C	Si	Mn	S	P	Fe
(%)	0,3-0,35	0,1-0,4	0,5-0,8	0,035	0,035	Le reste

#### III.1.3.2. Préparation des plaques d'acier

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage à l'aide d'un appareil « GRINDER-POLISHE » (Figure III.9). L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 80, 180, 320, 400, 800, 1200, 2400 et 4000, afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les aciers ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Puis on sèche les échantillons à l'aire libre.





**Figure III.9 :** Appareil de polissage (Grinder-Polishe)

### III.1.3.3. Préparations des solutions

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

### III.1.3.4. Les mesures électrochimiques

L'étude électrochimique a été réalisée en utilisant une chaîne électrochimique qui comprend : Un potentiostat-galvanostat PGZ301 (Figure III.10) type Radiomètre, associé au logiciel « voltamaster4 »



**Figure III.10 :** Dispositif de mesures électrochimiques

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en pyrex, de 125 mL de capacité équipée d'un montage classique à 3 électrodes. Elle est surmontée de couvercle qui permet d'adapter :

- Électrode de référence (ECS) au calomel saturé dont le potentiel normal est de +241 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) ;
- Électrode auxiliaire ou contre électrode (CE) et un fil de platine ; son action est de permettre le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique ;
- Électrode de travail (ET), est un acier de nuance X2C30, de forme cylindrique comme montré sur la Figure III.11, raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et d'un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air libre pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une surface de 0.785cm<sup>2</sup>.



**Figure III.11** : Electrode de travail utilisée dans cette investigation.

## Partie 2 : Etude botanique de la plante *Dittrichia viscosa*

### III.2.1 La famille des Asteraceae

La famille des Asteraceae est une famille de plantes dicotylédones qui représente la deuxième plus grande famille de plantes à fleurs, se sont généralement des herbacées mais il peut exister des arbres et arbustes. Ces plantes sont vivaces glanduleuses et visqueuses à odeur forte caractérisées par des fleurs réunies les unes à côtés des autres en capitules[6].

### III.2.2 Distribution géographique

Cette famille compte près de 20000 espèces réparties en 1300 genres représentant environ 8 à 10% de toutes les plantes à fleurs [7]. En Algérie il existe 109 genres et 408 espèces d'après Quezel et Santa [6]. La distribution de cette famille est mondiale mais on la trouve principalement dans les régions tropicales et subtropicale et moins fréquente dans les forêts tropicales.

### III.2.3 Description botanique du genre *Dittrichia*

Le genre renferme une variété d'environ 90 espèces qui sont des plantes herbacées vivaces annuelles ou bisannuelles, des arbustes ou des sous-arbrisseaux ayant une taille très variable de quelques centimètres à trois mètres pour certains [8]. Leurs feuilles sont alternes ou opposées, simples, entières ou découpées et parfois composées dépourvues de stipules, les capitules sont jaunes contenant à la fois des fleurs tubuleuses et des fleurs ligulées hermaphrodites, unisexuées ou neutres (Figure III.12).



Figure III.12 : Photo de la plante *Dittrichia viscosa*

### III.2.4 Répartition géographique

Le genre *Dittrichia* est largement distribué dans les régions tempérées et froides de l'Asie (Chine, Turquie, Japon, Korea.....), l'Europe (Espagne, France...), Australie et en Afrique (Egypte, Algérie, Maroc.....) [9, 10] (Figure III.13).



Figure III.13 : Répartition géographique du genre *Dittrichia* [11]

### III.2.5 Description botanique de l'espèce *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter

*Dittrichia viscosa* (L.) Greuter a été décrit par Linné et introduit dans sa classification

L. La position systématique de cette plante est comme suit :

- **Règne:** Végétal
- **Embranchement:** Spermaphytes
- **Sous-embranchement:** Angiospermes
- **Classe:** Dicotyledones
- **Sous-classe:** Gamopetales
- **Ordre:** Campunulates
- **Famille:** *Asteraceae* ou *composeae*
- **Genre :** *Dittrichia*
- **Espèce:** *Dittrichiaviscosa*(L) Greuter

### III.2.6 Extraction de la plante *Dittrichia viscosa*

Les parties aériennes de la plante *Dittrichia viscosa* séchées à l'air (2500g) sont coupées en petits morceaux (Figure III.14). Ces morceaux obtenu a été conservé dans des sachets en papier à température ambiante, dans un endroit sec et à l'abri de l'humidité et de la lumière jusqu'à son utilisation.

#### III.2.6.1 Macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide)

La macération (extraction solide-liquide) est une opération qui consiste à laisser séjourner la matière végétale (coupées en petits morceaux) dans le mélange eau /méthanol

(méthanol aqueux) pour extraire les principes actifs (composés phénoliques et flavonoïdes). Le protocole de la macération de cette plante est le suivant :

- ✓ Peser "m" grammes de la matière végétale ;
- ✓ Chauffer le mélange eau /méthanol (V/V : 30/70) jusqu'à ébullition ;
- ✓ Mettre la matière végétale (m g) sur le méthanol aqueux bouillant (30:70) (Figure III.15);
- ✓ Agiter de temps en temps jusqu'à parfaite refroidissement ;
- ✓ Laisser macérer pendant 24 h, ensuite filtrer sur un coton (Figure.III.16);
- ✓ Récupérer le filtrat dans un flacon ;
- ✓ Répéter la procédure trois fois, pour récupérer le max de métabolites secondaire;
- ✓ Les macéras hydro alcoolique de 3 jours sont placés dans un seul récipient.



**Figure III.14:** plante sèche et coupée



**Figure III.15:** Macération



**Figure III.16:** Filtration

### III.2.6.2 Evaporation

La solution obtenue a été évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavap) (figure III.14) qui permet d'éliminé le solvant sous vide.

Le protocole d'évaporation est le suivant :

- ✓ Placer la solution dans le ballon d'évaporation ;
- ✓ Procéder à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant à une température inférieure à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux (Figure III.17);
- ✓ Le résidu a été dissous dans l'eau chaude et gardé au froid pendant 48 heures pour éliminer de la chlorophylle, les cires, les graisses ...etc (Figure III.18).

**Figure.III.17** : Evaporateur rotatif**Figure.III.18**: Résidu dissous dans l'eau chaude

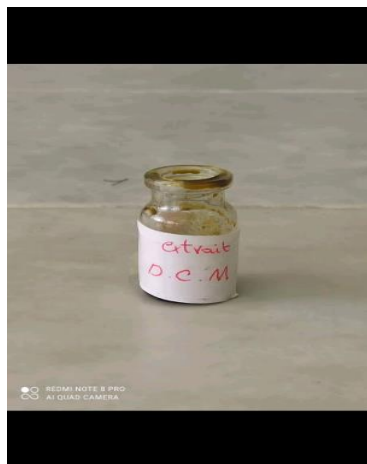
### III.2.6.3 Filtration et extraction

Ensuite le mélange a subi une filtration. Le filtrat ainsi obtenu formant la phase aqueuse est soumis à une extraction liquide-liquide en utilisant les solvants suivants dans un ordre de polarité croissant commençant par : le dichlorométhane (Figure III.19), l'acétate d'éthyle (Figure III.20) et le n-butanol (Figure III.21), on récupère à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, et après une concentration à sec, on a pesé les masses récupérées.

**Figure III.19**: Extraction liquide-liquide de DCM**Figure III.20**: Extraction liquide-liquide de l'AcOEt**Figure III.21**: Extraction liquide-liquide de n-BuOH

Au total, trois extraits ont été obtenus :

- ✓ Extrait dichlorométhane (DCM) 3g (Figure III.22) ;
- ✓ Extrait acétate d'éthyle (AcOEt) 4.11g (Figure III.23) ;
- ✓ Extrait n-butanol (n-BuOH) 71.19g (Figure III.24) ;



**Figure.III.22:**ExtraitDCM



**Figure.III.23:**ExtraitAcOEt



**Figure.III.24:**Extraitn-BuOH

**Références bibliographiques**

- [1] S. Athmani-Thèse de Magistère en chimie analytique et physique-Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion. [En ligne]-*Universite Mohamed - CherifMessaidia, Souk Ahras* - Disponible sur « [http : //www.memoireonline.com](http://www.memoireonline.com) » ,(2013).
- [2] L. Touafri- A. Kadri-A. Khelifa- N. Aimeur- N. Benbrahim-The Inhibition and Adsorption Processes of L-Cysteine Against the Corrosion of XC 18 Carbon Steel in 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-*Journal of Engineering and Applied Sciences*-3,Vol. 9 (2008), pp. 688-696.
- [3] M. Faustin, Thèse de doctorat, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), *Université des Antilles et de la Guyane, France*, (2013).
- [4] F. Bentiss- Thèse de doctorat-Synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide- *Université Des Sciences Et Technologies De Lille, France*, (1999).
- [5] B. A. Boukamp, "A LinearKronig-KramersTransform Test for Immittance Data Validation," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142 (Jun. 1995), pp. 1883
- [6] Quezel, P., Santa, S., 1963. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions Désertiques Méridionales. *Tom II. CNRS*,(1963), pp. 221.
- [7] Ahmed, A., Mohamed Abou El-Hamd, H., Olga, T., Alexandra, P., Hassan.Mohamed, E., Mohamed El-Magharby, A., Klaus-Peter, Z. 2003. Terpenes from *Inula verbascifolia*. *Phytochemistry*, Vol. 62 (2003), pp. 1191-1194.
- [8] Seca, A.M.L., Grigore, A., Pinto, D.C.G.A., Silva, A.M.S., 2014. The genus *Inula* and their metabolites: from ethnopharmacological to medicinal uses. *J. Ethnopharmacol.* Vol. 154 (2014), pp. 286–310.
- [9] Anderberg, A.A., 1991. Taxonomy and phylogeny of the tribe Inuleae (Asteraceae). *Plant Syst.Evol*, Vol. 176 (1991), pp. 75–123.
- [10] Djerroumi, A., Nacef, M., 2004. 100 plantes medicinale d'Algérie. *Edd Palais du livre*, (2004), pp. 83.
- [11] Benyahia A. Contribution à l'étude photochimique et activités biologique de deux plantes médicinales *Inula viscosa* et *Inula montana*. Master En Chimie. *Université aboubakrbelkaid - Tlemcen*, (2014), pp. 53.



# **Chapitre IV : Exploitation et modélisation des résultats**

## IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à partir des essais expérimentaux sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique une fois molaire par l'extrait n-butanol de la plante *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter, noté EBDV obtenue par des mesures de perte de poids. Différents paramètres influencent sur l'inhibition de la corrosion en absence et en présence de l'EBDV, notamment la concentration, le temps d'immersion et la température. Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface d'un métal. Une méthodologie des surfaces de réponse (RSM) basée sur le plan composite centré (PCD) a été utilisée pour étudier et analyser statistiquement l'effet de l'EBDV sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu acide HCl 1M. Ces méthodes de modélisation permettent d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir différents paramètres qui affectent l'efficacité d'inhibition. Toutes les expériences planifiées et l'analyse statistique des résultats sont réalisées à l'aide du logiciel Design-Expert (version 10), qui est un logiciel spécialisé dans la planification et l'analyse des expériences.

## IV.2. Effet du temps d'immersion

L'effet du temps d'immersion dans la plage de 1 à 5 h a été déterminé par la méthode de la perte de masse ; les résultats sont présentés dans le tableau IV.1. L'efficacité d'inhibition augmente de 35,53 % à 66,27 % dans une solution de HCl 1M pour une concentration de 600 ppm. L'augmentation de l'efficacité d'inhibition jusqu'à 3 h reflète la forte adsorption des constituants présents dans l'extrait sur la surface de l'acier au carbone, résultant en une couche plus protectrice formée à l'interface acier /solution acide. Après 3 h, l'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution peut être due à l'absence de la couche inactive sur la surface de l'acier au carbone avec l'augmentation du temps d'immersion [1].

Une immersion prolongée peut entraîner aussi une désorption de l'extrait de la surface de l'acier au carbone [1,2].

Shriver et al ont expliqué aussi que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [3-5].

**Tableau IV.1 :** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier X2C30 dans HCl 1M en présence de l'EBDV.

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

Temps (h)	C (ppm)	$V_{inhG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V_{corrG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$\theta$	$EI_G$ (%)
1	600	0,0611	0,0948	0,3555	35,55
2	600	0,0612	0,1502	0,5925	59,25
3	600	0,0599	0,1776	0,6627	66,27
4	600	0,0889	0,1439	0,3822	38,22
5	600	0,1066	0,1152	0,0747	7,47

L'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 180min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que l'EBDV présente de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier X2C30 dans une solution acide chlorhydrique 1 M.

#### IV.3.Effet de la concentration

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3h d'immersion à une température de 20°C à l'air atmosphérique. La vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  (mg .cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>), le taux de recouvrement de la surface  $\theta$  et l'efficacité inhibitrice  $EI_G$ (%) obtenus sont résumés dans le tableau IV.2. Une analyse simple des résultats obtenus montre que l'efficacité inhibitrice  $EI_G$ (%) et le taux de recouvrement  $\theta$  augmentent tandis que la vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  diminue avec l'augmentation de la concentration de l'EBDV. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 87,44 %, à la concentration critique 800ppm. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de l'EBDV sur la surface de l'acier au carbone X2C30 [6-9].

**Tableau IV.2 :** Influence de la concentration de l'EBDV sur l'efficacité inhibitrice

<i>C</i> (ppm)	$\Delta m/S$ (mg .cm <sup>-2</sup> )	$V_{inhG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V_{corrG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$\theta$	$EI_G$ (%)
0	0,5328	/	0,1776	/	/
100	0,4256	0,1419	0,1776	0,20101	20,10
200	0,3338	0,1113	0,1776	0,37331	37,33
300	0,2741	0,0914	0,1776	0,48536	48,54
400	0,2290	0,0763	0,1776	0,57038	57,04
500	0,1875	0,0625	0,1776	0,64809	64,81
600	0,1797	0,0599	0,1776	0,66273	66,27
700	0,1301	0,0433	0,1776	0,75619	75,62
800	0,0668	0,0223	0,1776	0,87444	87,44
900	0,0888	0,0296	0,1776	0,83333	83,33
1000	0,1335	0,0445	0,1776	0,74944	74,94

Au-delà de la concentration critique on remarque que l'efficacité inhibitrice diminue. Cette diminution peut être expliquée par un excès des molécules qui se dispersent rapidement dans tous les sens (désordres des molécules) ne laissant pas l'inhibiteur s'adsorber davantage à la surface du métal et couvrant les sites actifs de la surface, ce qui empêche la formation d'une couche barrière qui augmente la réactivité du métal [1].

#### IV.4. Mise en œuvre de plans expérimentaux

##### IV.4.1 Réponse

Les réponses choisies sont : l'efficacité inhibitrice ( $EI_G$  %) et la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ). Les deux réponses sont calculées par les équations suivantes:

$$IE_G(\%) = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \times 100 \quad (IV.1)$$

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} = \frac{m_i - m_f}{t.S} \quad (IV.2)$$

d'où :

$m_i$  : masse initiale de l'échantillon avant l'immersion dans la solution en mg ;

$m_f$  : masse final de l'échantillon après l'immersion dans la solution en mg ;

$S$  : surface totale de l'échantillon en cm<sup>2</sup> ;

$t$  : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en heures ;

$V_{corrG}$  et  $V_{inhG}$  : sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur en mg/cm<sup>2</sup>.h.

La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice a été déterminé par la méthode de la perte de masse.

#### IV.4.2 Facteurs influençant

Trois facteurs ont été choisis (la concentration de l'EBDV ( $X_1$ ), la température ( $X_2$ ) et le temps d'immersion ( $X_3$ )) pour les expériences menées pour étudier leurs effets sur la corrosion. Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1.

Le tableau IV.3 suivant représente les facteurs étudiés et la plage de variations autorisées pour chaque facteur (domaine d'étude).

**Tableau IV.3:** Niveaux des facteurs utilisés par la méthodologie de la conception composite centrée.

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau haut (+1)
Concentration (ppm)	$X_1$	200	500	800
Température (°C)	$X_2$	20	35	50
Temps (h)	$X_3$	1	2	3

#### IV.4.3 Modèle mathématique

L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs s'écrit sous la forme (IV.3) :

$$\ln y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_i^n a_{ii} X_i^2 \quad (IV.3)$$

Où :

- $y$  est la réponse ;
- $X_i$  représente le niveau du facteur  $i$  ;
- $X_j$  représente le niveau du facteur  $j$  ;
- $a_0$  est le coefficient constant du modèle ;
- $a_i$  est le coefficient du facteur  $i$ , (l'effet du facteur  $i$ ) ;
- $a_{ij}$  est le coefficient du terme  $X_i X_j$ , (l'interaction entre les facteurs  $i$  et  $j$ ) ;
- $a_{ii}$  est le coefficient du terme  $X_i^2$ , (quadratique entre facteurs  $i$  et  $i$ )
- $n$  est le nombre d'expériences.

#### IV.4.4. Conception d'expériences

Pour réaliser cette partie du travail, nous avons choisi de mettre en œuvre le plan composite central, qui est un plan de second degré

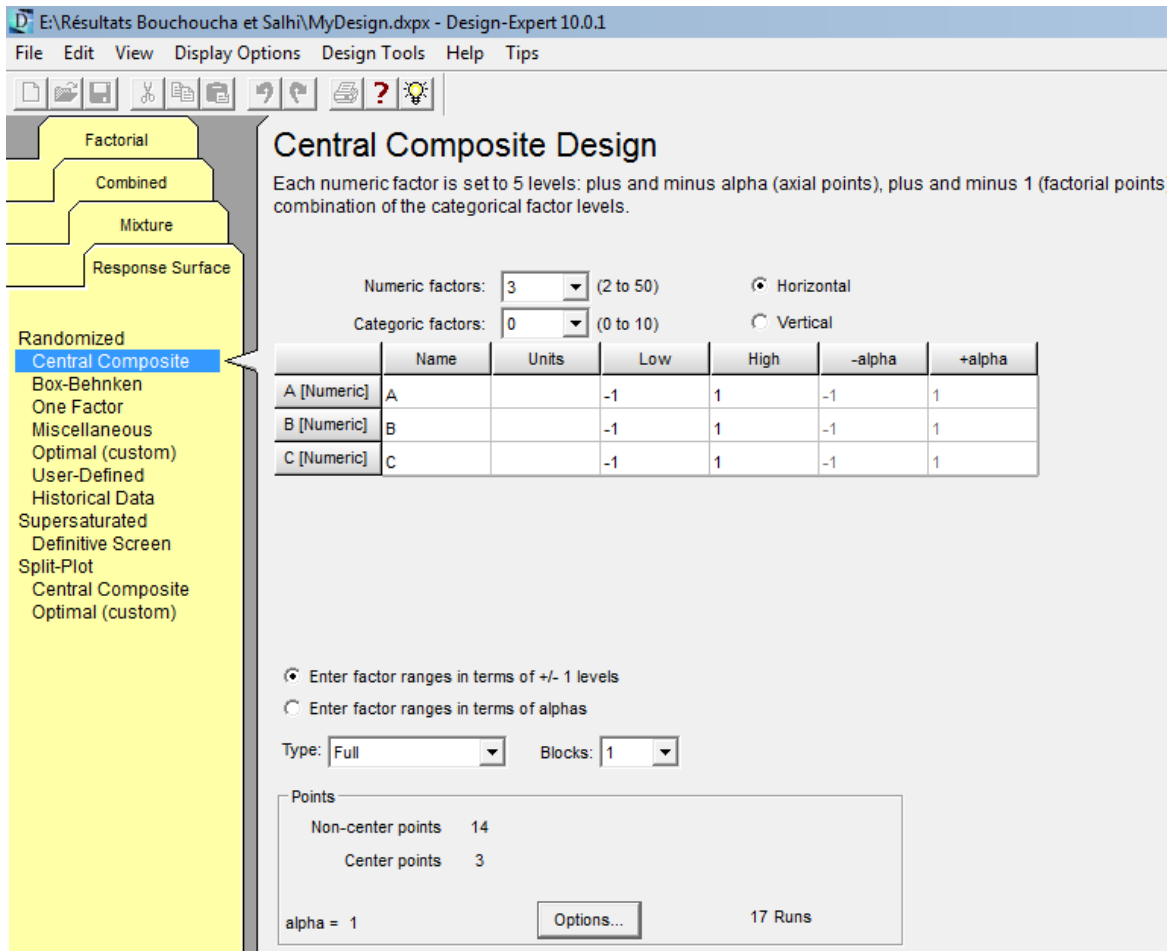


Figure IV.1: Plan composite central considéré dans cette étude

#### IV.4.5. Plan composite central

Un plan composite central est un type de plan expérimental utilisé dans les méthodes de surface de réponse pour créer des modèles polynomiaux (quadratiques) de second ordre pour une variable de réponse sans avoir à réaliser une expérience factorielle complète à trois niveaux. Dans ce travail, nous avons mis en œuvre le plan composite central intérieur CCI ( $\alpha=1$ ) (Figure IV.1).

Un ensemble de 17 expériences a été réalisé (trois points au centre du modèle). Le nombre total de points du plan nécessaires (N) est déterminé par l'équation suivante :

$N = 2^f + 2f + C_p$  (voir chapitre II). L'analyse a été réalisée pour évaluer les fonctions de réponse. Le modèle Logarithmique quadratique présenté dans l'équation IV.3 précédente peut prédire l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion. Les essais ont été numérotés de 1 à 17.

La matrice de planification donne les différentes combinaisons des facteurs de base la concentration de l'EBDV, la température et le temps d'immersion. Le tableau IV.4(Figure.IV.2) montre la matrice de planification basée sur les facteurs codés. Celle basée sur les facteurs décodés est présentée dans le tableau IV.5(Figure.IV.3).

**Tableau IV.4 :** Matrice composite centrale codée des facteurs ( $X_1$ ), ( $X_2$ ) et ( $X_3$ ) et les valeurs expérimentale des réponses ( $Y_1$ ) et ( $Y_2$ ) obtenues par des mesures de perte de poids.

Essais	Facteur 1( $X_1$ )	Facteur 2 ( $X_2$ )	Facteur 3 ( $X_3$ )	Réponse1 ( $Y_1$ )	Réponse2 ( $Y_2$ )
N°	Concentration (ppm)	Température (°C)	Temps d'immersion (h)	Efficacité inhibitrice (%)	Vitesse de corrosion (mg/cm <sup>2</sup> .h)
1	1	-1	-1	86,88	0,0316
2	0	0	1	56,57	0,1412
3	-1	-1	-1	32,36	0,1785
4*	0	0	0	47,72	0,1523
5	-1	1	1	29,64	1,3471
6	0	0	-1	42,40	0,1492
7*	0	0	0	47,72	0,1523
8	1	0	0	67,77	0,0939
9*	0	0	0	47,72	0,1523
10	-1	0	0	25,71	0,2163
11	1	1	-1	62,01	0,5353
12	0	-1	0	57,59	0,0636
13	1	-1	1	87,44	0,0223
14	-1	-1	1	37,33	0,1113
15	0	1	0	40,82	0,8913
16	1	1	1	71,90	0,5380
17	-1	1	-1	20,61	1,1186

\*Trois points au centre du modèle.

E:\Résultats Bouchoucha et Salhi\MyDesign fonction LN.dpx - Design-Expert 10.0.1

File Edit View Display Options Design Tools Help Tips

Select	Std	Run	Factor 1 A:Conc ppm	Factor 2 B:Temp °C	Factor 3 C:temps h	Response 1 EI %	Response 2 Perte de mas.. mg/cm²
2		1	1,000	-1,000	-1,000	86,88	0,0316
	14	2	0,000	0,000	1,000	56,57	0,4236
	1	3	-1,000	-1,000	-1,000	32,36	0,1785
	16	4	0,000	0,000	0,000	47,72	0,3046
	7	5	-1,000	1,000	1,000	29,64	4,0414
	13	6	0,000	0,000	-1,000	42,4	0,1492
	15	7	0,000	0,000	0,000	47,72	0,3046
	10	8	1,000	0,000	0,000	67,77	0,1878
	17	9	0,000	0,000	0,000	47,72	0,3046
	9	10	-1,000	0,000	0,000	25,71	0,4326
	4	11	1,000	1,000	-1,000	62,01	0,5353
	11	12	0,000	-1,000	0,000	57,59	0,1272
	6	13	1,000	-1,000	1,000	87,44	0,0669
	5	14	-1,000	-1,000	1,000	37,33	0,3338
	12	15	0,000	1,000	0,000	40,82	1,7826
	8	16	1,000	1,000	1,000	71,9	1,6141
	3	17	-1,000	1,000	-1,000	20,61	1,1186

Design Tool

- Design Layout
- Run Sheet
- Column Info Sheet
- Pop-Out View

Figure.IV.2 : Matrice composite centrale sur les facteurs codés utilisée dans cette étude.



**Tableau IV.5:** Matrice composite centrale décodée des facteurs ( $X_1$ ), ( $X_2$ ) et ( $X_3$ ) et les valeurs expérimentale des réponses ( $Y_1$ ) et ( $Y_2$ ) obtenues par des mesures de perte de poids.

Essais N°	Facteur 1( $X_1$ ) Concentration (ppm)	Facteur 2 ( $X_2$ ) Température (°C)	Facteur 3 ( $X_3$ ) Temps d'immersion (h)	Réponse1 ( $Y_1$ ) Efficacité inhibitrice (%)	Réponse2 ( $Y_1$ ) Vitesse de corrosion (mg/cm <sup>2</sup> .h)
1	800	20	1	86,88	0,0316
2	500	35	3	56,57	0,1412
3	200	20	1	32,36	0,1785
4*	500	35	2	47,72	0,1523
5	200	50	3	29,64	1,3471
6	500	35	1	42,40	0,1492
7*	500	35	2	47,72	0,1523
8	800	35	2	67,77	0,0939
9*	500	35	2	47,72	0,1523
10	200	35	2	25,71	0,2163
11	800	50	1	62,01	0,5353
12	500	20	2	57,59	0,0636
13	800	20	3	87,44	0,0223
14	200	20	3	37,33	0,1113
15	500	50	2	40,82	0,8913
16	800	50	3	71,90	0,5380
17	200	50	1	20,61	1,1186

\*Trois points au centre du modèle.

E:\Résultats Bouchoucha et Salhi\MyDesign fonction LN.dpx - Design-Expert 10.0.1

File Edit View Display Options Design Tools Help Tips

Std	Run	Factor 1 A: Conc ppm	Factor 2 B: Temp °C	Factor 3 C: temps h	Response 1 EI %	Response 2 Perte de masse mg/cm <sup>2</sup>
2	1	800	20	1	86,88	0,0316
14	2	500	35	3	56,57	0,4236
1	3	200	20	1	32,36	0,1785
16	4	500	35	2	47,72	0,3046
7	5	200	50	3	29,64	4,0414
13	6	500	35	1	42,4	0,1492
15	7	500	35	2	47,72	0,3046
10	8	800	35	2	67,77	0,1878
17	9	500	35	2	47,72	0,3046
9	10	200	35	2	25,71	0,4326
4	11	800	50	1	62,01	0,5353
11	12	500	20	2	57,59	0,1272
6	13	800	20	3	87,44	0,0669
5	14	200	20	3	37,33	0,3338
12	15	500	50	2	40,82	1,7826
8	16	800	50	3	71,9	1,6141
3	17	200	50	1	20,61	1,1186

Design Tool

- Design Layout
- Run Sheet
- Column Info Sheet
- Pop-Out View

**Figure.IV.3 :** Matrice composite centrale sur les facteurs décodés utilisée dans cette étude. Les données de cette matrice seront traitées statistiquement pour estimer les coefficients du modèle mathématique.

Les données du Tableau IV.5 subiront un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique. La signification statistique a été vérifiée par le test de Fisher dans le programme. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité avec un niveau de confiance de 95 %. Finalement, des tracés de contour de surface de réponse sont générés afin de visualiser l'individu et les effets interactifs des variables indépendantes.

## IV.5. Résultats statistiques et interprétation

### IV.5.1 Analyse descriptive

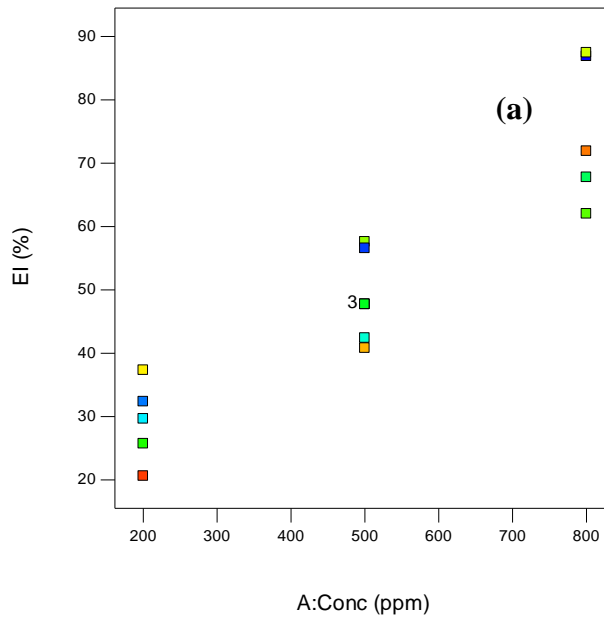
Les figures de IV.4 et IV.5 décrivent la variation de la réponse (efficacité inhibitrice) et la vitesse de corrosion en fonction des trois facteurs étudiés (concentration de l'extrait, température et le temps d'immersion) et l'association entre eux exprimé par le coefficient de corrélation (R).

Design-Expert® Software

Correlation: 0,918

Color points by

Run  
17  
1

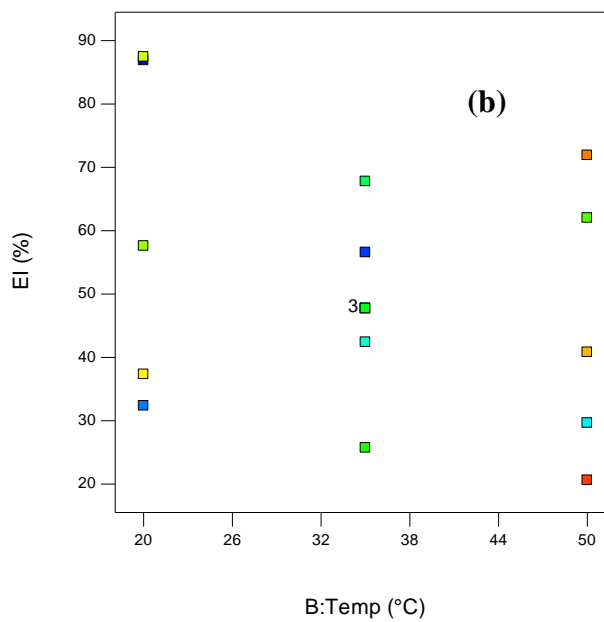


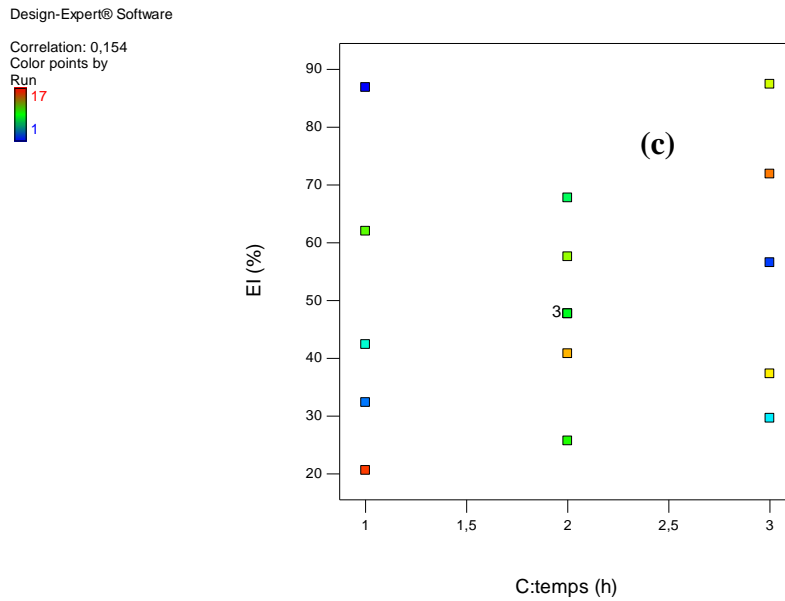
Design-Expert® Software

Correlation: -0,305

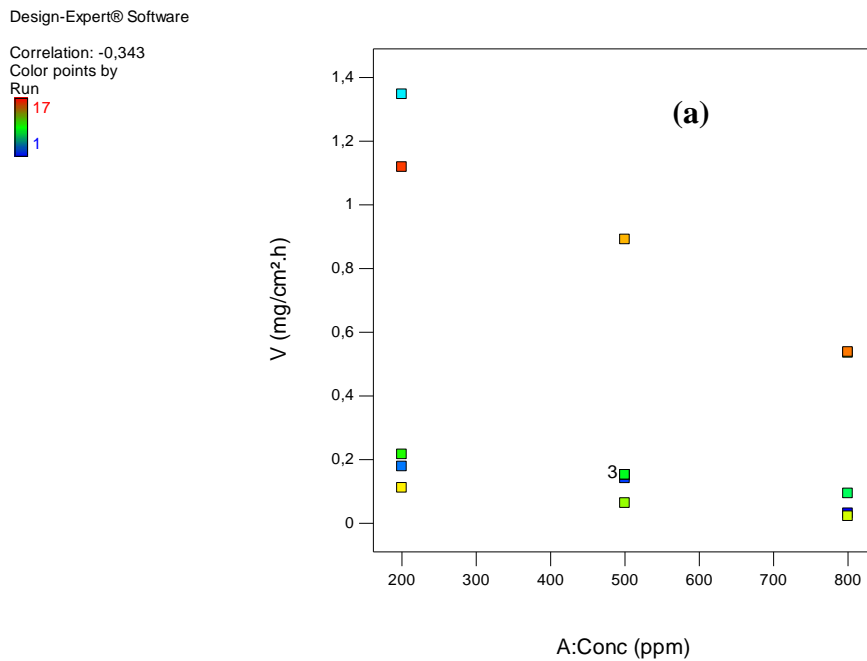
Color points by

Run  
17  
1





**Figure IV.4 :** Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les facteurs : concentration de l'EBDV(a), température (b) et temps d'immersion (c).

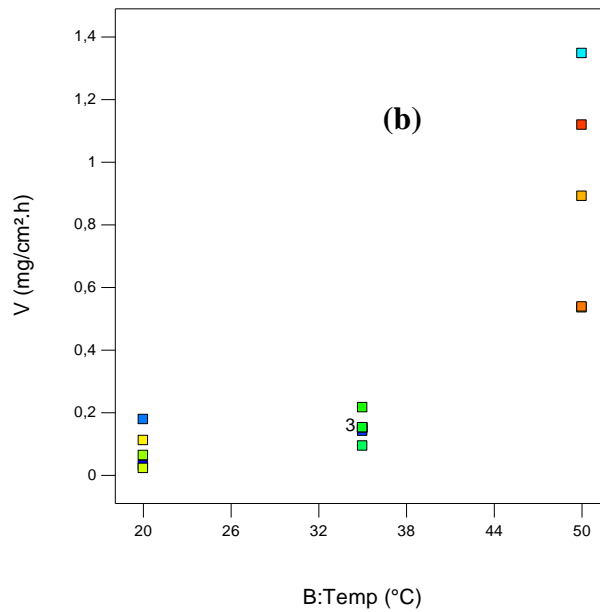


Design-Expert® Software

Correlation: 0,788

Color points by

Run

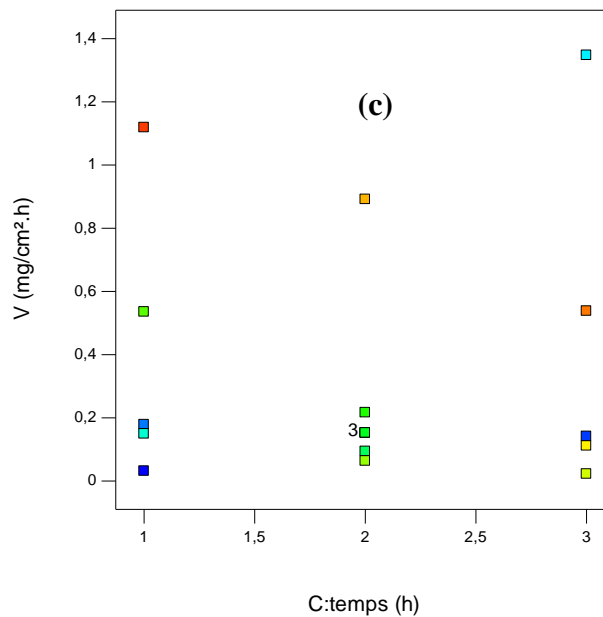


Design-Expert® Software

Correlation: 0,029

Color points by

Run



**Figure IV.5 :** Corrélation entre la vitesse de corrosion : concentration de l'EBDV (a), température (b) et temps d'immersion (c).

#### ○ Interprétation

Selon l'analyse descriptive on constate que le facteur de la température a un effet négatif sur la réponse ( $EI_G$ ) et un effet positif sur la réponse ( $V_{corr}$ ). Les deux facteurs : concentration et temps d'immersion ont un effet positif sur l'efficacité inhibitrice.

Les résultats sont récapitulés dans le Tableau (VI.6) :

**Tableau VI.6** : Corrélations entre la variation de la réponse  $EI_G$  et  $V_{corr}$  en fonction des trois facteurs

Facteurs	Réponse corrélation ( $EI_G$ )	Réponse corrélation ( $V_{corr}$ )
Concentration de l'EDV	0,918	-0,343
Température	-0.305	0,788
Temps	0,154	0,029

**IV.5.2 Analyse de variance**

L'adéquation des modèles est justifiée par l'analyse de variance (ANOVA) [11]. L'apparition d'un seul facteur dans un terme signifiait que c'est un effet du facteur principal, deux facteurs impliquent un effet d'interaction de deux facteurs et un terme d'apparence facteur du second ordre indique l'effet quadratique [11]. Le modèle Logarithmique quadratique utilisé tel que sélectionné par le logiciel pour les deux réponses (tableau VI.7).

**Tableau VI.7** : ANOVA pour un modèle quadratique estimé pour les deux réponses Y1 et Y2 obtenue par des mesures de perte de poids.

Facteurs	Y1 : Efficacité inhibitrice		Y2: Vitesse de Corrosion	
	F-value	p-value Prob> F	F-value	p-value Prob> F
Modèle	212,39	< 0.0001 <sup>a</sup>	194,02	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> -Conc	1628,38	< 0.0001 <sup>a</sup>	275,38	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub> -Températ	172,07	< 0.0001 <sup>a</sup>	1366,18	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub> -temps	63,76	< 0.0001 <sup>a</sup>	3,81	0,0735
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1,96	0,2040	28,74	0,0005 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	10,95	0,0129 <sup>a</sup>	0,033	0,8528
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	11,60	0,0114 <sup>a</sup>	10,37	0,0094 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	19,42	0,0031 <sup>a</sup>	0,49	0,3714
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4,48	0,0722	47,13	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	6,52	0,0379 <sup>a</sup>	0,18	< 0.0001 <sup>a</sup>
	DS= 0,038 VC =0,98% R <sup>2</sup> = 0,9964 R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub> = 0,9917 R <sup>2</sup> <sub>prevu</sub> =0,9695 Précision adéquate=50,678		DS= 0,11 VC =6,68% R <sup>2</sup> = 0,9960 R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub> = 0,9909 R <sup>2</sup> <sub>prevu</sub> =0,9592 Précision adéquate =47,301	

<sup>a</sup>: variable significative

Avec :

DS : Déviation **de Student** ;

VC : Coefficient de Variation donne l'erreur exprimée en pourcentage de la moyenne ;

R : Coefficient de régression ;

F-value : valeur de **Fisher** ;

P-value : valeur probable suivant le teste de **Fisher** ;

Prob : probabilité (critique suivant le teste de **Fisher**).

La signification du modèle, de chaque facteur et des interactions est vérifiée à l'aide d'un test de Fisher (F). Plus la valeur F est grande plus la probabilité «Prob>F» est petite, les plus significatifs sont le modèle correspondant et les coefficients principaux. Si la valeur de «Prob> F» est inférieure à 0,05, alors le modèle est significatif à un intervalle de confiance de 95 % [12]. Les valeurs comprises entre 0,05 et 0,10 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à 90 % et les valeurs supérieures à 0,10 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs [13].

Nous avons utilisé comme indicateur statistique les valeurs de P pour évaluer quels sont les termes du modèle qui sont importants [14,15]. D'après l'ANOVA (Tableau IV.7), "F-value" du modèle est 212,39 pour l'efficacité inhibitrice et 194,02 pour la vitesse de corrosion, implique que les modèles sont significatif. Il y a seulement une chance de 0,01% pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit [16,17]. Les valeurs de probabilité inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs [17, 18].

Dans le cas de l'efficacité inhibitrice les facteurs  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , les interactions  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$  et les effets quadratique  $X_1^2$ ,  $X_3^2$  sont des termes significatifs du modèle. La valeur de P obtenue pour l'interaction du type  $X_1 X_2$  est de 0,2040 (> 0,05). Il n'y a donc pas d'effet significatif.

Concernant la vitesse de corrosion les facteurs  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , les interactions  $X_1X_2$ ,  $X_2 X_3$  et l'effet quadratique  $X_2^2$  est un des terme significatif du modèle.

#### IV.5.3 Vérification de l'adéquation du modèle

La qualité d'ajustement du modèle est indiquée par le coefficient de détermination  $R^2$ , pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de  $R^2$  devrait être proche de 1,0 [19].

Les deux modèles ont des coefficients de détermination assez élevé ( $R^2 = 0,9964$  pour l'efficacité inhibitrice et  $R^2 = 0,9960$  pour la vitesse de corrosion. Cela signifie que 99,6 %

(pour l'efficacité inhibitrice) et 99,6% (pour la vitesse de corrosion) de la variabilité des réponses peut être expliqués par les modèles postulés. Cependant, l'efficacité de la prédiction du modèle ne doit pas être évaluée uniquement par  $R^2$  [12,20]. La valeur de  $R^2$  doit être comparée à  $R^2$  ajusté qui reflète le nombre de facteurs de l'expérience [12].

La valeur  $R^2$  ajustée diminue souvent si des facteurs statistiquement non significatifs sont ajoutés dans le modèle. Lorsque  $R^2$  et  $R^2$  ajustés diffèrent considérablement, il y a de fortes chances que des termes non significatifs sont inclus dans le modèle [12], dans notre cas les coefficients  $R^2$  et  $R^2$  ajusté sont proche de 1,00 pour les deux modèles.

$R^2$  prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre  $R^2$  prévu et  $R^2$  ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat. Dans ce cas, la différence entre les deux coefficients est de 0,0222 pour l'efficacité inhibitrice et 0,0317 pour la vitesse de corrosion donc les deux modèles choisis est adéquat à l'étude, envisagée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide chlorhydrique 1M par l'extrait n-butanol de la plante *Dittrichia viscosa* (L.) Greuter (EBDV) en utilisant la technique pondérale (perte de masse).

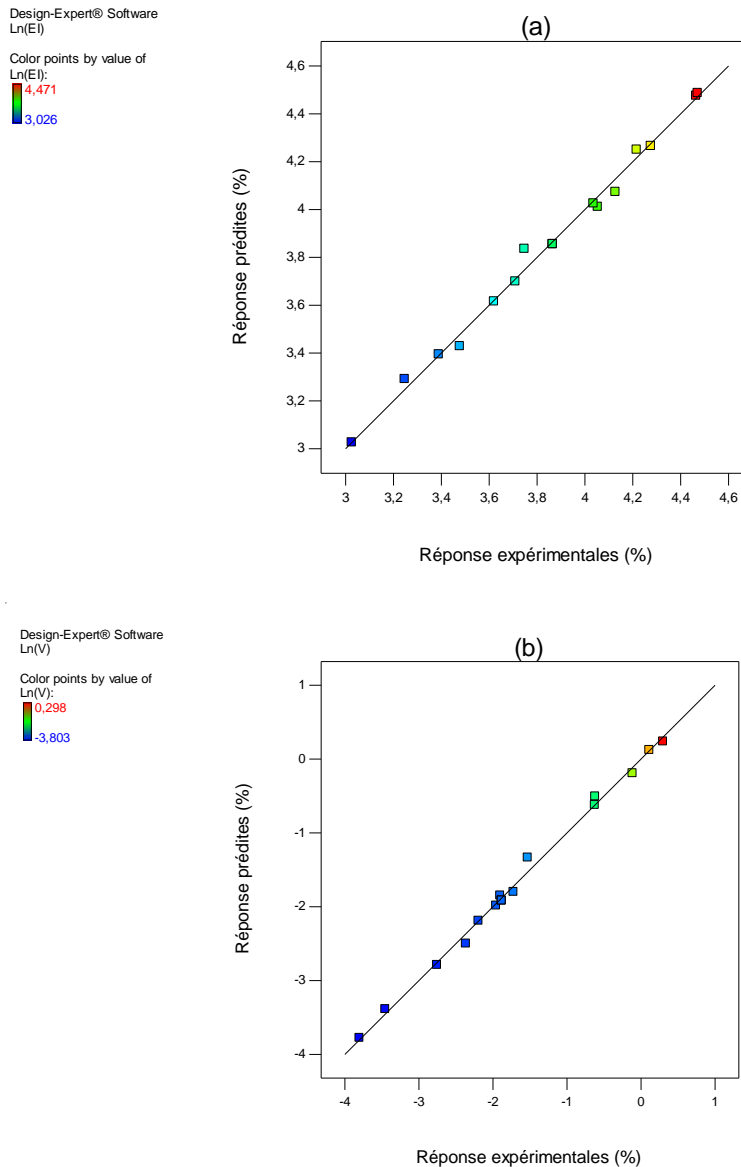
Une autre statistique utilisée pour mesurer la capacité prédictive d'un modèle est la précision adéquate. Une précision adéquate est une estimation du rapport signal à bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable [21,22]. Le rapport de 50,678 (efficacité inhibitrice) et 47,301 (vitesse de corrosion) implique que le signal est bon, et par conséquent, les deux modèles en question peuvent être utilisés pour balayer l'espace expérimental.

Le coefficient de variation "VC" c'est le rapport de l'erreur type de l'estimation à la valeur moyenne de la réponse observée est une mesure de la reproductibilité du modèle, généralement un modèle peut être considéré raisonnablement si son CV n'est pas supérieur à 15 % [23].

Ainsi, dans cette étude, la valeur du coefficient de variation obtenu de 0,98% (efficacité inhibitrice) et 6,68 (vitesse de corrosion) indique une précision et une fiabilité élevées des expériences.

Les valeurs prédites et expérimentales sont proches comme indiqué dans la figure IV.6 (les réponses expérimentales tracées en fonction des réponses prédites) et la corrélation entre les données prédites et expérimentales est évident comme suggéré par la valeur  $R^2 = 99,6\%$  pour les deux réponses. Les données dans la figure VI.6 doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de quarante-cinq degrés. Les points sont raisonnablement proches d'une ligne droite [11]. Donc nous pouvons utiliser les équations des deux modèles empirique pour calculer les valeurs prédites dans n'importe quelle point du domaine d'étude.





**Figure IV.6.** Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales pour l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion.

#### IV.5.4 Conclusion :

D'après les valeurs de ces coefficients statistiques ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{Ajusté}}$ ,  $R^2_{\text{prédite}}$ , Précision adéquate et la corrélation entre les données prédites et expérimentales) nous avons confirmé que nos modèles sont valides pour calculer les réponses dans le domaine d'étude.

#### IV.6. Détermination du modèle mathématique

L'équation de régression polynomiale pour les deux modèles primaires (avant d'exclure les termes non significatifs), s'écrit comme suit :

**Unité codée**

$$Y \text{ (Efficacité inhibitrice)} = 3,85 + 0,48*X_1 - 0,16*X_2 + 0,095*X_3 + 0,019*X_1X_2 - 0,044*X_1X_3 + 0,045*X_2X_3 - 0,10*X_1^2 + 0,049*X_2^2 + 0,059*X_3^2 \quad (IV.4)$$

$$Y \text{ (vitesse de corrosion)} = -1,89 - 0,58*X_1 + 1,30*X_2 - 0,069*X_3 + 0,21*X_1X_2 - 7,132E-3*X_1X_3 + 0,13*X_2X_3 - 0,047*X_1^2 + 0,47*X_2^2 + 0,029*X_3^2 \quad (IV.5)$$

**Unités non codées**

$$\ln(\text{EI}) = 3,57628 + 2,87122E-3*\text{Conc} - 0,033608*\text{Temp} - 0,17192*\text{temps} + 4,13640E-6*\text{Conc}*\text{Temp} - 1,46590E-4*\text{Conc}*\text{temps} + 3,01692E-3*\text{Temp}*\text{temps} - 1,12425E-6*\text{Conc}^2 + 2,15902E-4*\text{Temp}^2 + 0,058631*\text{temps}^2 \quad (IV.6)$$

$$\ln(\text{Vcorr}) = -1,14018 - 3,00617E-3*\text{Conc} - 0,098631*\text{Temp} - 0,23534*\text{temps} + 4,67838E-5*\text{Conc}*\text{Temp} - 2,37734E-5*\text{Conc}*\text{temps} + 8,43198E-3*\text{Temp}*\text{temps} - 5,26506E-7*\text{Conc}^2 + 2,07028E-3*\text{Temp}^2 + 0,029101*\text{temps}^2 \quad (IV.7)$$

Le but est donc de trouver l'équation polynômiale optimale. D'après l'analyse statistique précédente, en éliminant les deux interactions (C\*T) et (C\*t) et l'effet quadratique (T<sup>2</sup>) et (C<sup>2</sup>, t<sup>2</sup>) pour les deux modèles Y<sub>1</sub> (Efficacité inhibitrice) et Y<sub>2</sub> (vitesse de corrosion) successivement on obtient un nouveau modèle avec un ajustement de bonne qualité. Ces résultats sont résumés dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8 : ANOVA** pour un modèle quadratique estimé pour les deux réponses Y<sub>1</sub> et Y<sub>2</sub> obtenue après exclusion des termes non significatifs (unité codée).

Facteurs	Y <sub>1</sub> : Efficacité inhibitrice		Y <sub>2</sub> : Vitesse de corrosion	
	F-value	p-value Prob> F	F-value	p-value Prob> F
Modèle	182,26	< 0.0001 <sup>a</sup>	362,58	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> -Conc	1090,50	< 0.0001 <sup>a</sup>	343,28	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>2</sub> -Températ	115,23	< 0.0001 <sup>a</sup>	1703,00	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub> -temps	42,70	0,000 <sup>a</sup>	4,74	0,0544 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	/	/	35,83	0,0001 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	7,34	0,0241 <sup>a</sup>	/	/
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	7,77	0,0212 <sup>a</sup>	12,93	0,0049 <sup>a</sup>
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	10,30	0,0107 <sup>a</sup>	/	/
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	/	/	75,68	< 0.0001 <sup>a</sup>
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	8,11	0,0192 <sup>a</sup>	/	/
	DS= 0,046 VC =1,19% R <sup>2</sup> = 0,9930 R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub> = 0,9875 R <sup>2</sup> <sub>prevu</sub> =0,9681 Précision adéquate=46,367		DS= 0,099 VC =5,98% R <sup>2</sup> = 0,9954 R <sup>2</sup> <sub>ajusté</sub> = 0,9927 R <sup>2</sup> <sub>prevu</sub> =0,9838 Précision adéquate =62,898	

<sup>a</sup>: variable significative

Nous remarquons d'après le Tableau IV.8, que tous les paramètres estimés pour ces deux modèles sont significatifs. L'équation de régression polynômiale optimale pour les nouveaux modèles s'écrit comme suit :

#### Unité codée

$$Y (\text{Efficacité inhibitrice}) = 3,86 + 0,48*X_1 - 0,16*X_2 + 0,095*X_3 - 0,044*X_1X_3 + 0,045*X_2X_3 - 0,085*X_1^2 + 0,075*X_3^2 \quad (IV. 8)$$

$$Y (\text{vitesse de corrosion}) = -1,91 - 0,58*X_1 + 1,30*X_2 - 0,069*X_3 + 0,21*X_1X_2 + 0,13*X_2X_3 + 0,47*X_2^2 \quad (IV. 9)$$

#### Unités non codées

$$\text{Ln (EI)} = 3,36040 + 2,83268E-3*\text{Conc} - 0,016427*\text{Temp} - 0,23792*\text{temps} - 1,46590E-4*\text{Conc}*\text{temps} + 3,01692 E-3*\text{Temp}*\text{temps} - 9,40941E-7*\text{Conc}^2 + 0,075129*\text{temps}^2 \quad (IV. 10)$$

$$\text{Ln (Vcorr)} = -1,10439 - 3,58022E-3*\text{Conc} - 0,086393*\text{Temp} - 0,36363*\text{temps} + 4,67838E-5*\text{Conc}*\text{Temp} + 8,43198E-3*\text{Temp}*\text{temps} + 1,8954E-3*\text{Temp}^2 \quad (IV. 11)$$

### IV.7. Validation du modèle

La validation du modèle est une des étapes fondamentales des plans d'expériences. Elle consiste à comparer le résultat théorique d'une expérience calculée par le modèle, avec le résultat réel d'un essai.

- ✓ Si la réponse réelle est très proche de la réponse prédite, le modèle est validé.
- ✓ Si la réponse réelle est éloignée de la réponse prédite, le modèle est non validé.

#### IV.7.1 Validation primaire du modèle

La validation primaire du modèle consiste à s'assurer que les deux réponses calculées et mesurées sont corrélées (Tableau IV.9).

**Tableau IV.9 :** Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

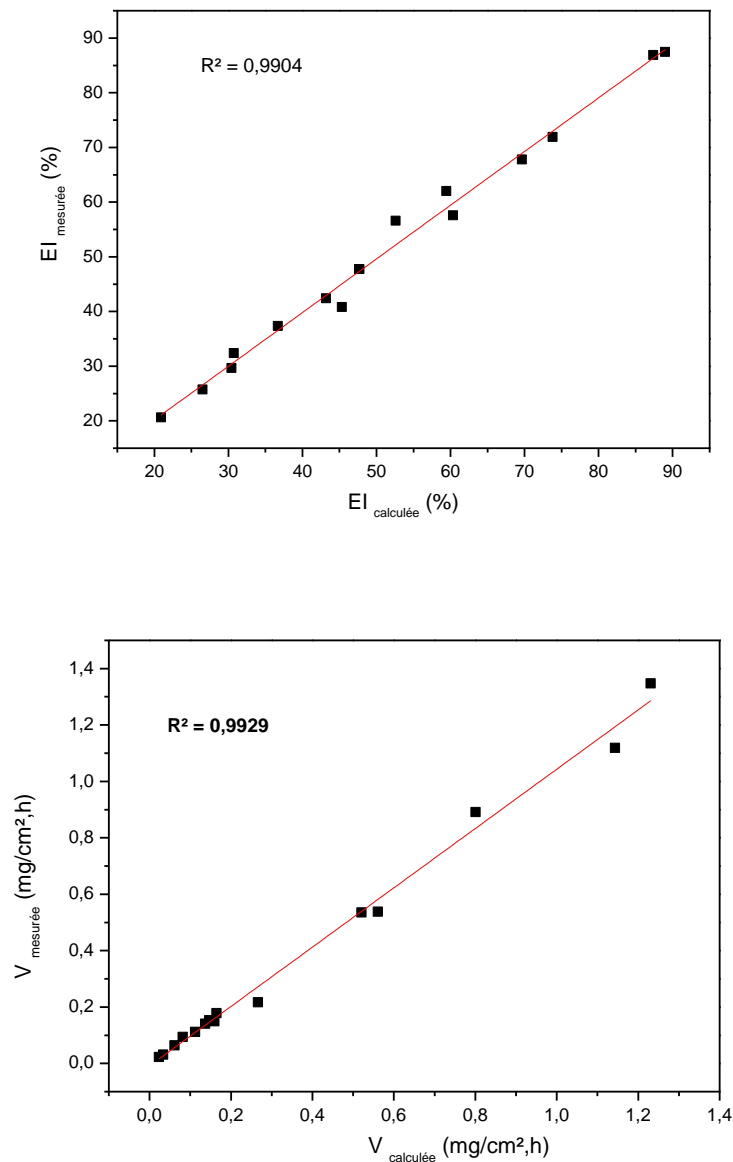
Pour les deux réponses  $Y_1$ (Efficacité inhibitrice) et  $Y_2$ (Vitesse de corrosion).

Essais N°	Efficacité inhibitrice (%)		Vitesse de corrosion (mg/cm <sup>2</sup> .h)	
	EI <sub>G</sub> mesurée	EI <sub>G</sub> Calculée	V <sub>corr</sub> mesurée	V <sub>corr</sub> Calculée
1	86,88	87,38	0,0316	0,0339
2	56,57	52,59	0,1412	0,1364
3	32,36	30,72	0,1785	0,1649
4	47,72	47,67	0,1523	0,1474
5	29,64	30,41	1,3471	1,2308
6	42,4	43,20	0,1492	0,1593
7	47,72	47,67	0,1523	0,1474
8	67,77	69,65	0,0939	0,0815
9	47,72	47,67	0,1523	0,1474
10	25,71	26,51	0,2163	0,2664
11	62,01	59,44	0,5353	0,5206
12	57,59	60,35	0,0636	0,0616
13	87,44	88,98	0,0223	0,0231
14	37,33	36,67	0,1113	0,1121
15	40,82	45,33	0,8913	0,8006
16	71,9	73,79	0,538	0,5607
17	20,61	20,90	1,1186	1,1429

Ce Tableau IV.9 permet de juger de manière plus précise de la qualité de l'ajustement réalisé. La comparaison entre les colonnes  $Y_{exp}$  (réponses mesurées) et  $Y_{cal}$  (réponses prédites) par les deux modèles confirme que l'ajustement est de bonne qualité.

#### IV.7.2. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées

Cette corrélation peut aussi être illustrée en traçant les réponses mesurées, en fonction des réponses calculée pour les deux modèles [24], comme présenté sur la Figure IV.7, ce qui montre une forte corrélation entre celles-ci.



**Figure IV.7 :** Réponses mesurée en fonction des réponses calculée pour les deux modèles.

#### IV.8. Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle du second degré peut être faite par une analyse des résidus (voir Tableau IV. 10 et IV.11 ci-dessous et Figure IV. 9 et IV.10).

Tableau IV.10 : Calcul des résidus de la réponse EI<sub>G</sub>

N° des essais	EI <sub>G</sub> mesurée	EI <sub>G</sub> Calculée	Résidu $e_i$
1	86,88	87,38	-0,5
2	56,57	52,59	3,98
3	32,36	30,72	1,64
4	47,72	47,67	0,05
5	29,64	30,41	-0,77
6	42,4	43,20	-0,8
7	47,72	47,67	0,05
8	67,77	69,65	-1,88
9	47,72	47,67	0,05
10	25,71	26,51	-0,8
11	62,01	59,44	2,57
12	57,59	60,35	-2,76
13	87,44	88,98	-1,54
14	37,33	36,67	0,66
15	40,82	45,33	-4,51
16	71,9	73,79	-1,89
17	20,61	20,90	-0,29

Tableau IV.11 : Calcul des résidus de la réponse V<sub>corr</sub>

N° des essais	V <sub>corr</sub> mesurée	V <sub>corr</sub> Calculée	Résidu $e_i$
1	0,0316	0,0339	-0,0023
2	0,1412	0,1364	0,0048
3	0,1785	0,1649	0,0136
4	0,1523	0,1474	0,0049
5	1,3471	1,2308	0,1163
6	0,1492	0,1593	-0,0101
7	0,1523	0,1474	0,0049
8	0,0939	0,0815	0,0124
9	0,1523	0,1474	0,0049
10	0,2163	0,2664	-0,0501
11	0,5353	0,5206	0,0147
12	0,0636	0,0616	0,002
13	0,0223	0,0231	-0,0008
14	0,1113	0,1121	-0,0008
15	0,8913	0,8006	0,0907
16	0,538	0,5607	-0,0227
17	1,1186	1,1429	-0,0243

➤ **Calcul de la moyenne des résidus**

$$Moy_{résidus} = \frac{\sum e_i}{N} \quad (IV.12)$$

Avec:

$e_i$ : résidus

N : nombre d'essais

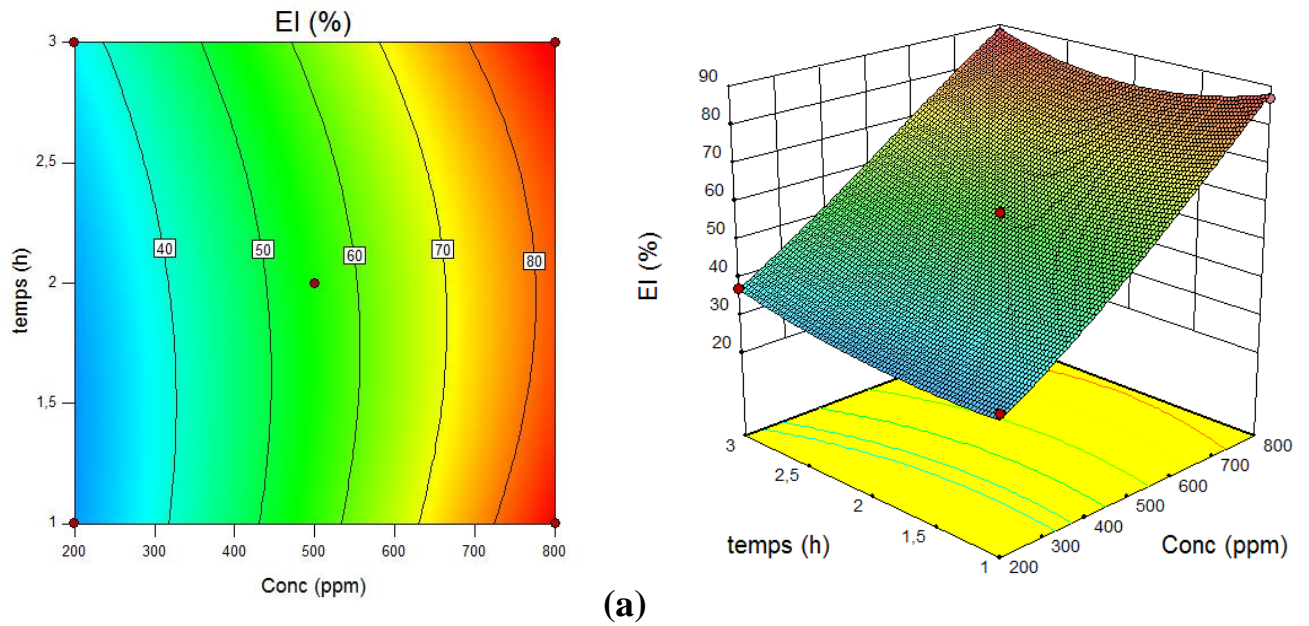
La valeur moyenne des résidus d'après l'Eq IV.12 est de l'ordre - 0.39% pour la réponse EI et 0,0093 % pour la réponse  $V_{corr}$  les deux valeurs sont proches de 0 [25].

#### **IV.9. Représentation graphique du modèle et obtenir des conditions optimales**

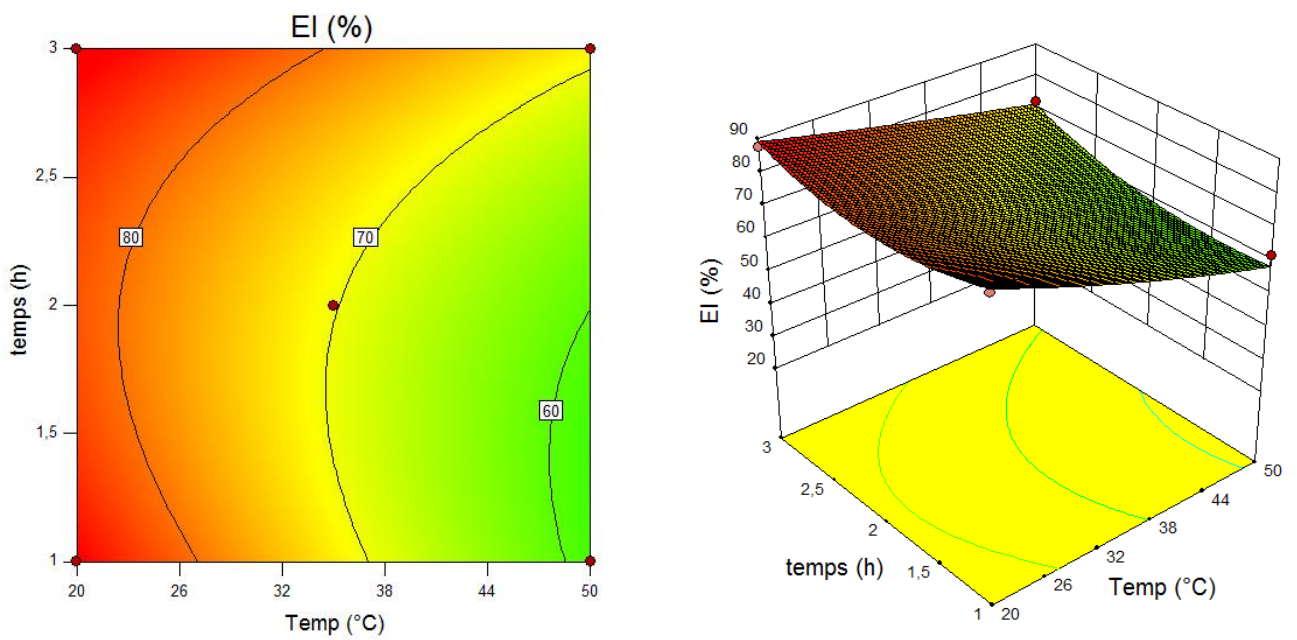
Dans la MSR, la visualisation du modèle de régression peut être obtenue à l'aide de représentation graphique des réponses en surfaces et en contours. La représentation graphique tridimensionnelle des modèles ajustés est appelée surface de réponses, alors que la représentation graphique en deux dimensions est appelé courbe de contour. Ces graphiques sont utiles pour comprendre la nature de la variabilité des réponses en fonction des facteurs [20]. Ils permettent aussi d'obtenir les valeurs de réponses et les conditions d'utilisation souhaitables. La surface de réponse nous aide à visualiser la réaction de la réponse à des modifications des facteurs expérimentaux.

##### **IV.9.1. Effet des interactions sur l'efficacité inhibitrice**

La Figure IV.8 présente les différents profils pour les courbes de surface de réponse des interactions entre deux facteurs afin d'obtenir les conditions optimales de l'efficacité inhibitrice.



(a)



(b)

**Figure IV.8 :** Différents profils des courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes aux interactions  $X_1X_3$  (a) et  $X_2X_3$  (b) de l'efficacité inhibitrice.



La Figure IV.8.(a) représente des courbes de contour et des surfaces de réponses pour l'interaction  $X_1X_3$  (concentration – temps), où le point maximum se trouve dans le domaine expérimental et où les courbes affichent des ellipses ou des cercles. L'efficacité inhibitrice présente un maximum ( $\approx 88\%$ ) pour deux cas :

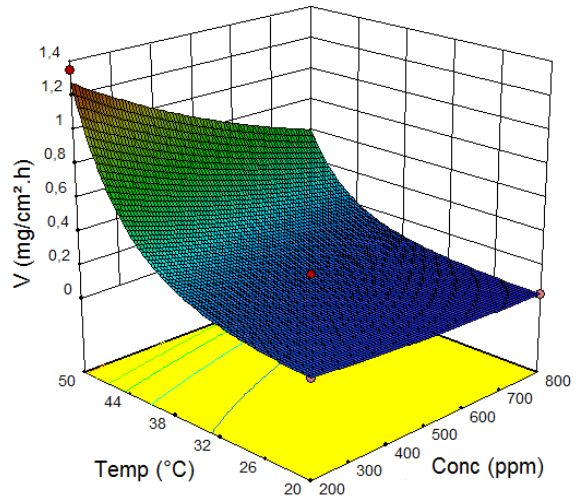
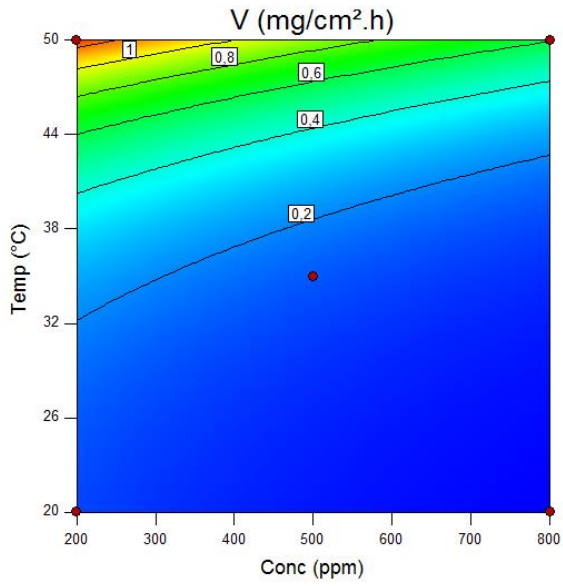
- Soit le facteur  $X_1$  se trouve au sommet du cube (Conc = 800ppm) et le facteur  $X_3$  se au sommet du cube (temps = 3 h).
- Soit le facteur  $X_1$  se trouve au sommet du cube (Conc = 800ppm) et le facteur  $X_2$  se trouve au sommet du cube (temps= 1h). Donc la meilleure efficacité inhibitrice est obtenue quand le facteur température est fixé à son niveau bas ( $20^\circ\text{C}$ ).

l'interaction  $X_2X_3$  (b) comme montre la figure IV.8(b) l'efficacité inhibitrice atteint un maximum ( $\approx 88\%$ ) pour deux cas :

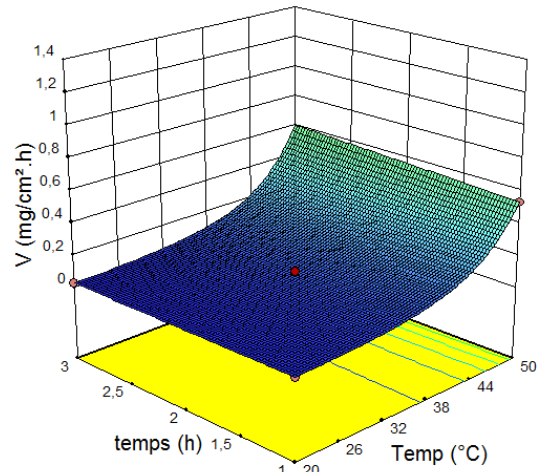
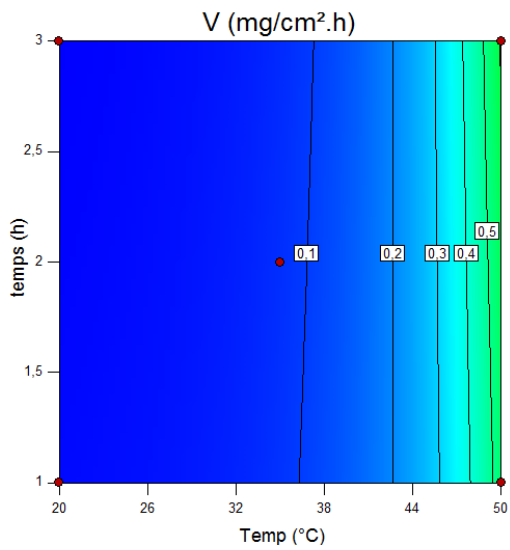
- Soit les deux facteurs  $X_2$  et  $X_3$  se trouvent au sommet du cube (température =  $20^\circ\text{C}$  et le temps = 3h)
- Soit le facteur  $X_2$  et  $X_3$ (température =  $20^\circ\text{C}$  et le temps = 1h). Selon c'est observation la meilleur efficacité inhibitrice est obtenue quand le facteur concentration est fixé à son niveau haut (800ppm).

#### IV.9.2. Effet des interactions sur de la vitesse de corrosion

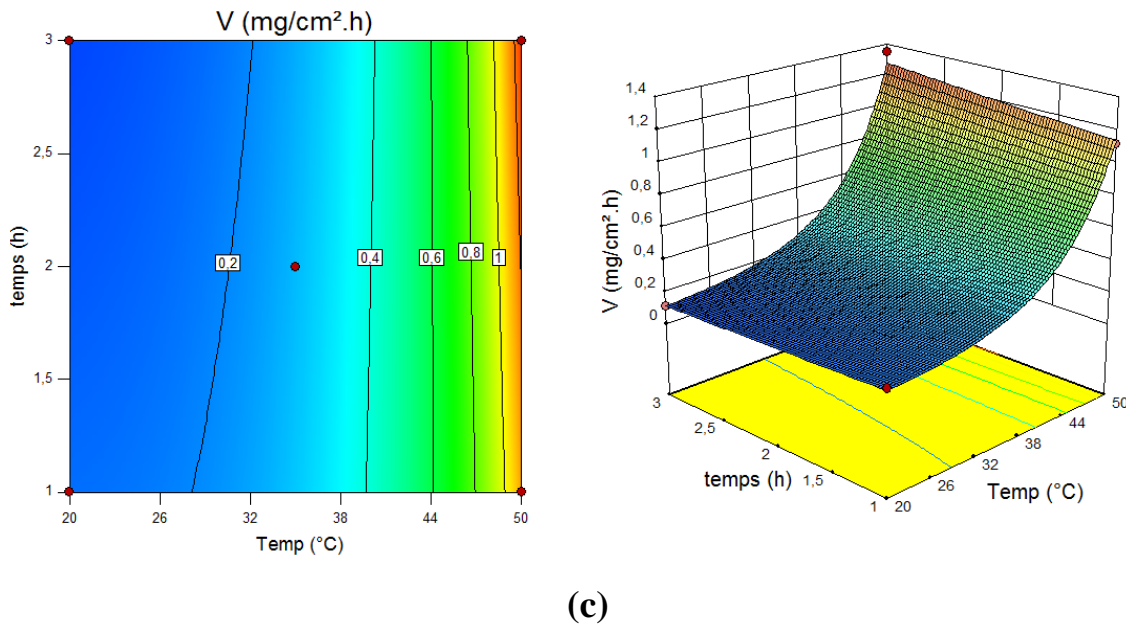
La Figure IV.9 présente les différents profils pour les courbes de surface de réponse quadratique a fin d'optimisé les conditions optimaux de la vitesse de corrosion de l'extrait n-butanol de la plante *Dittrichia viscosa*(L.) Greuter dans un milieu acide chlorhydrique 1M.



(a)



(b)



**Figure IV.9 :** Différents profils des courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes aux interactions  $X_1X_2$  (a) et  $X_2X_3$  (b) de la vitesse de corrosion.

La Figure IV.9. (a) représente des courbes de contour et des surfaces de réponses pour l'interaction  $X_1X_2$  (a), où le point maximum se trouve dans le domaine expérimental et où les courbes affichent des ellipses ou des cercles. La vitesse de corrosion présente un maximum ( $1,2603 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ ) quand les deux facteurs  $X_1$  et  $X_2$  se trouvent à la concentration 200ppm et à la température =  $50^\circ\text{C}$ . Pour une concentration 800ppm la vitesse de corrosion présente un minimum de ( $0,0234 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ ) à  $20^\circ\text{C}$ .

L'interaction  $X_2X_3$  (b) comme montre la Figure IV.8. (b) la vitesse de corrosion diminue ( $0,0232 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ ) avec l'augmentation de la concentration (niveau haut) à comparer avec la Figure IV.8. (c) ou la vitesse de corrosion augmente à faible concentration (niveau bas).

#### IV.10. Calcul de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion à différentes températures à partir des deux modèles

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est intéressant de déterminer les valeurs de la température à partir des deux modèles proposés dans une plage de 20 à 50°C après 3h d'immersion. Tous les calculs de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion, (Eq.IV.10 et Eq.IV.11), ont été réalisés à l'aide du logiciel MATLAB V.2009Ra.

**Tableau IV.12 :** Calcul de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion à partir des deux modèles proposé en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV à différentes températures après 3h d'immersion

T(°C)	C(mg/l)	$EI_{G_{calculée}}$ (%)	$V_{calculée}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)
20	0	//	0,1903
	200	37,20	0,1121
	400	53,62	0,0661
	600	71,69	0,0389
	800	88,89	0,0229
30	0	//	0,2665
	200	34,55	0,1725
	400	49,80	0,1116
	600	66,59	0,0722
	800	82,57	0,0467
40	0	//	0,5453
	200	32,09	0,3874
	400	46,27	0,2753
	600	61,86	0,1956
	800	76,70	0,1390
50	0	//	1,6299
	200	29,82	1,2716
	400	42,97	0,9921
	600	57,96	0,7741
	800	71,24	0,6039

D'après le Tableau IV.12, on remarque que :

- L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M.
- L'augmentation de la température provoque la diminution de l'efficacité inhibitrice montrant un phénomène de désorption, c'est-à-dire la couche protectrice formée sur la surface de l'acier par adsorption de l'extrait de la plante est détruite et n'est pas

résistante. D'après Ammar et al. [26, 27], ce phénomène a été expliqué par la forte sensibilité des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur.

- L'efficacité inhibitrice  $EI_G$  (%) diminuent tandis que celles de la vitesse de corrosion ( $V_{corrG}$ ) augmentent avec la température dans la plage 20°C à 50°C pour toutes les concentrations utilisées.
- Pour toutes les concentrations de l'EBDV, la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) dans la solution acide seule.

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

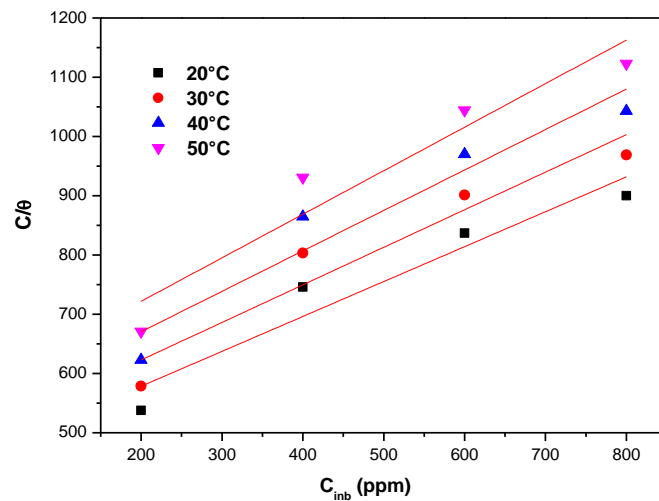
#### IV.11. Mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier

- **Isotherme d'adsorption**

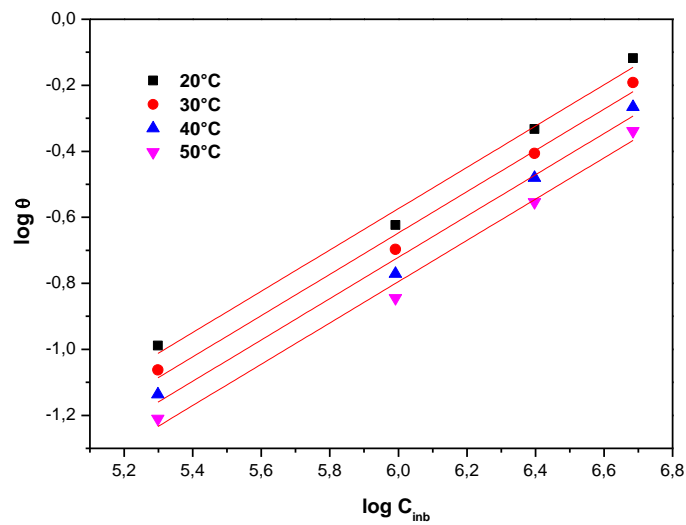
Les processus d'adsorption des inhibiteurs sont influencés par la structure chimique des composés organiques, la nature et le changement de surface du métal, la distribution des charges dans la molécule et le type du milieu agressif [28]. Ainsi différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et de Freundlich ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figure IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13) Tableau IV.13. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé  $\theta$  est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{IE_G(\%)}{100} \quad (IV.13)$$

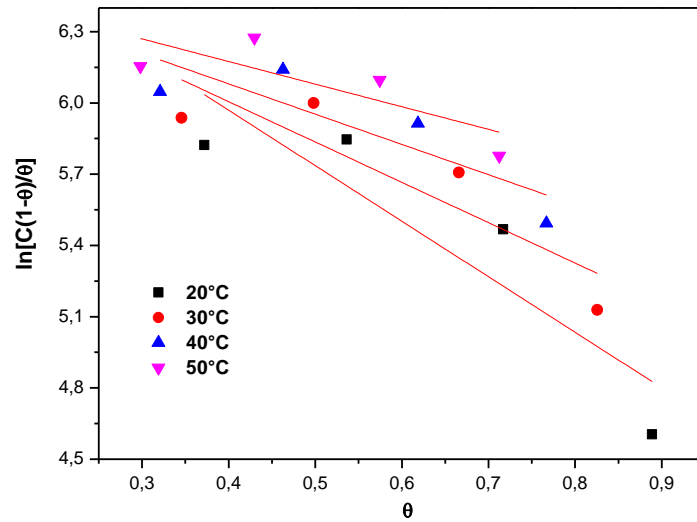
Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par des équations qui sont déjà expliquées en détail dans le chapitre I.



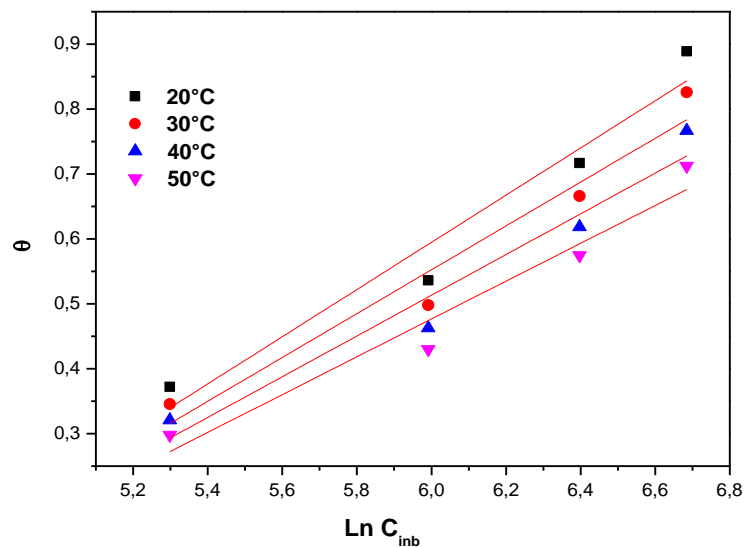
**Figure IV.10 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.



**Figure IV.11 :** Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.



**Figure IV.12** : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.



**Figure IV.13** : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.

**Tableau IV.13 :** Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.

Isothermes d'adsorption	Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )			
	20°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir	0,9243	0,9242	0,9243	0,9243
Freundlich	0,9922	0,9922	0,9922	0,9922
Temkin	0,9556	0,9555	0,9556	0,9556
Frumkin	0,8119	0,7908	0,7382	0,6459

Après le tracé des différentes isothermes à différentes températures, le coefficient de corrélation le plus adapté pour notre cas est celle du modèle d'isotherme de Freundlich où le coefficient de corrélation des courbes est très proche de l'unité par rapport aux autres. A partir de l'isotherme de Freundlich, nous pouvons déduire facilement la constante d'adsorption présentée dans le Tableau IV.14.

- **Les paramètres thermodynamiques d'adsorption**

Selon l'isotherme de Freundlich, ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $\ln C_{inh}$  par l'équation suivante :

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (IV.14)$$

**Tableau IV.14:** Constantes d'adsorption  $K_{ads}$  à différentes températures

Plante	Modèle Freundlich			
	Température (°C)	Pente	Intersection	$K_{ads}$
EBDV	20	0,62535	-4,32587	$1,32 \cdot 10^{-2}$
	30	0,62533	-4,39951	$1,23 \cdot 10^{-2}$
	40	0,62535	-4,47337	$1,14 \cdot 10^{-2}$
	50	0,62528	-4,54670	$1,06 \cdot 10^{-2}$

Nous remarquons que les valeurs de  $K_{ads}$  diminuent en fonction de la température. La constante d'équilibre  $K_{ads}$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $-\Delta G_{ads}^0$ ) par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT(\ln K_{ads} \cdot C_s) \quad (IV.15)$$

d'où :

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

**T** : est la température en Kelvin.



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

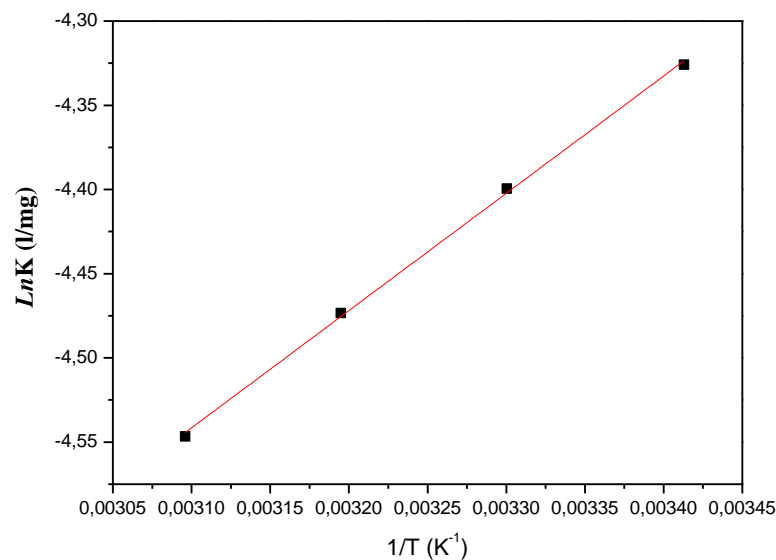
L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0$ ) peut être également déduite à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + A \quad (IV.16)$$

$A$  : constante d'intégration.

En utilisant l'équation de Gibbs Helmholtz pour calculer l'entropie standard d'adsorption  $\Delta S_{ads}^0$  à partir de la relation :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \Rightarrow \Delta S_{ads}^0 = \frac{\Delta H_{ads}^0 - \Delta G_{ads}^0}{T} \quad (IV.17)$$



**Figure IV.14** : La variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température.

Les données thermodynamiques obtenues pour l'EBDV, sont reportées dans le Tableau IV.15

**Tableau IV.15:** Paramètre thermodynamique de l'EDCR en milieu HCl 1M pour différentes températures

Paramètres thermodynamiques				
EBDV				
T (K)	$K_{ads}(mg/l)$	$\Delta G_{ads}^0(kJ.mol^{-1})$	$\Delta H_{ads}^0(kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_{ads}^0(J.mol^{-1}.K^{-1})$
293	$1,32.10^{-2}$	-23,113	-5,788	59,130
303	$1,23.10^{-2}$	-23,724		59,195
313	$1,14.10^{-2}$	-24,309		59,173
323	$1,06.10^{-2}$	-24,890		59,139

D'après le Tableau IV.15, dans les mêmes conditions on constate que : Les valeurs de  $K_{ads}$  de l'EBDV diminuent avec l'augmentation de la température. Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^0$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Habituellement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$ , voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique) tandis que celles proches plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un transfert de charges entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin de former une liaison de coordination (chimisorption) [29,30]. Dans notre cas les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  calculées varient entre -23,113 et -24,890 kJ/mol (Tableau 9). Ce qui suggère que l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique à différentes températures.

En plus, la valeur  $\Delta H_{ads}^0$  donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. La valeur négative de  $\Delta H_{ads}^0$  indique que le processus d'adsorption est exothermique. Un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0 > 0$ ) est attribué explicitement à la chimisorption [31], tandis que la réaction exothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0 < 0$ ) peut impliquer une physisorption ou une chimisorption ou bien encore au mélange des deux [32]. Dans notre cas, La valeur de l'enthalpie calculée à partir de l'équation de Van't Hoff est de l'ordre de -5,788 kJ/mol, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier confirmant la physisorption. Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température.

Nous remarquons que  $\Delta S_{ads}^0$  en présence de l'EBDV est positive. Cela signifie qu'il y a une augmentation de désordre qui accompagne l'adsorption des molécules d'inhibiteur, venant de la solution, sur la surface du métal [33].

#### IV.12. Détermination des énergies d'activation

Dans cette étude, la dépendance de type Arrhenius, observée entre la vitesse de corrosion et la température est exprimée par l'équation [34] :

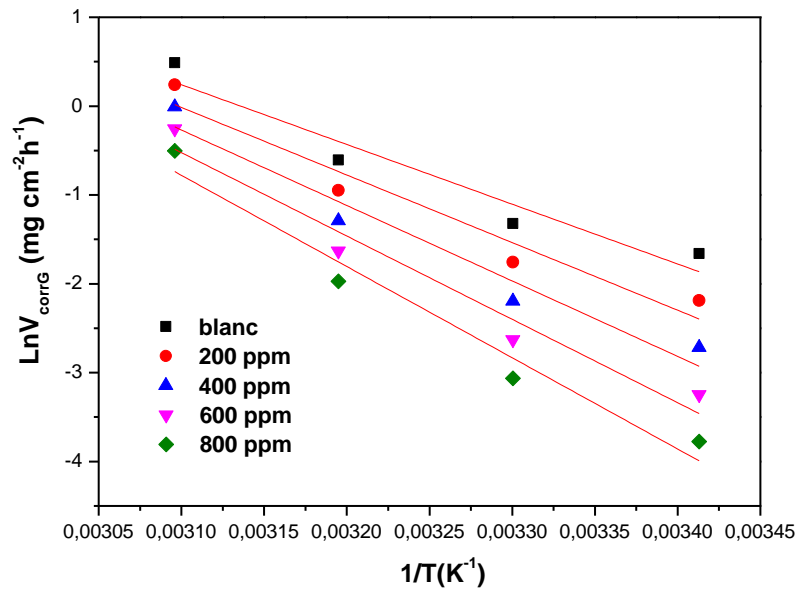
$$\ln V_{corrG} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (IV.18)$$

Dans cette relation, " $E_a$ " représente l'énergie d'activation, " $V_{corrG}$ " la vitesse de corrosion calcul à partir du modèle proposé dans l'équation (IV.11) en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV à différentes températures après un temps fixe de 3h. " $A$ " le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, " $R$ " la constante des gaz parfaits et " $T$ " la température.

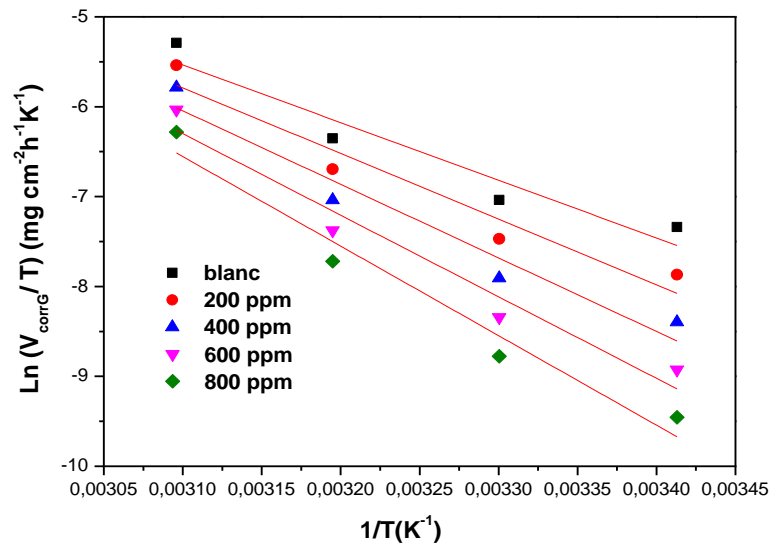
La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue (figure IV.15) permet de calculer l'énergie d'activation à partir des pentes des droites d'Arrhenius. Nous pouvons déterminer l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation en utilisant la formule alternative de l'équation d'Arrhenius :

$$V_{corrG} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (IV.19)$$

Dans cette relation,  $h$  est la constante de Planck,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $\Delta H_a^0$  l'enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^0$  l'entropie d'activation. La variation de  $\ln\left(\frac{V_{corrG}}{T}\right)$  en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (figure IV.16), avec une pente de  $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)$  et une ordonnée égale à  $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$  à l'origine. Les valeurs de  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  ont été calculées et énumérées dans le Tableau IV.16.



**Figure IV.15 :** La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBDV.



**Figure IV.16 :** La variation de  $\text{Ln} \left( \frac{V_{\text{corrG}}}{T} \right)$  en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBDV.

**Tableau IV.16 :** Paramètres d'activation de l'acier X2C30 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV.

EBDV (ppm)	$E_a(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H_a^0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_a^0(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
blanc	55,906	53,350	95,606
200	63,266	60,710	116,305
400	70,610	68,054	136,949
600	78,001	75,445	157,744
800	85,381	82,825	178,505

D'après le Tableau IV.16, on peut constater que :

Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'EBDV qu'en leur absence. A partir de ces résultats, il est évident que l'ajout d'un inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente. En 1965, Radovici [35] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ( $E_a$ ) et en présence de l'inhibiteur ( $E_{ai}^{inh}$ ). Il distingua :

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

Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^0$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [36, 37].

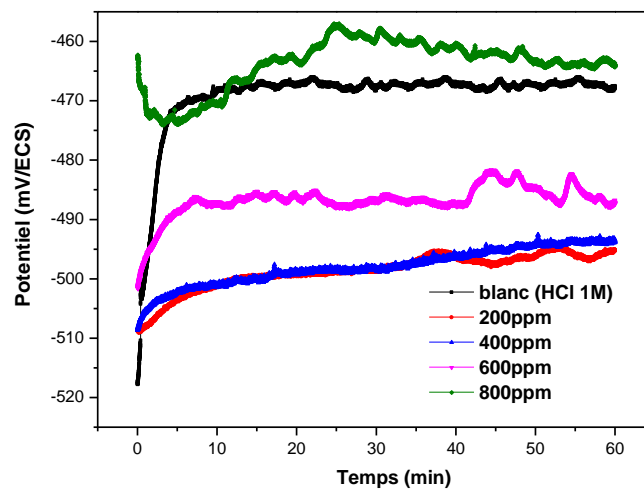
Les valeurs positives de l'entropie à la présence de l'extrait peuvent être expliquées par le remplacement des molécules d'eau par celle de l'extrait [38,39], provoquant une augmentation du désordre.

### IV.13. Détermination de l'efficacité inhibitrice par les techniques électrochimiques à 20°C

Nous avons complété notre étude par les techniques électrochimiques qui constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique.

#### IV.13.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps

Le potentiel de circuit ouvert permet d'obtenir un potentiel relativement stable qui servira comme donnée essentiel pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique. Avant de faire ces mesures, il est recommandé d'immerger l'échantillon dans la solution électrolytique sans et avec l'ajout de l'EBDV, pendant une durée de 60 min. Il se stabilise autour d'une valeur stationnaire. L'évolution du potentiel, en fonction du temps, est présentée sur la Figure IV.17.



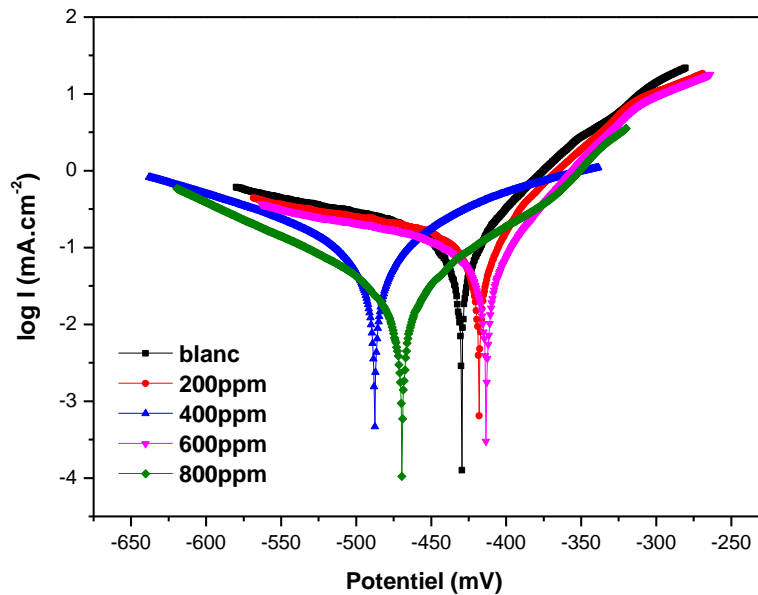
**Figure IV.17 :** Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier X2C30 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV

#### IV.13.2. Polarisation potentiodynamique

Le tracé des courbes de polarisation, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de  $\pm 250$  mV au par rapport au potentiel en circuit ouvert avec une vitesse de balayage du potentiel de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 45 minutes.

Les courbes de polarisation permettent de déterminer d'une façon précise des paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{Ip}}$ ).

La Figure IV.18 représente le tracé des courbes de polarisation de l'acier X2C30 dans un milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'EBDV à 20°C.



**Figure IV.18 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier X2C30 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EBDV à 20°C

**Tableau IV.17 :** Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier X2C30 dans HCl 1M en absence et en présence de l'EBDV.

C (ppm)	$-E_{corr}$ (mv)	$R_p(\Omega.cm^2)$	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$IE_P$ (%)
Blanc	-429,9	135,85	0,1567	68,8	-265,3	/
200	-417,9	142,58	0,1128	55,9	-304,7	28,01
400	-487,6	245,24	0,0852	132,7	-166,5	45,63
600	-413,1	213,03	0,0574	47,4	-246,2	63,37
800	-469,3	700,76	0,0255	82,5	-110,5	83,73

- Les représentations  $\log i = f(E)$  constituées deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons à la surface d'acier et une partie anodique qui représente l'oxydation de ce dernier.
- Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiels de corrosion sont modifiée, d'où, l'EBDV peut être classé comme inhibiteur mixtes en milieu acide [40,41]. De manière générale, si la différence entre les valeurs de potentiel de corrosion  $E_{corr}$  en présence et en absence de l'inhibiteur est supérieure à

**85 mV/ECS**, l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique, par contre si cette différence est inférieure à **85 mV/ECS** l'inhibiteur est de type mixte [42-44]. Le déplacement maximal dans la présente étude est de l'ordre de **57.7 mV**, ce qui confirme que l'inhibiteur est de type mixte.

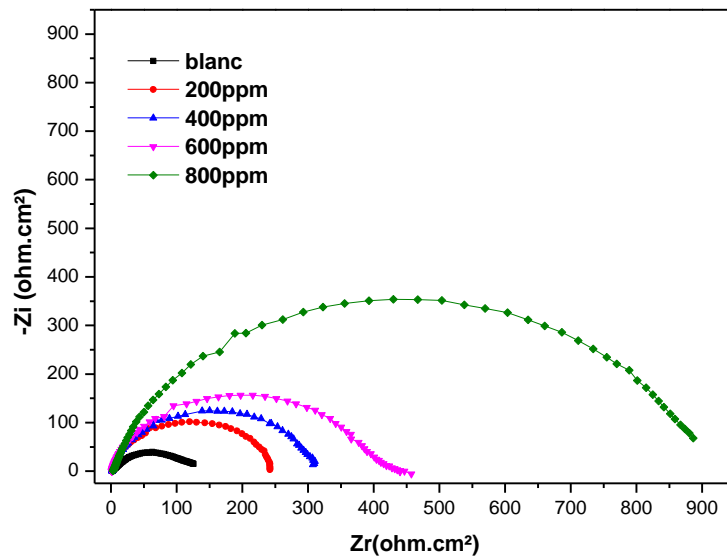
- L'efficacité inhibitrice ( $E_{I_p}$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'EBDV, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [44], en formant une couche protectrice.

#### IV.13.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les mesures d'impédances sont réalisées en milieu HCl 1M aéré à 20°C en présence et en absence d'inhibiteur, une fois que l'immersion atteint sa stabilité après une attente de 45 min en circuit ouvert.

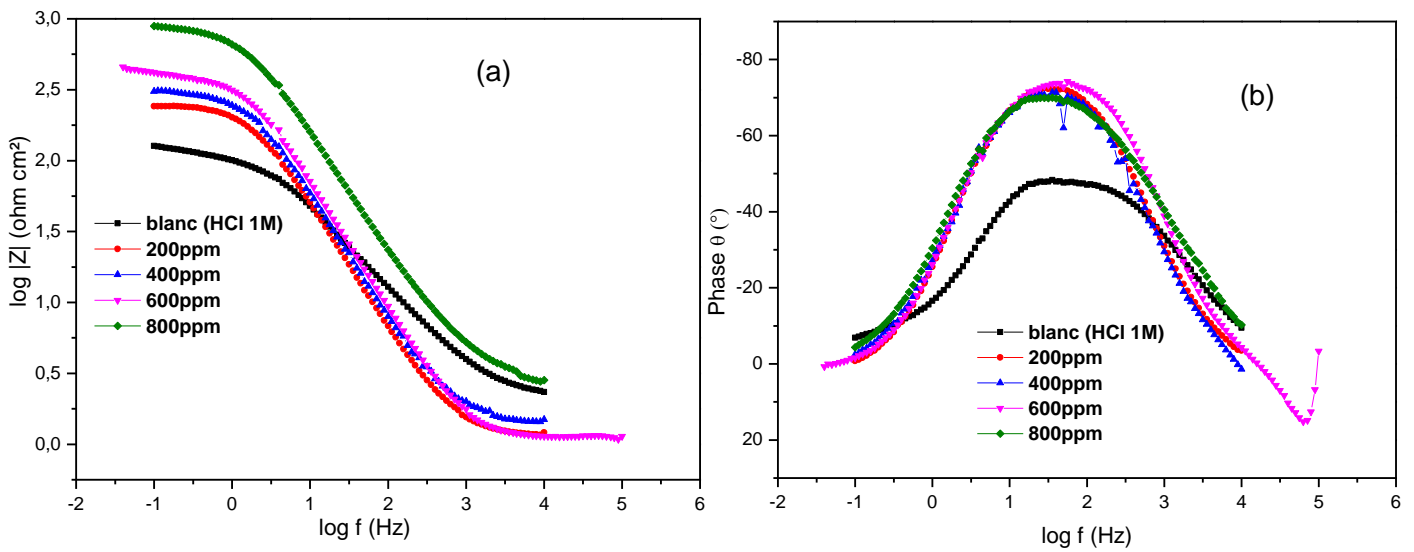
- ❖ Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBDV sont présentés sur la figure IV.19. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz à 10 mHz. Il ressort clairement de cette figure que chaque spectre de Nyquist se présente sous forme d'une boucle capacitive unique confirmant que la corrosion de l'acier X2C30 dans HCl 1M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert, et généralement liée au comportement de la double couche [45]. En outre, ces diagrammes ont une forme similaire pour toutes les concentrations testées, indiquant qu'il n'y a pas de changement dans tout le mécanisme de la corrosion [46]. En présence de l'EBDV, le diamètre des demi cercles est plus grand que celui observé dans la solution à blanc HCl 1M et augmente avec la concentration en inhibiteur, qui peut être lié à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices.





**Figure IV.19 :** Tracés d'impédance électrochimique de l'acier X2C30 dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes concentrations à 20°C.

Les spectres de Bode obtenus pour l'acier X2C30 après 45min d'immersion dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur sont présentés sur la Figure IV.20. D'après ces diagrammes, l'augmentation de l'impédance à basses fréquences absolues confirme la protection plus élevée avec l'élévation de la concentration en inhibiteur [47]. Selon les diagrammes d'angle de phase, l'augmentation de la concentration de L'EBDV dans HCl 1M provoque un déplacement de l'angle de phase vers des valeurs plus négatives, en raison de la croissance des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier à des concentrations plus élevées. Cette adsorption conduisant à la formation d'un film mince protecteur qui inhibe la dissolution de l'acier milieu HCl 1M. Les valeurs de l'angle de phase pour l'EBDV utilisé étaient toujours supérieures à celles du blanc mais inférieures à  $-90^\circ$ , indiquant un condensateur non idéal [1]. Toutes les phases présentent presque un seul sommet vers  $67^\circ$  au centre du domaine de fréquence, montrant qu'il y'a une seule constante de temps pour l'EBDV liée à la formation de la double couche électrique à l'interface surface/solution [48,49].



**Figure IV.20 :** Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus de l'acier X2C30 dans HCl 1M à différentes concentrations en présence de l'EBDV.

(a) représentation du module en fonction de la fréquence. (b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.

Les valeurs des paramètres électrochimiques tels que: La résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ), capacité de la double couche  $C_{dl}$  ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ ) et l'efficacité inhibitrice  $EI_{Imp}(\%)$  sont résumées dans le Tableau IV.18.

**Tableau IV.18 :** Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBDV.

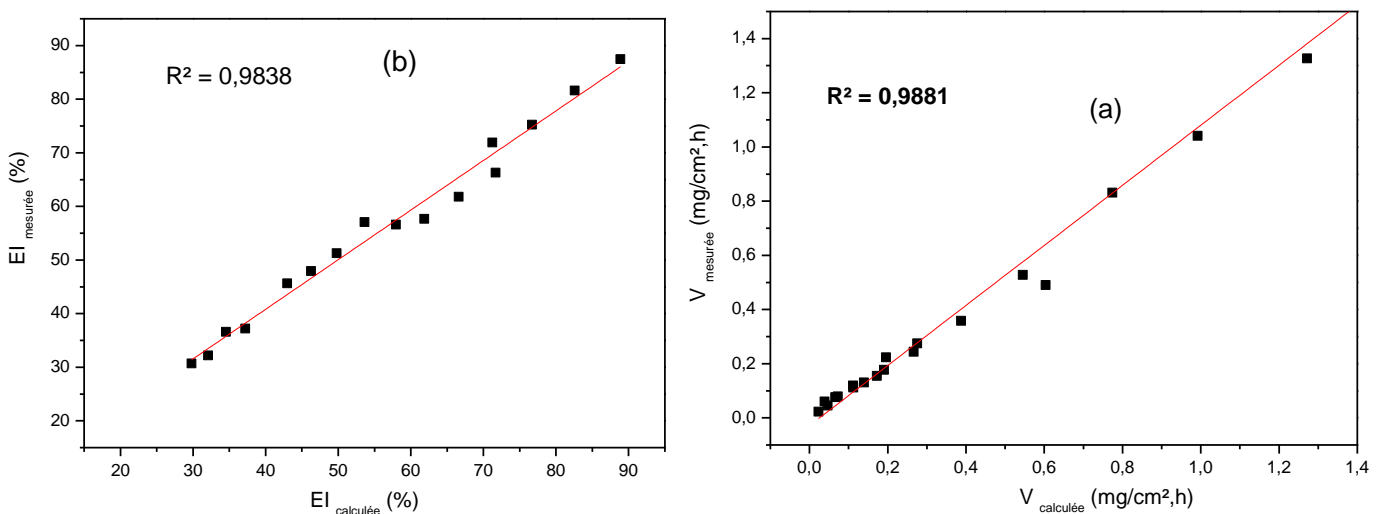
C (ppm)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$EI_{Imp}$ (%)
blanc	1,968	129,0	345,1	/
200	1,251	244,2	325,8	47,17
400	1,292	310,3	287,1	58,39
600	0,354	423,3	237,6	69,53
800	2,835	895,3	129,5	85,59

A partir du tableau IV.18, les constatations suivantes peuvent être faites:

- ✓ La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît.
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'EBDV, et atteint une valeur maximale de 85,59%.
- ✓ L'augmentation des valeurs de  $R_{tc}$  peut être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode, ce qui indique que la zone exposée a diminué. D'autre part, la diminution de  $C_{dl}$ , peut s'expliquer par une diminution de la constante diélectrique locale et/ou par une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui suggère que l'EBDV agit par adsorption sur la surface du métal.

#### IV.14. Comparaison entre l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion expérimentale et calculée d'après les deux modèles

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la concentration d'EBDV, calculées d'après les deux modèles (Eq.IV.10 et IV.11) ont été comparées aux valeurs expérimentales obtenues par la méthode pondérale. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau19. On remarque que l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion réelle est très proche de celle calculée. Les réponses calculées et mesurées sont corrélées comme illustré sur la Figure 21, ce qui permet de valider les deux modèles.



**Figure IV.21 :** Courbe d'ajustement de l'efficacité d'inhibition (a) et la vitesse de corrosion (b) expérimentale par rapport à celle prédite obtenue par les deux modèles.

**Tableau IV.19 :** Efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la température et de la concentration d'EBDV des valeurs expérimentales et calculées d'après le modèle

T(°C)	C(mg/l)	$EI_{G_{mesurée}}$ (%)	$EI_{G_{calculée}}$ (%)	$V_{mesurée}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$V_{calculée}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)
<b>20</b>	0	//	//	0,1776	0,1903
	200	37,20	37,20	0,1113	0,1121
	400	57,04	53,62	0,0763	0,0661
	600	66,27	71,69	0,0599	0,0389
	800	87,44	88,89	0,0223	0,0229
<b>30</b>	0	//	//	0,2435	0,2665
	200	36,59	34,55	0,1544	0,1725
	400	51,23	49,80	0,1188	0,1116
	600	61,80	66,59	0,0785	0,0722
	800	81,60	82,57	0,0448	0,0467
<b>40</b>	0	//	//	0,5275	0,5453
	200	32,17	32,09	0,3578	0,3874
	400	47,94	46,27	0,2746	0,2753
	600	57,69	61,86	0,2232	0,1956
	800	75,22	76,70	0,1307	0,1390
<b>50</b>	0	//	//	1,9145	1,6299
	200	30,69	29,82	1,3269	1,2716
	400	45,61	42,97	1,0412	0,9921
	600	56,57	57,96	0,8314	0,7741
	800	71,90	71,24	0,4903	0,6039

**Références bibliographiques**

- [1] W. Boukhedena, S. Deghboudj, M. Benahmed, H. Laouer, Experimental Study and Modeling of the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M HCl with Novel Friendly Butanolic Extract of Ephedra Major, *J. Mex. Chem. Soc.* Vol. 66 (2022), pp 248-271.
- [2] M. Pitchaipillai, K. Raj, J. Balasubramanian, and P. Periakaruppan, Benevolent behavior of Kleiniagrandidifloraleaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 21 (2014).
- [3] Rajalakshmi, R., Subhashini, S., Leelavathi, S., Geethanjali, R., *J. Nepalchem, Soc.* Vol. 25 (2010), pp. 29.
- [4] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic chemistry*, 2nd edition, Oxford University press, oxford, (1994), pp. 238.
- [5] E.B. Choi, I.K. Youn, C.S. Pak, Preparation of Protected  $\beta$ -Keto Aldehydes from  $\beta$ -Keto Esters via Selective Reduction of Acyl(alkoxycarbonyl)ketene Dithioacetals, *Synthesis*, Vol. 10 (1988), pp. 792-794.
- [6] D. Laduree, D. Paquer, P. Rioult, Réactions de condensation avec des carbanions de sulfonylcétones. Propriétés chimiques des composés d'addition, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, Vol. 96 (1997), pp. 254-258.
- [7] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, *Current Applied Physics*, Vol. 1 (2011), pp. 382-392.
- [8] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 44 (2002), pp 717-728.
- [9] S. A. Ali, A. M. ElShareef, R. F. Al-Ghandi, M. T. Saeed, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, *Corrosion science*, Vol. 47 (2005), pp. 2659-2678.
- [10] N. Soltani, M. Khayat Kashani, Gundeliatournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 10 (2015), pp. 46-62.
- [11] Z.N. Garba, I. Bello, A. Galadima, A.Y. Lawal, Karbala *International Journal of Modern Science*, Vol. 2 (2016), pp. 20-28.
- [12] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments, *John Wiley & Sons*, (2013).
- [13] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catalysis Today*, Vol. 81 (2003), pp. 87-94.

- [14] Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., Adsorption of methyleneblue by kapokfiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chem. Eng. J.*, Vol. 184 (2015), pp. 248–255.
- [15] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*, *Bioresource Technology*, (2014).
- [16] Mathews, P.G., Design of Experiments with MINITAB. ASQ Quality Press, USA. (2005)
- [17] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in  $H_2SO_4$ – $CuSO_4$ – $NaCl$  solutions, *Hydrometallurgy*, Vol. 139 (2013), pp. 30–38.
- [18] Montgomery, D.C, Design and Analysis of Experiments, Fifth ed. Wiley, USA, (2001).
- [19] A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43 (2018), pp. 11002-11011.
- [20] A.T. Nair, A.R. Makwana, M.M. Ahammed, *Water Science and Technology*, Vol. 69 (2014), pp. 464-478.
- [21] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiments, Eighth Applications to Engineering and Science*, second edition, Wiley, New York, (2003).
- [22] N. Aghamohammadi, H. b. A. Aziz, M. H. Isa and A. A. Zinatizadeh, *Bioresource Technol*, Vol. 98 (2007), pp. 3570.
- [23] Rossi, R.J. *Applied Biostatistic for the Health Sciences*. Wiley, New Jersey. Simsek, E.B., Özdemir, E., Beker, U., Process optimization for arsenic adsorption onto natural zeolite incorporating metal oxides by response surface methodology. *Water Air Soil Pollut.*, (2010), pp. 224.
- [24] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren and E.E. Ebenso, Computational Simulation and Statistical Analysis on the Relationship Between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Some Phenanthroline Derivatives on Mild Steel Surface, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol 6 (2011), pp. 5649 – 5675.
- [25] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Polygraphie de Cours, Université A. MIRA –Bejaia, (2015).
- [26] I. A. Ammar, F. M. El Khorafil, Adsorbability of thiourea on iron cathodes", *Materials and corrosion*, Vol. 24 (1973), pp. 702-707.
- [27] M. A. Hegazy, I. Aiad, Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl) imino) methyl) pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 31 (2015), pp. 91-99.

- [28] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, Vol.52 (2010), pp.933-942.
- [29] G. AVCI, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112 (2008), pp. 234-238.
- [30] D. Özkir, K. Kayakirilmaz, E. Bayol, A. A. Gürten, F. Fandemirli, *Corrosion Science*, Vol. 56 (2012), pp. 143-152.
- [31] M. A. Hegazy, M.F.Zaky, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Science*, Vol. 52 (2010), pp. 1333-1341.
- [32] D.K. Yadav, D.S. Chauhan, I. Ahamad, M.A. Quraishi, Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, *RSC Advances*, Vol. 3 (2013), pp. 632-646.
- [33] H. L. Wang, H. B. Fan, J. S. Zheng, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, *Materials Chemistry and Physics* Vol.3(2003), pp.655-661.
- [34] W. Huang, J. Zhao, Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 278 (2006), pp.246-251.
- [35] O. Radovico, Proceeding 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, vol.330 (1990).
- [36] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. KKhayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punicagranatum peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 131(2012), pp.621-633.
- [37] A. Zarrrouk, B. Hammouti, T. Lakhliifi, M. Traisnel, H. Vezin, Fouad, New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies, *Corrosion Science*, Vol. 90(2015), pp. 572-584.
- [38] S.H. Pournazari, M. H. Moayed, M. Rahimizadeh, In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl<sub>3</sub> catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid, *Corrosion Science*, Vol. 71(2013), pp.20-31.
- [39] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *ElectrochimicaActa*, Vol. 54 (2009), pp. 1881-1887.

- [40] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charouf, A. Bennamara, H. Hannache, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Desalination*, Vol.237 (2009), pp.175-189.
- [41] M.A. Hegazy, A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 51 (2009), pp. 2610-2618.
- [42] D. Jayaperumal, Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 119, PP. 478-484, 2010.
- [43] I. A. Ammar, F. M. El Khorafil, Adsorbability of thiourea on iron cathodes", *Materials and corrosion* Vol.2 (1973,) pp. 702-707.
- [44] M. A. Hegazy, I. Aiad, Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl) imino) methyl) pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 31(2015), pp. 91-99.
- [45] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, *Electrochim. Acta*, Vol.54 (2009), pp. 1881–1887.
- [46] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.* Vol.119 (2010), pp.330–336.
- [47] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, *Corros. Sci.* Vol.81 (2014), pp.54–64
- [48] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, *Corros. Sci.* Vol.78 (2014), pp.260–268.
- [49] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, *Corros. Sci.*, vol.87 (2014), pp.27–39.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, une méthodologie des surfaces de réponse (RSM) basée sur le plan composite centré (PCC) a été utilisée pour étudier et analyser statistiquement l'effet de l'extrait (EBDV) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (X2C30) dans un milieu acide HCl 1M. Ces méthodes statistiques permettent d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir différents paramètres qui influencent l'efficacité inhibitrice ainsi que la vitesse de corrosion à savoir : la concentration d'inhibiteur, le temps d'immersion et la température.

Dans la première partie de cette étude, nous avons optimisé les facteurs significatifs pour obtenir les meilleurs résultats (efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion) avec un modèle prédictif (pour chaque réponse) qui représente de manière adéquate les changements de ces réponses. Nous avons opté pour un modèle logarithmique quadratique. Dans la seconde partie et à partir des deux modèles obtenus nous avons calculés l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide en présence et en absence de (EBDV) (la concentration de l'inhibiteur : 200 ppm à 800 ppm et la température : 20°C à 50°C pour un temps fixe de 3h). L'étude de l'effet inhibiteur et l'influence de quelques paramètres sur la corrosion de l'électrode d'acier au carbone a été examinée et analysée par la méthode pondérale et par différentes techniques électrochimiques : polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les différents résultats obtenus suite à cette investigation sont :

### I)

- L'étude a permis de modéliser l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion (réponses) par des modèles logarithmiques quadratiques qui lient ses deux grandeurs à la concentration d'inhibiteur, au temps d'immersion et à la température (facteurs).
- L'analyse statistique ANOVA a été utilisée pour vérifier si les deux modèles sont significatifs et appropriés.
- Les valeurs des coefficients statistiques ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{Ajusté}}$ ,  $R^2_{\text{prédite}}$ , Précision adéquate et corrélation entre les valeurs prédites et expérimentales) ont confirmé que nos modèles sont valides pour évaluer les réponses dans le domaine d'étude choisis.
- Les deux modèles obtenus sont significatifs ( $P=0,0001 < 0,05$ ) avec une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et celles ajustées ( $R^2 = 99,64\%$  et  $R^2_{\text{ajus}} = 99,17\%$ ) pour le cas de l'efficacité inhibitrice et ( $R^2 = 99,60\%$  et  $R^2_{\text{ajus}} = 99,09\%$ ) pour la vitesse de corrosion.

- La recherche des conditions optimales, effectuée par l'analyse des diagrammes des surfaces de réponses et de contours, a permis de localiser la valeur optimale de l'efficacité inhibitrice ( $EI \approx 88\%$ ) Cette efficacité optimale correspond aux valeurs des facteurs : concentration (800ppm), température (20°C) et temps (3heures).
- Les diagrammes des surfaces de réponses et des contours de la vitesse de corrosion ont permis de localiser sa valeur optimale correspondant à un maximum de 1,2603 mg/cm<sup>2</sup>.h pour les deux facteurs concentration et température, respectivement (200 ppm) et (50 °C). Pour une concentration de 800ppm et une température de 20°C, la vitesse de corrosion présente un minimum de 0,0234 mg/cm<sup>2</sup>.h.
- La comparaison entre les réponses mesurées ( $Y_{exp}$ ) et prédites par le modèle ( $Y_{cal}$ ) confirme que l'ajustement est de très bonne qualité.

## II)

L'étude de l'influence de la concentration et de la température sur l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion effectuée pour confirmer le modèle d'adsorption sur la surface métallique (chimique ou physique), a abouti aux constatations suivantes :

- Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont indiqué que l'extrait (EBDV) présente des propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier X2C30 en milieu acide chlorhydrique 1M.
- Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorption de l'adsorption de l'EBDV à savoir : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est supérieure à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que la valeur négative de l'enthalpie d'adsorption.
- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de l'extrait à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.
- Les valeurs négatives de l'énergie libre  $\Delta G_{ads}^0$  montrent la spontanéité de l'adsorption de l'extrait à la surface de l'acier par des liaisons faible.
- Les courbes de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) montrent l'augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent l'augmentation de la résistance de transfert de charge qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que l'EBDV agit comme un inhibiteur mixte (anodique et cathodique).