



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



Université LARBI TEBESSI-Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique et Matériaux Organiques



Thème :

L'extrait de la plante *Retama sphaerocarpa* .L comme inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans l'acide chloridrique

Présenté par :

ZEMOULI Nadjett

Devant le jury :

HARKATI Brahime	M. C. A	Université de Tébessa	Président
HAOUAM Chahrazed	M. A. A	Université de Tébessa	Examineur
SOUDANI Kaouthar	M. A. A	Université de Tébessa	Rapporteur

Soutenu le : 23/ 05 / 2017

Note : 17,75 Mention : très bien

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Zemouli Nadjette*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Sciences de la Matière*

N° de carte d'étudiant : *11 / 40 / 13050*

Année universitaire : *2016 / 2017*

Domaine: *chimie organiques*

Filière: *chimie organique et matériaux organique*

Spécialité: *Master chimie organique et matériaux organique*

Intitulé du mémoire : *L'extrait de la plante *Betula sphaerocarpa* comme inhibiteur de corrosion de l'acier*

..... *API SL Gr-B dans l'acide chlorhydrique*

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

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

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

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

Fait à Tébessa, le : *20/06/2017*

Signature de l'étudiant(e) :





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



Université LARBI TEBESSI-Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique et Matériaux Organiques

Thème :

L'extrait de la plante *Retama sphaerocarpa* .L comme inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans l'acide chloridrique

Présenté par :

ZEMOULI Nadjett

Devant le jury :

HARKATI Brahime	M. C. A	Université de Tébessa	Président
HAOUAM Chahrazed	M. A. A	Université de Tébessa	Examineur
SOUDANI Kaouthar	M. A. A	Université de Tébessa	Rapporteur

Soutenu le : 23/ 05 / 2017

Note : Mention :

ملخص

قمنا بدراسة تأثير مستخلصات النبتة " *Retama sphaerocarpa* " على تآكل الصلب الكربوني **API 5L Gr-B** في محلول حمض كلور الهيدروجين (1 M HCl) باستعمال التقنيات الاتية : فقدان الوزن, الاستقطاب, المطيافية والممانعة الكهروكيميائي, حيث بينت الدراسة ان فعالية التثبيط تتزايد مع ازدياد تركيز المستخلصات البيوتانولي و أسيتات الاثيل وأيضا دراستنا تأثير درجة الحرارة بدلالة التركيز على هذه الاخيرة. كما بينت منحنيات الاستقطاب ان سلوك المستخلصات المثبطة من النوع المختلط , ونتائج هذه الدراسة اثبتت ان الامتزاز للمثبطين على سطح المعدن يتبع نموذج لونغمير و امتزاز المثبطين هو من النوع الفيزيائي.

الكلمات المفتاحية : تثبيط التآكل, الصلب الكربوني, مستخلص النبتة الامتزاز.

Abstract

The effect of the butanol and ethyl acetate extracts of the *Retama sphaerocarpa* plant on the corrosion of API 5L Gr-B steel in the solution (1M HCl) was studied by weight loss methods, polarization curves And electrochemical impedance spectroscopy. The results show that these extracts are good corrosion inhibitors and the level of inhibition increases with increasing concentration. The study of the effect of temperature reveals the decrease of inhibition with the increase of this. The plot of the polarization curves indicates that the inhibitors are of mixed type the adsorption isotherm of langmire and the adsorption is of the physical type.

Key words: Carbon steel, corrosion inhibition, plant extract, adsorption.

Résumé

L'effet des extraits butanolique et acétate d'éthyle de la plante *Retama sphaerocarpa* sur la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans la solution (1M HCl) a été étudié par les méthodes de perte en poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent que ces extraits sont des bons inhibiteurs de corrosion et le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'étude de l'effet de la température révèle la diminution d'inhibition avec l'augmentation de cette. Le tracé des courbes de polarisation indique que les inhibiteurs est sont de type mixte l'isotherme d'adsorption de langmire et l'adsorption est de type physique.

Mots clés : Acier au carbone, inhibition de la corrosion, extrait de plante, adsorption.

DÉDICACE

À mes parents

À mes sœurs

À mes frères

À mes amis et mes proches

REMERCIEMENT

Tout d'abord, je remercie vivement Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté de réussir et de terminer mon travail.

J'exprime ma plus grande reconnaissance et mes remerciements à ma directrice de ce mémoire SOUDANI Kaouthar, Maître Assistant à l'université de Tébessa, d'avoir suivi la progression de ma recherche avec compétence et disponibilité. Je la remercie très chaleureusement pour m'avoir constamment aidée, orientée et conseillée tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur HARKATI Brahime, Maître Conférence à l'université de Tébessa de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime mes vifs remerciements à madame HAOUAM Chahrazed, Maître Assistant à l'université de Tébessa d'avoir accepté de faire partie du jury, je lui adresse l'expression de ma reconnaissance

Enfin, j'adresse toute ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et toutes

TABLE DES MATIÈRES

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

CHAPITRE I : LA CORROSION DES ACIERS AU CARBONE

I.1.Introduction	4
I.2 Définition de la corrosion	4
a- Selon ISO 8044	4
b - Selon NACE.....	4
I.3 Types de corrosion	5
a - Corrosion sèche	5
b - Corrosion humide	5
I.3 Formes de corrosion	6
a - Corrosion généralisée (uniforme ou continue)	6
b - Corrosion localisée.....	6
b.1 - Corrosion par piqûres.....	7
b.2 - Corrosion caverneuse.....	8
b.3 - Corrosion bactérienne.....	8
b.4 - Corrosion galvanique.....	8
b.5 - Corrosion sous contrainte (CSC).....	9
I.5 Les facteurs favorisent la corrosion.....	9
I.6 Mécanismes de corrosion.....	11
I.7 Méthode de protection contre la corrosion	12
I.7.1 Applications de revêtements.....	12
I.7.2 Emploi d'alliage passivable.....	12
I.7.3 Protection par inhibiteur	12

CHAPITRE II : LES INHIBITEURS DE CORROSION À BASE D'EXTRAITS

II. 1. Introduction.....	15
II. 2. Définition.....	15
II. 3. Propriétés.....	15
II. 4. Utilisation industrielles courantes.....	16
II. 5. Les classes d'inhibiteurs.....	16
II. 5. 1. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	16
II. 5. 2. Mécanismes d'action électrochimique.....	17
II. 5. 3. Mécanismes d'action interfaciale.....	19
II.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	19
II.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	19
II. 6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	20
II. 6. 1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide.....	20
II. 6. 1. 1. a. Composés organiques azotés	20
a 1. Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif.....	21
a 2. Action filmant à la surface du métal	21
a 3. Hydrophobisation de la surface du métal	21
II. 6. 1. 1. b. Composés organiques soufrés	21
II. 6. 1. 1. c. Composés organiques oxygénés	20
II. 6. 2. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles.....	22

CHAPITRE III : PRODUIT NATURELLE

III.1. Introduction	25
III.2. L'espèce de genre Retama	25
III.3. Description botanique	28
III.4. Distribution géographique	28
III.5. L'espèce Retama sphaerocarpa	29
III.5.1. Nomenclature de la plante	29

III.5.2	Systématique	30
III.5.3	Rôle des flavonoïdes dans les plantes.....	30
III.6.	Utilisation de la plante	31
III.6.1.	Usage traditionnel	31
III.6.2.	Usage thérapeutique	32

CHAPITRE IV : MÉTHODES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

IV.1.	Introduction.....	35
IV.2.	Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion	35
IV.2.1.	Méthode gravimétrie.....	35
IV. 2.2.	Techniques électrochimiques.....	37
IV.2.2.1.	Courbe de polarisation.....	37
IV.2.2 2.	La spectroscopie d'impédance électrochimique	38
IV. 3.	Avantages et Inconvénients de la SIE.....	40

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V. 1.	INTRODUCTION	42
V.2.	Protocole expérimentale.....	42
V. 2. 1.	Matériau.....	42
V. 2.2.	Solution corrosive.....	42
V. 2. 3.	Electrolyte.....	43
V. 2.4.	Extrait de la plante Retama sphaerocarpa	43
V.3.	Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait butanolique la plante Retama sphaerocarpa (EBRS).....	45
V. 3. 1.	Étude gravimétrique	45
V.3.1.1.	Modèles d' isothermes d' adsorption d' EBRS.....	48
V.3.1.2.	Mécanisme d'adsorption de (EBRS)	50
V. 3. 1. 3.	Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5L Gr-B dans la solution 1M HCl.....	53
V.3.2.	Étude électrochimique.....	57
V.3.2.1.	Courbes de polarisation.....	57

V.3.2.2. Spectroscopie d'Impédances électrochimique.....	59
V. 4. Conclusion partielle.....	62
V.5. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait l'acétate d'éthyle la plante Retama sphaerocarpa (EARS).....	63
V. 5. 1. 1. Modèles d' isothermes d' adsorption d (EARS)	65
V.5.1.2. Mécanisme d'adsorption de (EARS)	66
V.6. Étude électrochimique.....	72
I.6.2. Spectroscopie d'Impédances électrochimique.....	73
V. 7. Conclusion partielle.....	76
V. 8. Etude comparative	77
V. 9. Réduction du fer par la méthode de frap (ferric reducing antioxidant power)	77
Conclusion générale.....	81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée	7
Tableau I.2	Les principaux facteurs de la corrosion.	10
Tableau III.1	Récapitulatif de la répartition géographique du genre <i>Retama</i> dans le monde selon ILIDIS1	29
Tableau V.5	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de (EBRS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B dans la solution de 1M HCl	50
Tableau. V.6	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBRS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B dans la solution de 1M HCl	52
Tableau. V.7	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de (EBRS)	56
Tableau. V. 8	Paramètres électrochimiques de l'acier API 5LGr-B dans HCl 1.0 M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations de l'EBRS.	58
Tableau V.9	Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans 1M HCl à 20 °C.	61
Tableau V.10	Influence de la concentration (EARS) sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C.	64
Tableau. V.1	Composition chimique de L'acier API 5L Gr-B	42
Tableau. V.11	Coefficient de corrélation	65
Tableau. V. 12	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de (EARS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B à différentes températures.	67

Tableau V.13	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de (EARS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B dans la solution de 1M HCl	68
Tableau V.14	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EARS	70
Tableau V.15	Paramètres électrochimiques de l'acier API 5L Gr-B dans HCl 1.0 M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations	72
Tableau V.16	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans HCl 1.0M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait	76

LISTE DES FIGURES

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Corrosion sèche	5
Figure I.2	.Corrosion humide	5
Figure I.3	Corrosion par piqûres	7
Figure I.4	Corrosion caverneuse	8
Figure I.5	Corrosion galvanique	9
Figure I.6	Corrosion sous contrainte (CSC)	9
Figure II.1	Classement des inhibiteurs de la corrosion.	16
Figure II.2	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	18
Figure III.1	La plante <i>Retama monosperme</i>	26
Figure III.2	La plante <i>Retama sphaerocarpa</i>	27
Figure III.3	La plante <i>R. raetam</i>	27
Figure III.4	les fleurs des trois plantes	27
Figure III.5	L'espèce <i>Retama sphaerocarpa</i> . (A) Fleurs. (B) Fruits. (C) Graines.	28
Figure III.6	Squelette de base des flavonoïdes	31
Figure IV.1	Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel	38
Figure IV.2	Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques)	38

Figure IV.3	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	39
Figure V.1	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration (EBRS) dans la solution 1M HCl à différentes température	46
Figure V.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de (EBRS) dans la solution 1M HCl à différentes températures	47
Figure V.3	Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour (EBRS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B en considérant C/θ en fonction de la concentration tracé pour des différentes températures.	50
Figure V.4	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température	51
Figure V.5	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'EBRS.	54
Figure V.6	Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de (EBRS).	55
Figure V.7	Variation de ΔE°_a et ΔH°_a en fonction de la concentration de l'EBRS	56
Figure V.8	Courbes de polarisation de l'acier API 5LGr-B dans la solution HCl 1.0 M, à différentes concentration de l'EBRS à 20 °C	58
Figure V.9	Impédance électrochimique de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EBRS (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °.	60
Figure V.10	Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'EBRS et à 20 °C	62
Figure V.11	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration EARS dans la solution 1M HCl à différentes température.	63
Figure V.12	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EARS dans la solution 1M HCl à différentes températures	63
Figure V.13	Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour (EARS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B en considérant (C/θ) en fonction de la concentration.	68
Figure V.14	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température de l'EBRS.	67

Figure V.15	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'EARS.	69
Figure V.16	Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'EARS.	70
Figure V.17	Variation de ΔE°_a et ΔH°_a en fonction de la concentration de l'EARS	71
Figure V.18	Courbes de polarisation de l'acier API 5L Gr-B dans HCl 1.0 M, à différente concentration de l'EARS à 20 C°.	72
Figure V.19	Impédance électrochimique de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EARS (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C	74
Figure V.20	Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'EARS et à 20 °C	76
Figure V.21	courbe illustre l'effet antioxydant des extraits	78

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
C_{dc}	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
K	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	V/décade
I_{corr}	Intensité du courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
ΔG^0_{ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
K_{ads}	la constante d'équilibre du processus d'adsorption	L.mg ⁻¹
ΔH^0_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	kJ.mol ⁻¹
ΔS^0_{ads}	l'entropie standard d'adsorption	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E_a	l'énergie d'activation apparente	kJ/mol
F	Fréquence	Hz
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad.s ⁻¹
Z	Impédance	Ohm.cm ²
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega.\text{cm}^2$
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega.\text{cm}^2$
θ	Taux de recouvrement	
T	Température	K
t	Temps	Sec

V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	surface de l'électrode	cm ²
α	paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification	Abréviation	Signification
[1], [2],.....			Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
pH			Potentiel d'hydrogène
AISI			American Iron and Steel Institute
O,N,S,P			Oxygène, azote, soufre, phosphore
Cl-, Br-, I-			Chlorure, Bromure, Iodure
HCl			Acide chlorhydrique
1M			Une fois molaire
ECS			Electrode au Calomel Saturé
CPE			Elément à Phase Constante
NACE			National Association of Corrosion Engineers
OCP			Potentiel a Circuit Ouvert
K			Kelvin
Hz			Hertz
SIE			Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
EBRS			Extrait butanolique de la plante <i>Retama sphaerocarpa</i> .
EARS			Extrait acetate d'ethyle de la plante <i>Retama sphaerocarpa</i> .
EQRS			Extrait aqueuse de la plante <i>Retama sphaerocarpa</i> .
AA			Acide ascorbique
EI			Efficacité inhibitrice %
Rtc.			La résistance de transfert de charges
Cdc			capacité de double couche

Introduction générale

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques, industrie pétrolière et les coques de certains bateaux.....etc

Dans ce contexte, ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant, vulnérables face à la corrosion (échauffement, hydrodynamique,...). L'étude de l'inhibition de la corrosion pour ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de l'utilisation très vaste des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

La plupart des inhibiteurs connus sont des composés organiques, en particulier les composés azotés, soufrés ou oxygénés ont montré une inhibition efficace contre la corrosion [1,2]. Néanmoins l'utilisation de ces inhibiteurs chimiques est limitée à cause de leur effet toxique le cout de synthèse élevé et leurs non-biodégradabilités. Récemment, il y avait plusieurs recherches concernant des substances naturelles utilisées comme inhibiteurs de corrosion. L'utilisation de ces composés est nécessaire pour la protection de l'environnement contre les produits chimiques nuisiblement utilisés [3-4].

Le présent travail s'inscrit donc dans l'axe de recherche de nouveaux types d'inhibiteurs de corrosion à base de plantes qui peuvent retarder ou arrêté la corrosion des aciers. Pour cela une plante de la famille genre *Retama* et espèce *sphaerocarpa*. a fait l'objet d'une étude électrochimique.

Ce travail est réparti comme suit :

L'état des connaissances bibliographiques et généralités sur la corrosion seront présentés dans le premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons un aperçu général sur les inhibiteurs de corrosion.

Le troisième chapitre est destiné à la description botanique et géographique de la plante qu'on a étudié et sa composition chimique.

Le quatrième chapitre sera consacré à la description des méthodes gravimétrique et électrochimiques pour la détermination des paramètres de corrosion.

Les résultats expérimentaux, leurs discussions et une étude comparative de l'inhibiteur préparé avec celui commercialisé seront présentés au quatrième chapitre.

Enfin, nous achèverons par une conclusion générale dont la quelle nous rapporterons l'ensemble des résultats et les perspectives visées concernant l'étude des inhibiteurs de la corrosion des aciers en milieu acide.

Références

- [1] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.*, 2000, 42, 127-146.
- [2] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti. New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2470-2479.
- [3] A. Y. El-Etre. Corrosion inhibition of some metals using law sonia extract. *Corros. Sci.*, 2006, 47, 385-395.
- [4] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi. Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. *Mater. Lett.*, 2006, 60, 2840-284.

CHAPITRE I :

LA CORROSION DES

ACIERS AU CARBONE

I.1. Introduction :

La corrosion est la détérioration d'un matériau par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. Elle est généralement liée aux problèmes d'exploitation et de maintenance des équipements. C'est un phénomène souvent difficile à éviter. La plupart des conceptions des systèmes industriels incluent l'effet de la corrosion sur la durée de vie des équipements. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et ces nuisances sont chiffrées à des milliards de dollars chaque année [1].

Dans ce chapitre nous donnons des définitions de la corrosion, comment la corrosion peut se développer c'est-à-dire le processus de corrosion, la morphologie de la corrosion et nous présentons une liste de facteurs favorisant la corrosion.

I.2. Définition de la corrosion :**a- Selon ISO 8044 :**

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

N. B. Cette interaction est généralement de nature électrochimique [2].

b- selon NACE :

Selon NACE, la référence mondiale en matière de corrosion, NACE (National Association of Corrosion Engineers), définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [3].

I.3. Types de corrosion :

On distingue deux types de corrosion suivant le milieu qui environne les matériaux subissant une corrosion :

a. Corrosion sèche :

Si le milieu corrosif est un gaz, on classera la corrosion sous le nom corrosion sèche. Elle diffère de la corrosion électrochimique par le fait que le milieu corrosif ne se participe pas au déplacement des agents corrosifs vers la surface du métal [4].

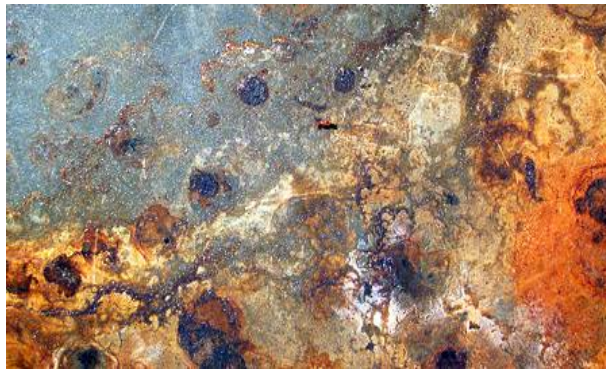


Figure I.1 : Corrosion sèche

b. Corrosion humide :

Le milieu ici est conducteur du courant électrique, on rencontre cette corrosion en milieu naturel (eau douce, eau de mer, pluie) et en milieu artificiel (installation de produits chimiques, d'engrais, de produits alimentaires)[5].



Figure I.2 : Corrosion humide

I.4. Formes de corrosion

Il existe de différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du métal et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [6].

a. Corrosion généralisée (uniforme ou continue)

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité [6]. La corrosion généralisée se divise en deux formes : la corrosion uniforme et la corrosion galvanique.

Exemples : Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodiques; polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique.

b. Corrosion localisée

Les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée. Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [7]. Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion inter-granulaire, corrosion cavernueuse...) [8] selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités (tableau. I.1).

Exemples : Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion inter granulaire.

La corrosion localisée comprend les formes suivantes :

Hétérogénéités dans le métal ou à sa surface	Site anodique du matériau
Discontinuités dans les films ou couches d'oxyde ou dans des revêtements cathodiques/ métal	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux
Crevasses, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible	En général, sites au contact du milieu le moins riche en espèce réductible
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique)	Métal le plus actif (potentiel le moins noble) dans le milieu considéré
Hétérogénéités de l'environnement	Site anodique du matériau
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles	Surface du métal au contact du milieu le moins riche
Différences de température	Métal au contact du milieu le plus chaud
Différences de pH ou de concentration Saline	Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré en sel

Tab. I.1 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée [11].

b.1. Corrosion par piqûres

Les piqûres se forment à la surface du métal (figure I.3). La corrosion par piqûres survient souvent sur les métaux de base qui sont protégés contre la corrosion généralisée par la formation d'un mince film d'oxyde. En présence d'ions chlorures, le film se rompt, et le métal sous-jacent subit une dissolution importante [12]. Exemples : Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl^- [13].



Figure I.3 : Corrosion par piqûres

b. 2. Corrosion caverneuse

Elle siège entre deux surfaces fermées ou dans des zones très étroites où l'échange d'oxygène est impossible, avec des solutions stagnantes (figure I.4). En premier lieu, il y a une diminution du pH. Puis, la couche passive de l'alliage se dissout et le processus de corrosion s'accélère [12].

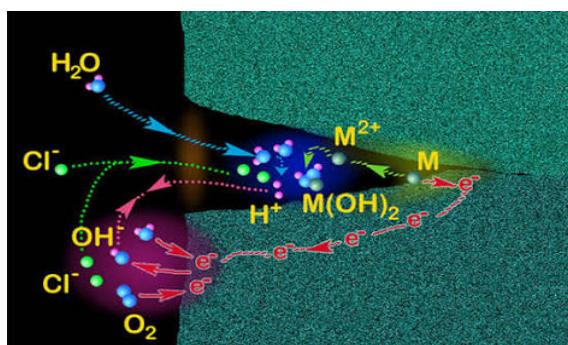


Figure I.4 : Corrosion caverneuse

b. 3. Corrosion bactérienne

La présence de bactéries entraîne des modifications en surface avec des réactions électrochimiques et/ou chimiques pouvant provoquer ou accélérer les processus de corrosion.

Symptômes :

- ✚ Corrosion accélérée.
- ✚ Piqûres ou cavernes.
- ✚ Présence de bactéries dans les produits de corrosion.

b. 4. Corrosion galvanique

Lorsque deux ou plusieurs métaux ou alliages différents et proches en distance sont exposés aux fluides, la différence entre leurs potentiels de corrosion provoque un courant électronique entre eux (notion de couplage). En général, il y a oxydation, c'est-à-dire corrosion, de l'alliage le moins noble (qui devient l'anode), et réduction de l'alliage le plus noble (qui devient la cathode). Il est à noter que la différence de potentiel indique le sens de la réaction. Cependant, le rapport des surfaces a un rôle : plus l'anode aura une surface réduite, plus la réaction de corrosion et donc de dissolution, sera importante [12].



Figure I.5 : Corrosion galvanique

b. 5. Corrosion sous contrainte (CSC)

Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [14].

Exemples : Corrosion- Érosion, corrosion sous tension, corrosion par fatigue [15].

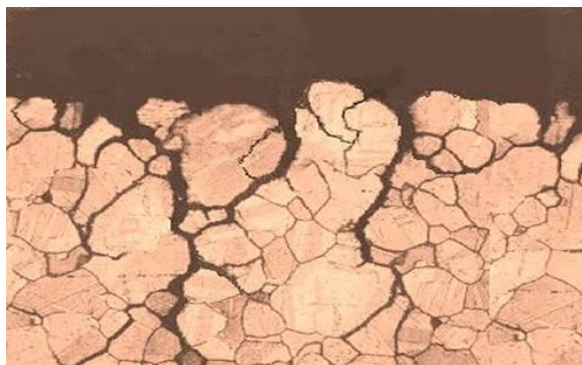


Figure I.6 : Corrosion sous contrainte (CSC)

I.5. Les facteurs favorisent la corrosion

On peut classifier les facteurs qui influent ou favorisent la corrosion selon l'action du milieu, la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant:

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les Conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -PH du milieu -Température -Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

Tableau I.2 : Les principaux facteurs de la corrosion [16].

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des deux paramètres: la température et le pH qui influent directement sur la vitesse de corrosion, et ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

- ❖ *Effet de la température* : Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [17].
- ❖ *Effet d'acidité* La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [18].
- ❖ *Régime hydrodynamique* : Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion

des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [19].

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

I.6. Mécanismes de corrosion

Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante:

- Réaction anodique de dissolution du métal (M) : $M \rightarrow M^{z+} + z\epsilon$

- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O) :



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [21].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- ✚ corrosion du métal,
- ✚ immunité du métal,
- ✚ passivité du métal,
- ✚ recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudier le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [22].

I.7. Méthode de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion des métaux peut être distribuée de plusieurs catégories, nous citons [23]:

I.7.1. Applications de revêtements

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

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

I.7.2. Emploi d'alliage passivable

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

I.7.3. Protection par inhibiteur

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

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- ✓ Être stable aux températures d'utilisations.
- ✓ Être efficace à faible concentration.

Références

- [1] Kenniche, K., (2014). Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs bio sur l'acier API 5L X52. Mémoire de Master, Université de Hassiba Ben Bouali de Chlef.
- [2] Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [3] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection., 1965, 4, 79.
- [4]: T. Ianez , cours électrochimique 3eme année génie de procédé (2009).
- [5]: B. Nabila, Thèse de Doctorat en sciences, Université Mentouri de Constantine, (2013).
- [6] Crolet, J.L., (2002). Coût de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion. Anglet,(Théma- Cor 2002) ID1., 1-20.
- [7] Crolet, J.L., (2002). Coût de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion. Anglet, (Théma- Cor 2002) ID1., 1-20.
- [8] Eliades, T., Athanasiou, A.E., (2002). In vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility. Angle Orthod., 72, 222-237
- [9] Redon, N., (2012). Résistance à la corrosion des fils Copper Ni-Ti 35® et des fils acier inoxydable multibrins D-Rect® en milieu acide. Mémoire pour l'obtention du Certificat d'Etudes Cliniques Spéciales Mention Orthodontie, Université de Lorraine.
- [10] Béranger, G., Mazille, Béranger, G., Mazille, H., (2002). Les facteurs de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion. Anglet, (Théma- Cor 2002) ID2, 1-16.
- [11] (Babouri, 2008). Babouri, L., (2008). Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin. Mémoire de magister, Université de Skikda.
- [12] Videla, H. A., (2003). Biocorrosion and biofouling of metals and alloys of industrial usage. Present state of the art at the beginning of the new millennium. *Rei. Metal. Madrid*. Vol. Extr., 256-264.
- [13] Lin, J., Ballim, R., (2012). Biocorrosion control : Current strategies and promising alternatives. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 11(91), 15736-15747.
- [14] Natarajan, K. A., (2014). Biofilms and general mechanisms in biocorrosion. NPTEL, 5p.
- [15] National Association of Corrosion Engineers (NACE International), (2007).
- [16] Dariva, C.G., Galio, A.F., (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. InTech, Chapter 16, 367-372.

- [17] Kenniche, K., (2014). Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs bio sur l'acier API 5L X52. Mémoire de Master, Université de Hassiba Ben Bouali de Chlef.
- [18] Ichchou, I., (2011). Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. Mémoire de Magister, Université de Tlemcen
- [19] Fiaud, C., (1990). Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur, COR1005. Fiaud, C., Lemaitre, N., Pebère, N. Inhibiteurs de Corrosion in : Beranger. G., Mazille. H., (2002). Corrosion et anticorrosion. Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 245-266.
- [20] Riggs, O.L., (1973). Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors. C.C. Nathan, Ed. NACE, Houston, 7-27.
- [21] Lorbeer, P., Lorenz, W.J., (1980). Electrochim. Acta, 25, 375.
- [22] Bommersbach, P., (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous

CHAPITRE II :
LES INHIBITEURS DE
CORROSION À BASE
D'EXTRAITS

II. 1. Introduction

Tous Les matériaux, subissent des agressions quotidiennes et variées les rendent vulnérables face à la corrosion. Il est donc nécessaire de les protéger efficacement. Dès que l'on parle des métaux ferreux (fer, fonte, acier,...) ou non ferreux (zinc, aluminium,...) des problèmes de corrosion apparaissent à partir du premier traitement. En matière de protection, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées...), sur sa surface (revêtement, ou tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (ajout des inhibiteurs de corrosion).

II. 2. Définition

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

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (**NACE**) est la suivante: un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu' elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [1].

II. 3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales comme l'abaissement de la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier; aussi d'être stable dans le domaine de températures utilisé; il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu, ainsi qu'il doit être efficace à faible concentration; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de le réaliser, et finalement être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

II. 4. Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- ✓ L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anti corrosion des métaux.

II. 5. Les classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs sont généralement ordonnés par certains facteurs, ils sont organisés en fonction de la nature des molécules de l'inhibiteur des produits, mécanismes d'action électrochimique ou du mécanisme d'action interfaciale mis en jeu [2-3]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

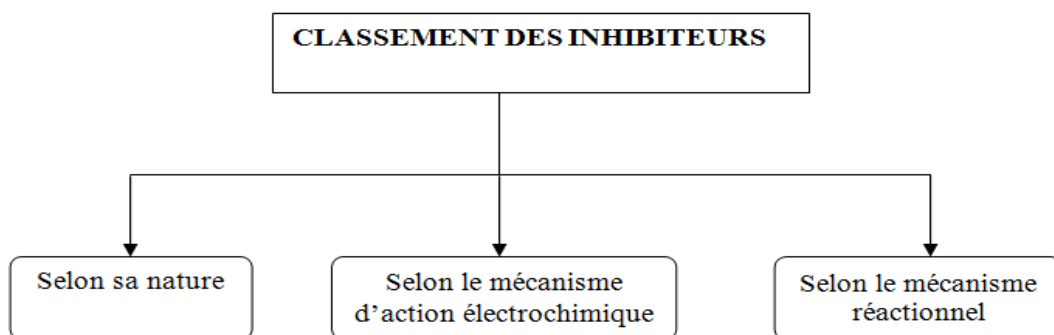


Figure II.1. Classement des inhibiteurs de la corrosion.

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

✓ *Les Inhibiteurs organiques*

Plusieurs composés organiques sont convenables d'être utilisés comme inhibiteurs. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu

acide; mais, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Ces inhibiteurs sont constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière, qu'ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Ces composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif capable d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. [4]

✓ *Les inhibiteurs minéraux*

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces au tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates...etc., et parmi les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [5].

II. 5. 2. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (**figure - II.1**).

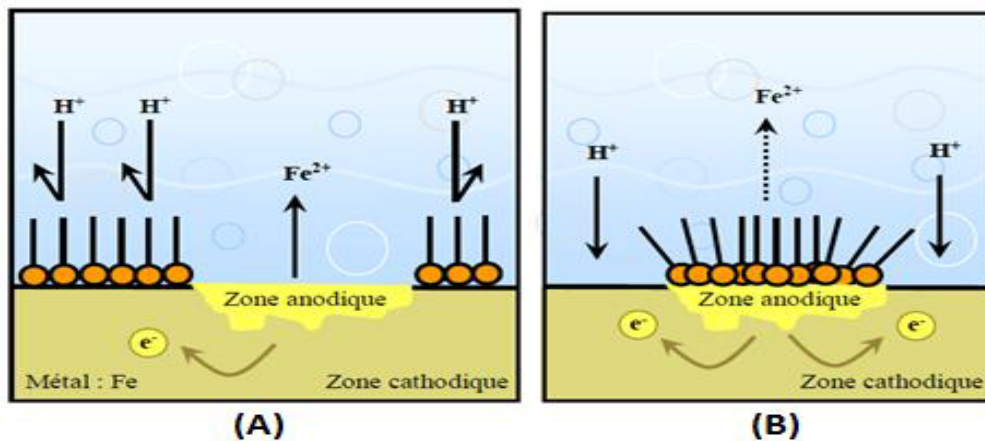


Figure- II. 2: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [6].

❖ *Inhibiteurs anodiques*

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution la partie exposée se corrompt en piqûre profonde. C'est par précaution qu'on doit utiliser ces inhibiteurs. [7]

❖ *Inhibiteurs cathodiques*

Les inhibiteurs cathodiques réduisent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

❖ *Inhibiteurs mixtes*

Les inhibiteurs mixtes qui ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques, diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [8].

II. 5. 3. Mécanismes d'action interfaciale

II.5.3.1. *Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique*

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc la tendance de combler ce manque en captant des atomes et les molécules qui se trouvent à proximité de cette dernière. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption (formation de liaisons fortes). La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ✓ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes, et les forces polaires résultant de la présence de champ électrique.
- ✓ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Ceux qui agissent par adsorption chimique sont plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur, en la mise en commun des électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables, car elles sont basées sur des énergies de liaisons plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P etc.(tous ces atomes se distinguent des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

II.5.3.2. *Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat*

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [20,21]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

II. 6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de métal isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution. [9]

II. 6. 1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques. [10].

II. 6. 1. 1. a. Composés organiques azotés

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- ✓ Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C).
- ✓ Les arylamines (dérivés de l'aniline).
- ✓ Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C).
- ✓ Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$).
- ✓ Les pyridines.
- ✓ Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

a. 1. Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif:

La plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide) [11].

a. 2. Action filmant à la surface du métal :

Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule [12]. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

a. 3. Hydrophobisation de la surface du métal :

L'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice [13].

II. 6. 1. 1. b. Composés organiques soufrés

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène (H₂S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N-CS-NH₂). Sont également utilisés :

- ✓ Les mercaptans (RSR').
- ✓ Les composés sulfonium (RR'R''S).
- ✓ Les sulfoxydes (RR'SO).
- ✓ Les thiocyanates (RSCN).
- ✓ Les thiazoles (C₃H₃NS).

II. 6. 1. 1. c. Composés organiques oxygénés

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer.

II. 6. 2. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

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

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [15-16]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [17].

L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante.

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

Référence

- [1] Nace. Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 79, 1965.
- [2] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires Romandes, Vol.12, 1997, Lausanne.
- [3] G. TrabANELLI, V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, 1, 1970, 147-229, New York.
- [4] S. Bradford, *Corrosion and protection*, Van Nostrand Reinhold, New York, 6, 1992, 78.
- [5] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179, 2002.
- [6] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 32, 1973, 28. [7] M. BOUNOUGHAZ, "les inhibiteurs de corrosion", CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38.
- [8] CEFRA COR. Matériaux métalliques: phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, 2001, PP.89-104.
- [9] P. Lorbeer, W. J. Lorenz. «The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen.», *Electrochimica Acta*, Vol 25, 1980, 375-381.
- [10] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem Soc*, 112, 1965, 886.
- [11] P. Dupin, A. Savignac, A. Lattes, hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure. *Informations Chimie*, 169, 1982, 228.
- [12] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, *Corrosion*, 38, 1984, 384.
- [13] P.B Raja, M.G. Sethuraman, *Mater. Lett*, 62, 2008, 113.
- [14] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mildsteel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97)*. I, 1997, 186.
- [15] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, *Professorial Inaugural Lecture*, University of Dar es Salaam, 2002.

- [16] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, Corros. Sci, 48, 2006, 2765.
- [17] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem, 30, 2000, 823.

CHAPITRE III :
PRODUIT NATURELLE

III.1. Introduction

Les plantes sont depuis toujours une source essentielle de médicaments. Aujourd'hui encore une majorité de la population mondiale, plus particulièrement dans les pays en voie de développement, se soigne uniquement avec des remèdes traditionnels à base de plantes. De l'aspirine au taxol, cette source semble inépuisable puisque seule une petite partie de plus de 500000 espèces végétales connues ont été investiguées sur les plans phytochimique et pharmacologique, et que chaque espèce peut contenir jusqu'à plusieurs milliers de constituants différents.

III.2. L'espèce de genre *Retama*

Retama est un arbuste ou arbrisseau de un à quatre mètres, portant de longs rameaux "joncailles" dépourvus ou avec peu de feuilles dans le but de s'adapter au milieu désertique où l'eau est rare. La chlorophylle se trouve dans l'écorce des rameaux qu'ils sont donc verts et remplacent les feuilles dans le phénomène d'assimilation chlorophyllienne. Les stomates sont rares et sont confinés dans des cryptes revêtues entourées de poils où l'air y est toujours humide et l'évaporation est fortement réduite. Les tiges sont rigides et leurs parois externes sont épaisses et l'épiderme est recouvert d'une épaisse cuticule [1]. Les fleurs sont en grappe de couleur blanche ou jaune selon les espèces [1]. Les gousses sont sub-globuleuses ou ovoïdes et indéhiscentes [2].

Les racines sont profondes et touchent en permanence les couches humides du sol. Elles peuvent accéder dix mètres [3] et même vingt cinq mètres de longueur pour les trois espèces; *R. raetam*, *R. monosperma* et *R. sphaerocarpa* [4].



Figure III.1 *Retama monosperma*



Figure III.2 Retama sphaerocarpa



Figure III.3 *R. raetam*



Figure III.4 les fleurs des trois plantes

Notre plante qu'on a étudiée est *Retama sphaerocarpa*

III.3. Description botanique

Retama sphaerocarpa (L.) Boisse est une légumineuse arbustive vivace, de 1 à 2 m de haut, à rameaux pubescents plus au moins dressés (figure 19). Elle porte un grand nombre de branches vertes de différentes longueurs donnant à l'espèce une structure ouverte, et représentant la majorité de sa biomasse aérienne. Les feuilles caduques sont très petites ; les fleurs sont jaunes et très petites de 5 à 6 mm, en grappes latérales de 8 à 15 fleurs disposées sur des rameaux. Les fruits sont sous forme de gousses globuleuses et de couleur jaune brun de 7-13× 5-7 mm. Ils sont couverts par une couche dure et germent en hiver [Janvier–Février] [1,2,3,4].

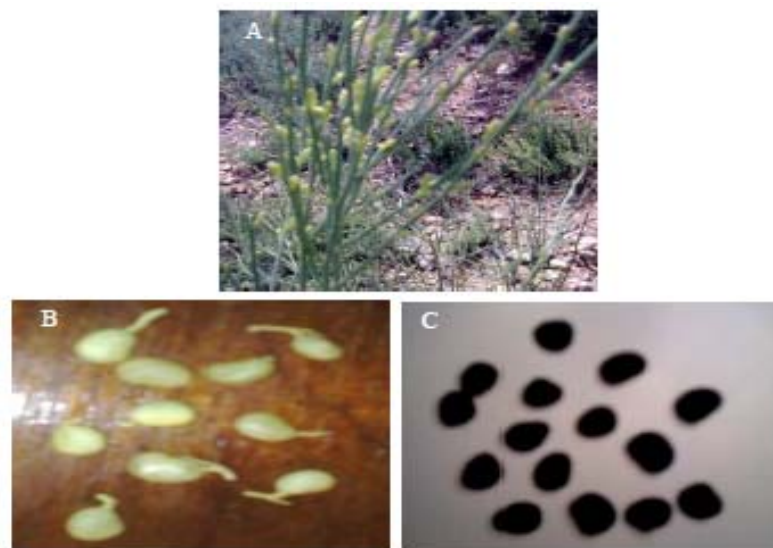


Figure III.5: L'espèce *Retama sphaerocarpa*. (A) Fleurs. (B) Fruits. (C) Graines.

III.4. Distribution géographique

Est une plante qui croit dans les pâturages rocailleux et argileux des montagnes, forêts claires, bords des torrents dans les steppes [5]. Cette espèce est répondue en Espagne, au Portugal et en Afrique du nord et très rare au Sahara. En Algérie, *R. sphaerocarpa* est signalée à Ain Sefra, Oued M'zab, Constantine, Maillot, Bouira [6].

La variété *eu-sphaerocarpa* est commune dans le Haut Tell, dans les Hauts Plateaux, dans les Aurès et dans l'Atlas Saharien [7]. La variété *atlantica* est signalée par Maire (1952-1987) à Djebel Amour.

	<i>R. monosperma</i> . Boiss	<i>R. raetam</i> (Forsskal) Webb	<i>R. sphaerocarpa</i> . Boiss
Afrique	Algérie (N) Maroc (N) Egypte (N)	Algérie (N) Maroc (N) Tunisie (N) Libye (N) Egypte (N) Saharaoccidentale (N)	Algérie (N) Maroc (N) Tunisie (N)
Europe	Italie (I) Portugal (N) Espagne (N)	Grande Bretagne (I) Sicile (N)	Bulgarie (I) Portugal (N) Espagne (N)
Moyen orient		Les frontières Israélo-jordanienne (N) Les frontières Libano Syrienne (N) Arabie Saoudite (N) La péninsule du Sinaï (N)	Argentine (I)
Amérique du sud	Argentine (I)		
Australie	Australie (I) Tasmanie (I)		

Tableau III.1 : Récapitulatif de la répartition géographique du genre *Retama* dans le monde selon ILIDIS1

III.5. L'espèce *Retama sphaerocarpa*

III.5.1. Nomenclature de la plante

Retama sphaerocarpa (L.) Boisse appartient à la famille des Fabaceae, genre *Retama* et espèce *sphaerocarpa*. Les noms communs de cette plante sont : en arabe « Rtem [8] », en berbère « Tillugwât, îllugwî, allugû, talggût [9] » et en français « Rétame [9] ».

III.5.2 Systématique

Selon Quezel et Santa (1962) [10] les rétames sont classés dans le taxon suivant :

Règne :	végétal
Embranchement :	Spermaphytes
Sous embranchement :	Angiospermes
Classe :	Dicotylédones
Ordre :	Fabales
Super famille :	Légumineuses
Famille :	Fabacées
Sous famille :	Papilionacées
Genre :	<i>Rétama</i>
Espèces :	<i>R. raetam</i>

III.5.3 Rôle des flavonoïdes dans les plantes

Dans les plantes, les flavonoïdes jouent un rôle important dans de nombreux processus biologiques tels que la pigmentation des fleurs, des fruits et légumes, pour attirer les pollinisateurs et disséminateurs de graines, la protection contre les rayons ultraviolets (UV), la défense des plantes contre les micro-organismes et la germination du pollen en agissant comme des molécules de signalisation dans les interactions plantes-microorganismes [11, 12,13].

• Les sous-classes des flavonoïdes

Selon les modifications du cycle-C3 les flavonoïdes peuvent être divisés en différentes classes structurales tel que les flavonols, les flavones, les isoflavones, les flavanones, les flavanols, les catéchines et les anthocyanidines [14]. La grande diversité dans les structures des flavonoïdes est due à des modifications de leur squelette de base. Dans le règne végétal, et même au sein d'une seule espèce végétale, il y a une grande variation dans le taux et la composition des flavonoïdes [15].

.Structure des flavonoïdes

Les flavonoïdes possèdent une structure phenylbenzopyran tricycliques [16]. Un squelette de base à quinze atomes de carbone, constitué de deux unités aromatiques, deux cycles en C6 (A et B), reliés par une chaîne en C3 [17].

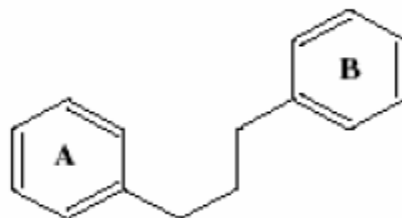


Figure III. 7: Squelette de base des flavonoïdes [18]

III.6. Utilisation de la plante

III.6.1. Usage traditionnel

En Algérie, *Retama sphaerocarpa* est utilisée comme drogue nommée "chemma" préparée à partir des rameaux de l'espèce.

Selon Bellakhdar, (1997) [19] l'espèce est utilisée traditionnellement sous des formes différentes:

- Les tiges et les feuilles, pillées avec du miel, absorbées par voie orale, sont utilisées comme vomitif. En lavements rectaux, la décoction des feuilles est administrée comme purgatif et vermifuge;
- La poudre des feuilles et des fleurs séchées de l'espèce est utilisée comme cicatrisant dans les circoncisions, comme vulnéraire, antiseptique et sédatif dans les soins locaux des plaies, blessures, ulcérations de la peau et boutons purulents;
- La plante, broyée dans du lait ou du beurre, est utilisée pour les mêmes indications et la décoction s'emploie, en frictions, contre le prurit et la gale humaine et animale;
- Les racines de cette espèce sont très utilisées, comme abortif, en fumigations ou en lavements vaginaux;
- l'infusé des feuilles et des fleurs peut être bu mais en raison des risques d'intoxication, qui sont connues de tous, cette forme d'utilisation est plutôt rare;

- La plante a été utilisée pour empoisonner les puits, pendant la guerre des tribus au Maroc;

- Au Sahara, les tiges de *Retama* sont employées pour faire des pointes de feu contre diverses algies dans la sciatique;

En Algérie on prépare le pain à manger avec la tisane des branches de *Retama sphaerocarpa* pour guérir de la rage chez l'homme. Ces branches sont données à manger telles quelles aux animaux atteints de rage.

III.6.2. Usage thérapeutique

Les études de López-Lázaro et al. (2000) [20] ont démontré l'activité cytotoxique de sept flavonoïdes isolés de 3 types d'extraits (chloroforme, éthyle acétate et butanol) des parties aériennes de *Retama sphaerocarpa*, contre trois lignées cellulaires cancéreuses humaines ; Le flavonole rhamnasine a été le plus cytotoxique.

D'autre part les alcaloïdes de *Retama sphaerocarpa* sont reconnus pour leurs effets ocytocique et hallucinogène [21].

Une activité antimicrobienne des feuilles de *Retama sphaerocarpa* a été également observée, notamment contre *Staphylococcus aureus* [22].

Références

- [1] Domingo F, Moro MJ, Sánchez G, Brenner SAJ, and Van Gardinge PR, 1997. Leaf and canopy boundary layer conductances of two semiarid species (*Retama sphaerocarpa* L. Bioss, and *Stipa tenacissima* L.). *Mediterránea Ser. Biol*, 16, 37-43.
- [2] Domingo F, Sánchez G, Moro MJ, Brenner AJ, and Puigdefábregas J, 1998. Measurement and modelling of rainfall interception by three semi-arid canopies. *Agric. Forest. Meteorol*, 91, 275-292.
- [3] Domingo F, Villagarcía L, Brenner AJ, and Puigdefábregas J, 1999. Evapotranspiration modele for semi-arid shrub-lands tested against data from SE Spain. *Agricu. Forest. Meteorol*, 95, 67-84.
- [4] Quezel P and Santa S, 1962-1963. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 475-476.
- [5] Maire, R. (1552-1987). Flore de l'Afrique du Nord (Maroc, Algérie, Tunisie, Tripolitaine, Cyrénaïque et sahara). Volumes I à XVI. Lechevalier, Paris in Encyclopédie biologique.
- [6-7] Quezel et Santa ; (1962). Nouvelle flore de l'Algérie. Tome I.p 156-162.
- [8] Bellakhdar J, 1997. La pharmacopée marocaine traditionnelle (Médecine Arabe ancienne et savoirs populaires). Ed Ibis Press, Saint-Etienne.
- [9] Quezel P and Santa S, 1962-1963. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 475-476.
- [10] Quezel et Santa ; (1962). Nouvelle flore de l'Algérie. Tome I.p 156-162.
- [11] Havsteen, B.H., 2002. The biochemistry and medical significance of the flavonoïds. *Pharmacol Therap* 96, 67-202.
- [12] Dixon, R.A., Paiva, N.L., 1995. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. *Plant Cell* 7, 1085-1097.
- [13] Dooner, H.K., Robbins, T.P., Jorgensen, R.A., 1991. Genetic and developmental control of anthocyanin biosynthesis. *Annual Review of Genetics* 25, 173-199.
- [14] Bruneton, J., 1999. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. Ed Tec & Doc Lavoisier, Paris, p. 1120.

- [15] Bruneton, J., 1999. Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. Ed Tec & Doc Lavoisier, Paris, p. 1120.
- [16] Bellakhdar J, 1997. La pharmacopée marocaine traditionnelle. Ed Ibis Press, Maroc, 318-319.
- [17] López-Lázaro M, Martín-cordero C, Cortés F, Piñero J, and Ayuso MJ, 2000. Cytotoxic Activity of Flavonoids and Extracts from *Retama sphaerocarpa* Boissier. *Zeitschrift für Naturforschung* 55, 40-43.
- [18] Louaar S, Akkal S, Bousetta A, Medjroubi K, Djirri L, and Seguin E, 2005. Phytochemical study of *Retama sphaeroarpa*. *Chemistry of Natural Compounds*, 41, 107-108.
- [19] Bellakhdar J, 1997. La pharmacopée marocaine traditionnelle. Ed Ibis Press, Maroc, 318-319.
- [20] López-Lázaro M, Martín-cordero C, Cortés F, Piñero J, and Ayuso MJ, 2000. Cytotoxic Activity of Flavonoids and Extracts from *Retama sphaerocarpa* Boissier. *Zeitschrift für Naturforschung* 55, 40-43.
- [21] El Shazly A, Ateyaa AM, and Witte L, 1996. Quinolizidine alkaloid profiles of *Retama retam*, *R.sphaerocarpa* and *R.monosperma* ,*Zeitschrift für Naturforschung. C. A. J. bioscience*, 51, 5-6, 301-308. Ed : Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen, Allemagne, INIST-CNRS.
- [22] Louaar S, Akkal S, Bousetta A, Medjroubi K, Djirri L, and Seguin E, 2005. Phytochemical study of *Retama sphaeroarpa*. *Chemistry of Natural Compounds*, 41, 107-108.

CHAPITRE IV :
MÉTHODES ET
TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

IV.1. Introduction

En raison de la nature électrochimique de nombreux processus de corrosion, les méthodes électrochimiques sont devenues un outil très usité pour l'étude de la corrosion. Dans notre étude, Nous avons employé les méthodes les plus utilisées ayant pour objectif :

- Mesure de la perte de masse.
- Mesure du potentiel de corrosion.
- Tracé des courbes de polarisation.
- Mesure du courant de corrosion.
- Mesure de la vitesse de corrosion.
- La mesure de la résistance de polarisation R_p .

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles utilisées d'une manière générale, qu'elles soient de sa nature. Il faut distinguer entre les essais à réaliser :

- a) Sur une surface métallique propre.
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

La plupart des essais électrochimiques qui peuvent être réalisés au laboratoire sont en général très difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels par suite de la formation d'une couche de produits identique à celle formée dans des milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi [1, 2, 3].

IV.2. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

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

IV.2.1. Méthode gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en oeuvre simple, elle nécessite tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur.

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive (1M HCl dans notre cas) maintenue à une température constante.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est définie comme une perte de masse par unité de surface et de temps, exprimée en ($\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) par la relation suivante [4,5]

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

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

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en g.

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en g.

S : surface totale de l'échantillon en cm^2 .

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

Δm représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps t .

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$\text{EI (\%)} = (1 - V_{\text{corr}}^{\text{inh}} / V_{\text{corr}}^{\text{inh}}) / V_{\text{corr}}^{\text{inh}} \times 100 \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

$V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

Néanmoins cette méthode ne permet d'accéder aux paramètres cinétiques tels que la vitesse des réactions électrochimique, et l'approche aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Mais le recours à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition.

IV. 2.2. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude de la corrosion et l'inhibition selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre métal et son environnement, soit par l'aspect plus quantitatif (courbes de polarisations à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique...), permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film,...).

IV.2.2.1. Courbe de polarisation

En plongeant un métal dans un milieu électrolytique quelconque, il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelée : Potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les courbes $i = f(E)$ (méthode potentiodynamique) sont déterminées donc en appliquant un balayage de potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à une référence et à mesurer l'intensité du courant (la densité du courant) correspondante qui circule entre l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire pour chaque valeur de potentiel.

La densité du courant de corrosion i_{corr} peut être alors déterminée graphiquement à l'aide des droites de Tafel (**Figure IV. 2**).

La méthode nécessite l'utilisation d'un montage à trois électrodes :

- ✚ Une électrode de travail
- ✚ Une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé dans cette étude)
- ✚ Une électrode auxiliaire.

Les courbes de polarisation (courant-tension) stationnaires permettent aussi d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité du courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

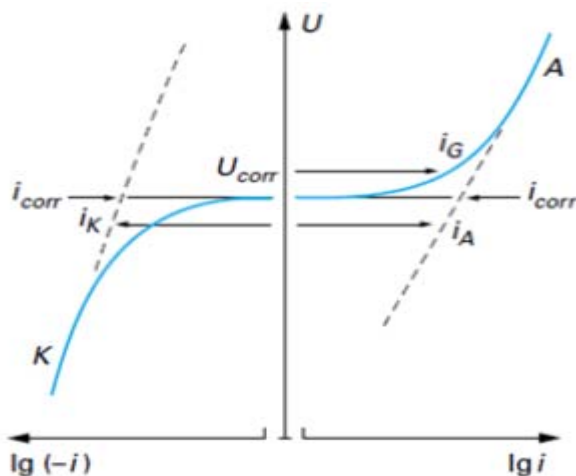


Figure.IV.1 : Schéma d'une courbe de polarisation intensité / potentiel .

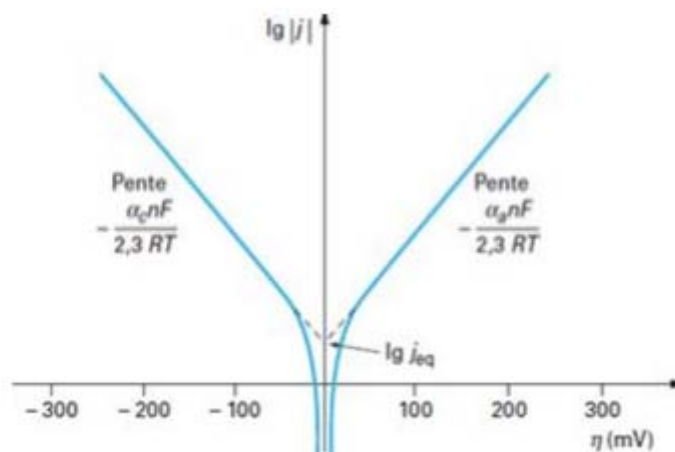


Figure IV.2: Droites de Tafel (Coordonnées semi-logarithmiques).

IV.2.2 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I=f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre

d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

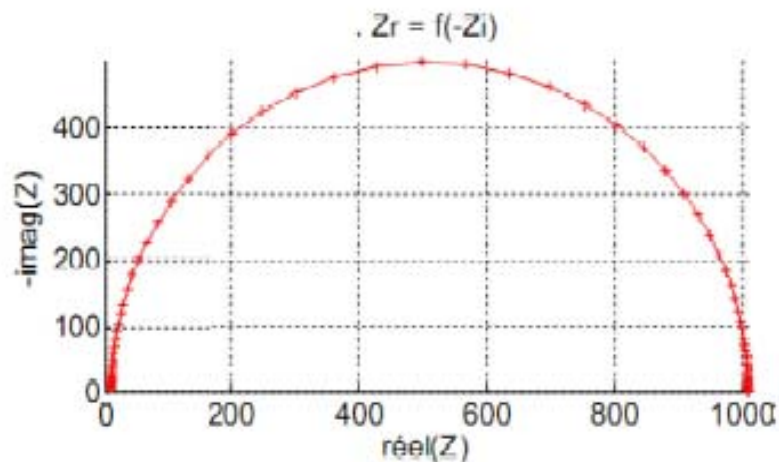


Figure IV.3 : Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

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

- ✚ La résistance de la solution (R_s)
- ✚ La résistance de transfert de charges (R_{tc})
- ✚ La capacité de double couche (C_{dc})

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

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [6].

IV. 3. Avantages et Inconvénients de la SIE

➤ Avantages

L'impédance électrochimique est devenue un moyen de recherche et de développement et nécessite des mesures électriques qui peuvent être enregistrées d'une manière automatique. Les résultats peuvent être corrigés en introduisant les différents paramètres variables comme le transport de masse, la vitesse de réaction et l'influence de la composition chimique des solides sur la conductance. Les analyses de l'impédance électrochimiques sont basées sur les circuits équivalents prévisionnels et expérimentaux [7].

➤ Inconvénients

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats, parce qu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent qui correspond le mieux à l'interface électrode/solution [7, 8].

Références

- [1] CHRISTIAN FIAUD, "Protection des tuyauteries contre la corrosion", techniques de l'ingénieur, CORR 660, 2006.
- [2] M.R. GREGG, "Review of corrosion inhibitor developments and testing for off shore oil and gas production systems", Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion 2004, Paper n° 04422.
- [3] S.PAPAVINASAM, "Advances in the evaluation of corrosion inhibitors in the laboratory and in the prediction of field performance based on laboratory evaluation (TEG 253X)" Journal of science and engineering , corrosion, Vol 62, n°1, NACE International, Houston, TX, January 2006.
- [4] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, Corros. Sci, 52, (2010), 1317-1322.
- [5] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, Corros.Sci, 50, (2008), 2310-2319.
- [6] R. Mehibel, thèse de Magister, (2012).
- [7] M. BOUNOUGHAZ, "Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du Sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage", mémoire MSC, Ecole des gradués université LAVAL, juillet 1993, pp 17-24.
- [8] M. MEKKIDAOUADJI. "Les techniques de mesure de la vitesse de corrosion", Séminaire, Ecole d'ingénieur de Boumerdès, Dépt. Chimie Et Environnement, IAP du 20 au 24 mars 2004, p11, p 52-80.

CHAPITRE V:

RESULTATS ET

DUSCUSSIONS

V. 1. INTRODUCTION

L'efficacité inhibitrice des extraits de la plante *Retama sphaerocarpa* obtenues par extraction, pour protéger l'acier API 5L Gr-B contre la corrosion dans un milieu acide, a été étudiée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques (Courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les mesures de ces méthodes en ce milieu ont révélé, que les deux extraits étudiés agissent essentiellement comme inhibiteurs de corrosion et que l'extrait butanolique est considéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale à la concentration critique.

V.2. Protocole expérimental

V. 2. 1. Matériau

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier au carbone API 5L Gr-B, essentiellement utilisé dans l'industrie des hydrocarbures comme lignes de transport de ces derniers. Sa composition chimique est présentée dans le tableau suivant :

Éléments	C	Mn	P	S	Fe
% massique	0.26	1.15	0.05	0.04	Balance

Tableau. V.1 Composition chimique de L'acier API 5L Gr-B

Les échantillons d'acier au carbone, coupé sous forme carrée de dimensions presque 1.0 cm × 0.9 cm.

Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries de 250 jusqu'à 2000 sous jet d'eau, afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

V. 2.2. Solution corrosive

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire, obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%.

V. 2. 3. Electrolyte

Les essais ont été effectués dans la solution 1M HCl, sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits : butanolique et l'acétate d'éthyle de la plante *Retama sphaerocarpa*, en utilisant la relation de la dilution suivante : $C_1.V_1 = C_2.V_2$.

V. 2.4. Extrait de la plante *Retama sphaerocarpa*

Sécher la plante à l'ombre pendant 06 mois, puis découper en petits morceaux, dans une grande bouteille en verre on effectue une immersion de toutes les parties de la plante découpés en petits morceaux dans le méthanol, cette étape dite la macération. Après 03 jours on prend le liquide obtenu est on l'évapore sous vide jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux ce dernier on le dissout dans 300 ml d'eau très chaude (ébullition), Après 02 jours on filtre la solution en deux papiers filtres (moyen et plus fin). Le filtrat est soumis à une extraction liquide-liquide on utilisant plusieurs solvants à part suivant un ordre de polarité croissant commençant par le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le *n*-butanol, on récupère à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, ses dernières ont été évaporées à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif, on a pesé les masses récupérées puis on les a dissout dans un minimum de méthanol avant l'ajout de l'eau distillée jusqu'au trait jaugé de la fiole de 500ml. Les concentrations massiques ont été calculées à partir de la masse récupérée pour chaque extraction par un solvant est divisée sur le volume 0.5 l.

Extraits	La masse obtenue (g)
Extrait dichlorométhane	1
Extrait acétate d'éthyle	6
Extrait butanolique	25
Extrait aqueuse	34

Tableau. V.2 : masse des extraits obtenue

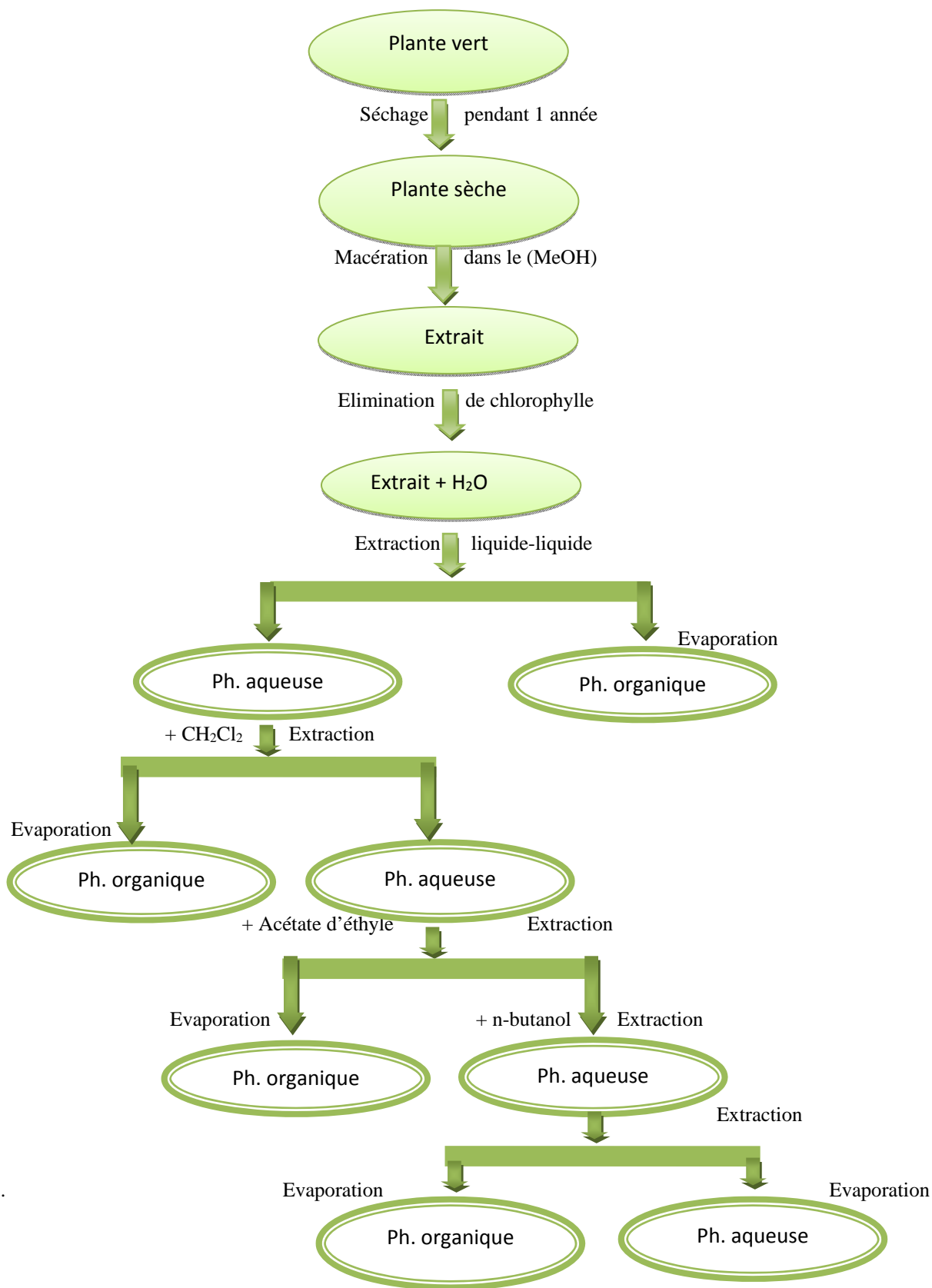


Schéma .V.1. Présentent les étapes de préparation des extraits de la plante *Retama sphaerocarpa*.

V.3. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait butanolique la plante *Retama sphaerocarpa* (EBRS)

V. 3. 1. Étude gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Les échantillons de l'acier API 5LGr-B sont totalement immergés dans la solution 1 M HCl sans et avec l'ajout de l'extrait l'EBRS. Après 7 heures d'immersion à différentes température, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'EBRS ont été calculés pour des températures d'essai allant de 20 à 50 °C, donc on a testé à la fois l'effet de la concentration de l'extrait et l'effet de la température. La vitesse de corrosion a été calculée à partir de la perte en masse pour une surface donnée de l'échantillon pendant la durée d'immersion et exprimée en ($\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

Le tableau. V.3. Influence de la concentration (EBRS) sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C.

Température												
20 °C				30 °C			40 °C			50 °C		
C (ppm)	Vcorr	θ	EI%	Vcorr	θ	EI%	Vcorr	θ	EI%	Vcorr	θ	EI%
	(mg cm ⁻² h ⁻¹)			(mg cm ⁻² h ⁻¹)			(mg cm ⁻² h ⁻¹)			(mg cm ⁻² h ⁻¹)		
Blanc	0,2102	-	-	0,2817	-	-	0,3663	-	-	0,4300	-	-
100	0,1400	0.6686	66.86	0,1923	0.6076	60.76	0,2860	0.5726	57.26	0,3575	0.5356	53.56
300	0,0780	0.7499	74.99	0,1082	0.7033	70.33	0,2022	0.6582	65.82	0,2667	0.6116	61.16
600	0,0473	0.8291	82.91	0,0727	0.7878	78.78	0,1445	0.7470	74.70	0,2024	0.6948	69.48
900	0,0428	0.8476	84.76	0,0688	0.8209	82.09	0,1334	0.7761	77.61	0,1892	0.7235	72.35

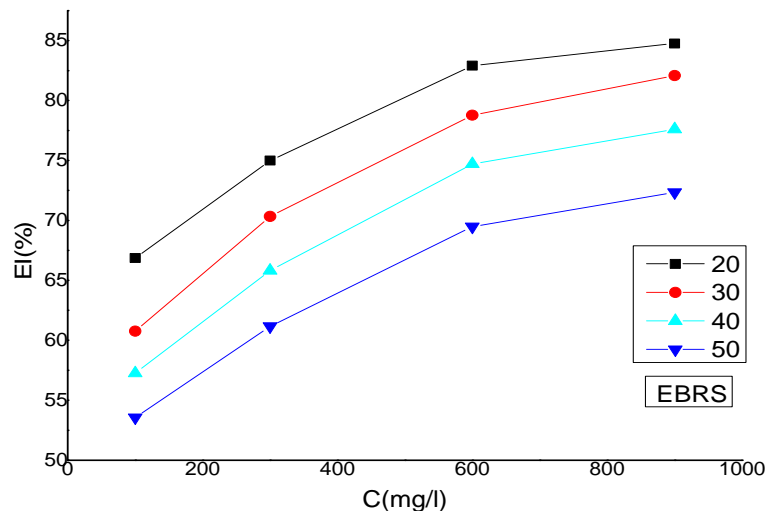


Figure. V.1. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration (EBRS) dans la solution 1M HCl à différentes température

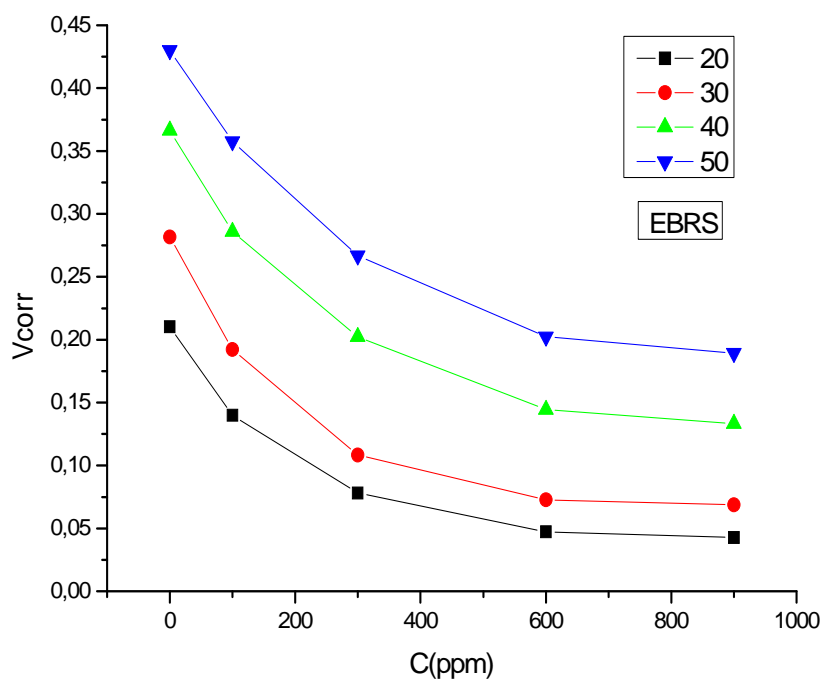


Figure. V.2. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EBRS dans la solution 1M HCl à différentes températures.

D’après les résultats illustrés dans le **tableau. V.3.** Et l’examen des **figures (V.1 et V.2)** on constate que :

- ✓ L’extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l’acier API 5LGr-B en milieu HCl 1 M.
- ✓ L’augmentation de la concentration de l’EBRS conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est probablement due à l’adsorption des composés phytochimiques de cet extrait sur la surface métallique [1].
- ✓ L’augmentation de la concentration de L’EBRS s’accompagne avec une augmentation de l’efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d’inhibition de l’ordre de 84.76 % à 900 ppm de l’EBRS. Cette valeur correspond à la concentration critique de l’EBRS dans la solution 1 M d’HCl.
- ✓ Dans la gamme de température étudiée, on a marqué que l’augmentation de cette dernière provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution du taux de recouvrement et alors la diminution de l’efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l’interaction métal-inhibiteur [2].

V.3.1.1. Modèles d’isothermes d’adsorption d’EBRS

L’adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de l’extrait à tester (EBRS) se fixent sur la surface de l’acier selon divers processus : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption et pour connaître le type d’adsorption, on doit tester plusieurs modèles d’isothermes. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes de Langmuir, Temkin, Freumkin et Freundlich [3].

Langmuir : $C/\theta = 1 / K + C$ (V.4)

Temkin: $\theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$ (V.5)

Freundlich : $\log \theta = \log K + \alpha \log C$ (V.6)

Frumkin : $\ln \frac{\theta}{C(1-\theta)} = \ln K + \alpha \theta$ (V.7)

D’où :

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

A travers ces isothermes on détermine des grandeurs thermodynamiques caractérisant l’adsorption de l’EBRS à la surface de l’acier API 5L Gr-B.

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption (ΔG_{ads}) par la relation [4-5].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots \dots \dots (V.8)$$

R: est la constante des gaz parfaits = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : est la température en Kelvin.

C_{solvant}: est la concentration de l'eau dans la solution en (ppm) ou mg L⁻¹ = 10⁶ [6].

Modèle d'isothermes	Coefficient de corrélation (R ²)			
	20	30	40	50
Langmuir	0,999	0,99832	0,99792	0,99766
Temkin	0,98219	0,99209	0,9824	0,97869
Frumkin	0,61274	0,71813	0,72901	0,60365
Freundlich	-0,40366	-0,25476	0,98862	0,72811

Tableau. V. 4. Coefficient de corrélation.

Le coefficient de corrélation (R²) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (**Tableau. V.4**) ; Néanmoins le R² pour l'isotherme de Langmuir est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'EBRS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B obéit au modèle de Langmuir dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.

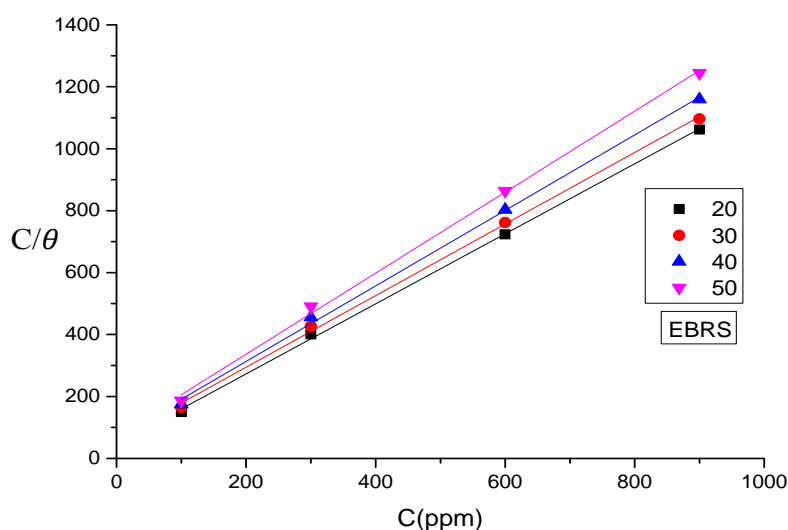


Figure. V.3. Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l'EBRS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B en considérant C/θ en fonction de la concentration tracé pour des différentes températures.

V.3.1.2. Mécanisme d'adsorption de (EBRS)

Le **tableau V. 5** présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBRS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B à différentes températures, où la constante d'adsorption (K_{ads}) est tirée directement à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est calculée d'après l'équation (V.8) sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption [7-8].

Températures (°C)	R^2	K_{ads}	ΔG°_{ads}
20	0,9990	0.0215	-24.30
30	0,99832	0.0158	-24.35
40	0,99792	0.0144	-24.92
50	0,49886	0.0133	-25.45

Tableau- V.5. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBRS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B à différentes températures.

D’après la littérature les valeurs négatives de l’énergie libre d’adsorption (ΔG°_{ads}) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique et les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ.mol⁻¹ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [9], les valeurs de ΔG°_{ads} , calculées lors de cette étude, sont voisines de -20 kJ mol⁻¹, ce qui confirme que l’EBRS est physisorbé sur la surface métallique.

L’enthalpie standard d’adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculée en utilisant la relation de **Van’t Hoff** [12] :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \dots\dots\dots (V.9)$$

Par intégration, l’équation devient comme suit:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} + A \dots\dots\dots (V.10)$$

A: constante d’intégration.

Le tracé de la variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l’inverse de la température ($1/T$) donne une droite avec une pente ($-\Delta H^{\circ}_{ads}/R$) (**Figure V. 4**), dont on déduit la valeur de ΔH°_{ads} .

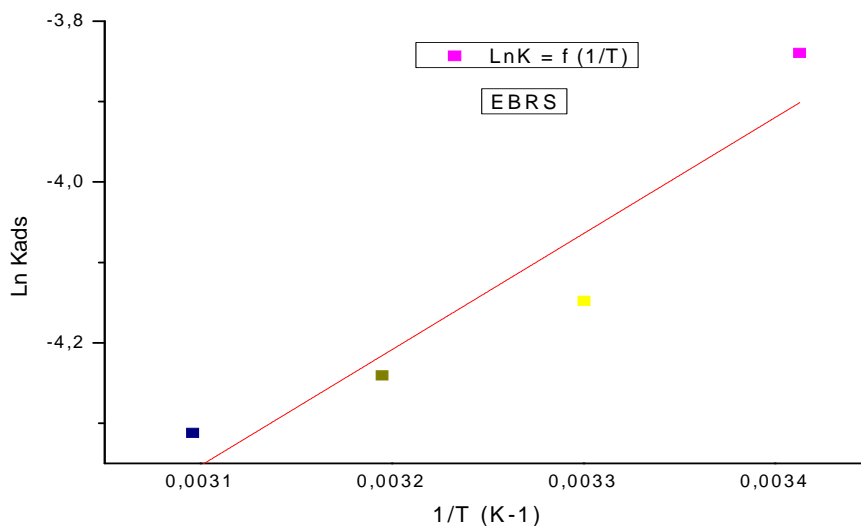


Figure. V.4. Variation de la constante d’adsorption en fonction de la température de l’EBRS.

L'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) peut être calculée par l'équation de **Gibbs Helmholtz**:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \dots \dots \dots (V.11)$$

$$\text{Alors } \Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T}$$

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG°_{ads}), l'enthalpie (ΔH°_{ads}) et des entropies (ΔS°_{ads}) sont regroupées dans le **tableau. V. 6**.

Températures (°C)	ΔG°_{ads} (KJ mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J mol ⁻¹ k)
20	-24.30	-11.99	42.01
30	-24.35		40.79
40	-24.92		41.30
50	-25.45		41.67

Tableau. V. 6 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBRS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B dans la solution de 1M HCl

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué à la chimisorption, par contre le processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [10].

L'enthalpie standard d'adsorption ΔH°_{ads} est déduite de l'équation de **Van't Hoff** est égale à -11.99kj.mol⁻¹ prouvant que l'EBRS est physisorbé sur la surface métallique avec un processus exothermique.

On observe que, ΔS°_{ads} indiquent les valeurs en présence de Les inhibiteurs sont des signes positifs suggérant une augmentation du désordre. L'augmentation de l'entropie est due à l'adsorption d'un seul tensioactif Molécule par remplacement de molécules d'eau adsorbées[11].

V. 3. 1. 3. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5L Gr-B dans la solution 1M HCl

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [2-12], qui considère que la variation du logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction de l'inverse de la température. Cette variation du $\ln V_{corr} = f(1/T)$ est une droite de pente $(-\Delta E_a / R)$.

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

Dans cette équation ΔE_a est l'énergie d'activation apparente et A le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues pour les différentes concentrations de l'EBRS et à différentes températures sont regroupées dans le **tableau V. 7**.

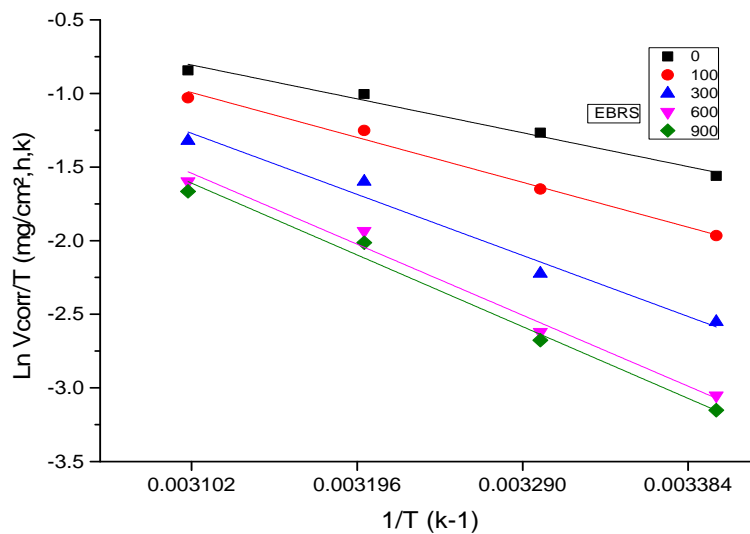


Figure. V.5. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'EBRS.

D'après les résultats listés dans le **tableau V.7**, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 900 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [13-14], ce qui est-en bon accord avec les résultats obtenu précédemment. La comparaison des énergies d'activation

obtenues en présence (E_a) ou en absence de l'extrait (E_a^{inh}) permet de prévoir la dépendance de l'efficacité inhibitrice de cet extrait avec la température.

O. Radovici et *al.* et P. Bommersbach [15-16] proposent un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation, il distinguent :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat (l'acier) par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$. 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 des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et *al.*, considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [17].

3. 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.

Dans notre cas, $E_a^{inh} = 41.01$ (kJ mol⁻¹) est supérieur à $E_a = 19.31$ (kJ mol⁻¹) et le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [13]. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans 1M HCl en présence de l'extrait ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la température comme un paramètre accélérateur de la corrosion, qui peut modifier l'interaction métal inhibiteur dans le milieu corrosif [18-19].

Pour le calcul de l'enthalpie d'activation (ΔH°_a) et l'entropie d'activation (ΔS°_a), on utilise l'équation suivante [20-21]:

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{N_A} + \frac{\Delta S_a^0}{R} \right] - \frac{\Delta H_a^0}{RT} \dots\dots\dots (V.13)$$

N_A : Nombre d'Avogadro = 6,0231023 atomes mol⁻¹
 H : Constante de Plank = 6,626 10⁻³⁴ J. K⁻¹.

Paramètres d'activation			
C (ppm)	$\Delta E^{\circ a}$ (KJ mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ a}$ (KJ mol ⁻¹)	$\Delta S^{\circ a}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	19.31	73.01	-197.335
100	25.70	95.4	-197.270
300	34.56	128.2	-197.176
600	40.42	151.4	-197.111
900	41.01	153.8	-197.105

Tableau. V. 7. Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EBRS

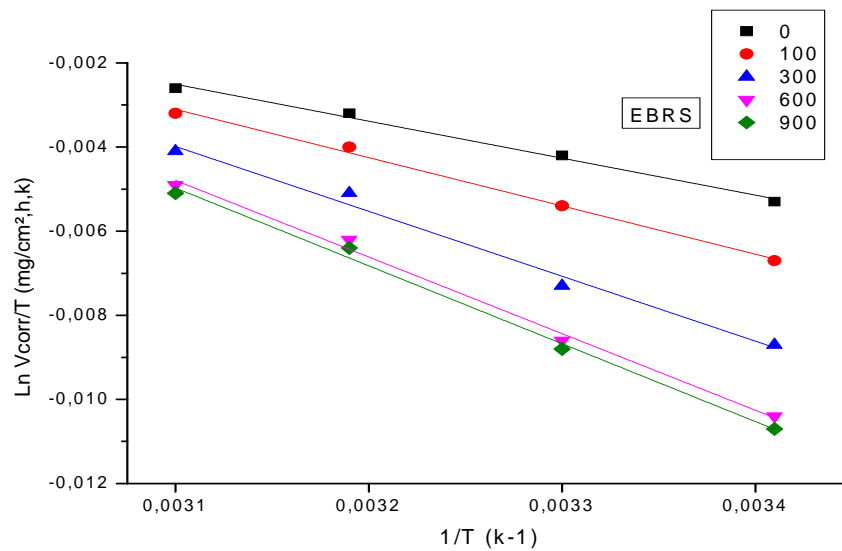


Figure. V.6. Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'EBRS.

La **figure V. 6** présente le tracé de $V_{corr} / T = f(1/T)$ qui est une ligne droite d'une pente de $(-\Delta H^{\circ}a / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln \frac{R}{NAh} + \frac{\Delta S^{\circ}a}{R})$ dont on peut tirer directement les valeurs $\Delta H^{\circ}a$ et $\Delta S^{\circ}a$. Les valeurs des enthalpies $\Delta H^{\circ}a$ et des entropies $\Delta S^{\circ}a$ sont données dans le **tableau V. 7**. Les signes positifs des enthalpies ($\Delta H^{\circ}a$) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier API 5L Gr-B. Les valeurs de $\Delta S^{\circ}a$ sont positives et augmentent en présence de l'EBRS, ce comportement peut être expliqué par le remplacement des molécules d'eau adsorbées par celle de l'extrait (molécules phytochimiques) pendant son adsorption sur la surface de l'acier [22] provoquant une augmentation du désordre des molécules de (EBRS) qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèce adsorbée la même observation a été utilisée pour s'argumenter dans plusieurs études reportées par plusieurs auteurs [23-24] l'évolution de ces énergies est présentée sur la **figure V.7**.

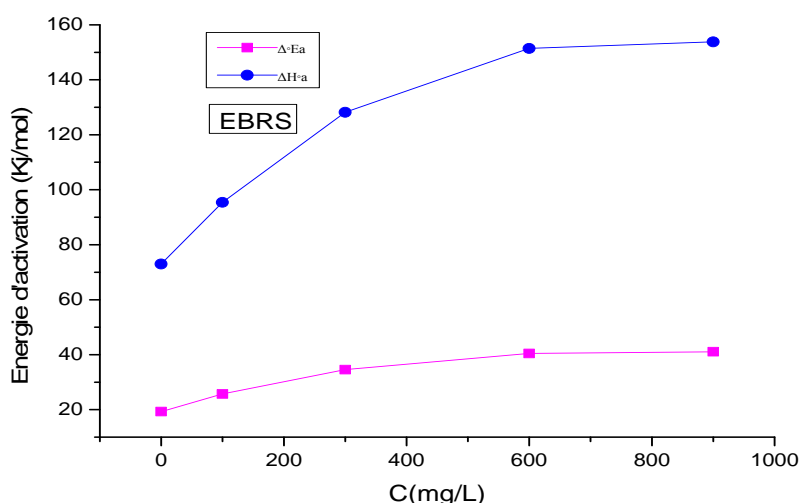


Figure V.7 : Variation de $\Delta E^{\circ}a$ et $\Delta H^{\circ}a$ en fonction de la concentration de l'EBRS.

V.3.2. Étude électrochimique

La détermination de l'efficacité inhibitrice, déterminée par gravimétrie, ne permet pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu. D'autres techniques

électrochimiques représentent une méthode plus complète puisqu'elles permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion.

L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction (vitesse de corrosion) et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film protecteur,...).

V.3.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation $E = f(i_{corr})$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de ± 250 mV par rapport au potentiel de corrosion à courant nul avec une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV.S^{-1} . Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 60 minutes.

Tous les essais de polarisation potentiodynamiques réalisés ont été répétés trois fois pour la reproductibilité.

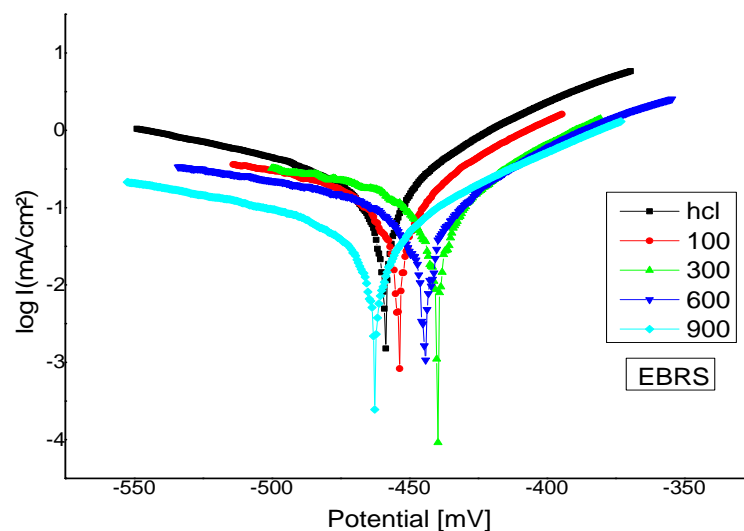


Figure.V.8. Courbes de polarisation de l'acier API 5LGr-B dans la solution HCl 1.0 M, à différentes concentration de l'EBRS à 20 C°

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau V.8**, nous pouvons conclure que :

Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentration de l'EBRS sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout de concentrations de l'EBRS.

➤ L'action de l'EBRS se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion. Ce constat montre que l'addition de l'EBRS réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène [25].

L'ajout de l'extrait dans la solution ne modifie pas l'allure des branches anodique et cathodique, et ne provoque pas une augmentation du potentiel de corrosion (E_{corr}) supérieure à une valeur de 85 mV. Ce constat confirme le caractère mixte de cet extrait [26-27].

Cette technique reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion).

L'utilisation de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique devient alors indispensable.

Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	Ba (mV/dec)	$-\beta c$ (mV/dec)	Θ	EI%
0	458.8	0.2410	60.4	140.0	-	-
100	453.8	0.1426	55.5	137.4	0.4083	40.83
300	439.8	0.1205	54.7	128.2	0.50	50
600	444.4	0.0689	47.7	103.1	0.7141	71.41
900	462.1	0.0545	64.0	148.2	0.7739	77.39

Tableau. V.8. Paramètres électrochimiques de l'acier API 5LGr-B dans HCl 1.0 M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations de l'EBRS.

Le **tableau V. 8.** regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : La densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les coefficients de transfert cathodique et anodique (β_c et β_a) ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion (%) calculés à partir des valeurs de la densité de courant de corrosion :

Au vu des résultats présentés dans le **tableau V.8** nous pouvons remarquer que :

- ✓ La diminution de la densité du courant de corrosion qui atteint un minimum de 0.2410 mA/cm² à la concentration maximale de 900 ppm est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [28] donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 77.39 %.
- ✓ Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière avec l'ajout de l'EBRS, cela indique le mode d'action mixte de cet extrait sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [29].
- ✓ L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de l'EBRS, cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur [30].
- ✓ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques et ils sont en bonne concordance.

V.3.2.2. Spectroscopie d'Impédances électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'acier API 5L Gr-B immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait sont présentés dans la figure. Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier API 5L Gr-B).

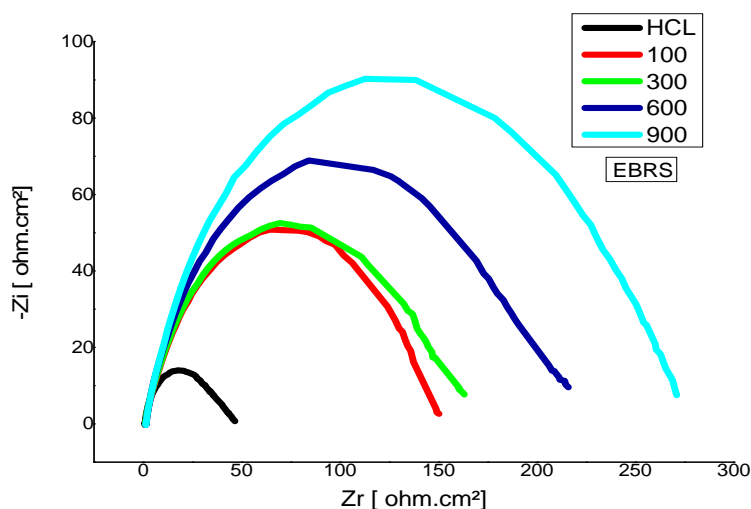


Figure. V. 9. Impédance électrochimique de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EBRS (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C

Ces diagrammes **Figure. V.9.** sont constitués d'une seule boucle capacitive avec une pente droite à haute fréquence, ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges et un processus diffusif (diffusion des espèces de la solution à la surface de l'acier). La forme de boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [31].

L'examen de la **Figure V. 9.** Montre l'analogie des boucles en présence et en absence de l'inhibiteur, ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de l'acier [40]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'EBRS, indiquant que le comportement de l'acier API 5L Gr-B vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait.

Conc (ppm)	R _{tc} (Ω. cm ²)	C _{dc} (μF/cm ²)	θ	EI%
0	43.63	163.3	-	-
100	147.0	96.98	0.7032	70.32
300	161.5	78.79	0.7298	72.98
600	210.7	67.67	0.7929	79.29
900	270.0	58.94	0.8384	83.84

Tableau. V.9. Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans 1M HCl à 20 °C.

V. 4. Conclusion partielle

Les résultats obtenus par les différentes techniques, mènent aux conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent que l'EBRS s'adsorbe bien à la surface de l'acier API 5L Gr-B, d'après l'étude de l'isotherme d'adsorption, cette adsorption est de type physisorption [9].
- ✓ Les résultats électrochimiques montrent que :
 - ✚ Les paramètres cinétiques obtenus sont modifiés en présence de l'EBRS.
 - ✚ Le comportement de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl est influencé par la concentration de l'EBRS car la densité de courant de corrosion diminue, par contre, la résistance de polarisation augmente, cela est confirmé par l'équation de Stern-Geary qui montre clairement que ces deux paramètres sont inversement proportionnelle :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a \beta_c) R_p} \dots\dots\dots(V.14)$$

- ✓ Il y a une bonne concordance des valeurs de taux de recouvrement obtenues à partir des trois méthodes (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique) comme le montre la figure suivante :

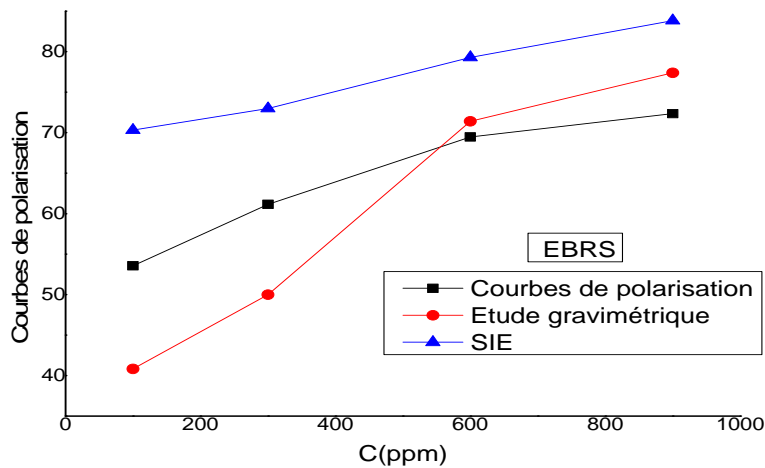


Figure V.10 Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'EBRS et à 20 °C

V.5. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait l'acétate d'éthyle la plante *Retama sphaerocarpa* (EARS)

V. 5. 1. Étude gravimétrique

De la même méthodologie décrite ci-dessus, cette fois ci les échantillons sont immergés dans la solution 1M HCl sans et avec l'addition des différentes concentrations de (EARS).

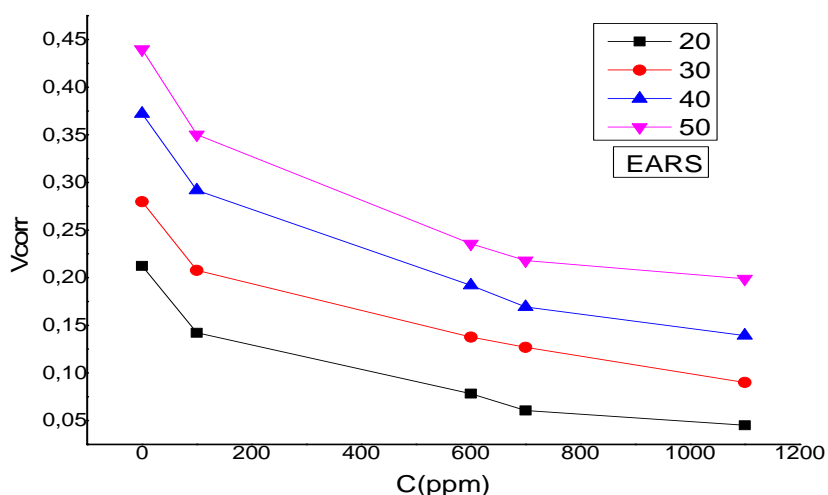


Figure. V.11. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration EARS dans la solution 1M HCl à différentes température.

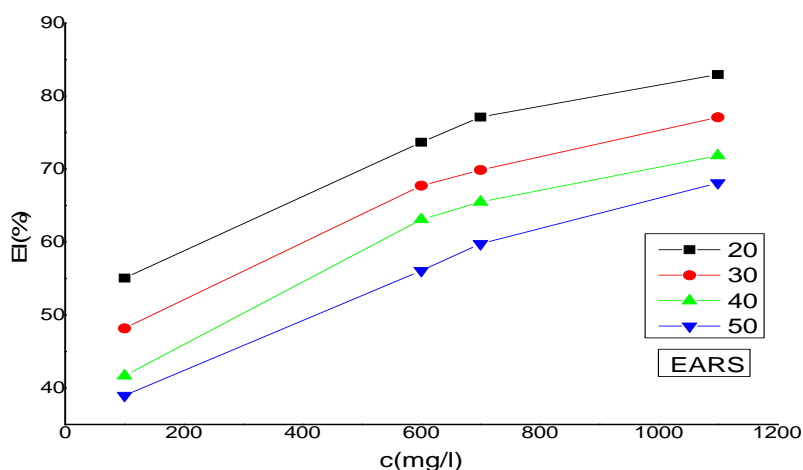


Figure.V.12. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EARS dans la solution 1M HCl à différentes températures.

Tableau. V. 10 . Influence de la concentration (EARS) sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C.

C (ppm)	Température											
	20 °C			30 °C			40 °C			50 °C		
	Vcorr (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI%	Vcorr (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI%	Vcorr (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI%	Vcorr (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI%
Blanc	0,2124	-	-	0,2798	-	-	0,3721	-	-	0,4397	-	-
100	0,1422	0.5507	55.07	0,2078	0.4818	48.18	0,2918	0.4168	41.68	0,3503	0.3897	38.97
600	0,0782	0.7368	73.68	0,1376	0.6973	67.73	0,192	0.6310	63.10	0,2356	0.5608	56.08
700	0,0605	0.7713	77.13	0,1269	0.6988	69.88	0,1693	0.6549	65.49	0,2179	0.5976	59.76
1100	0,045	0.8295	82.95	0,09	0.7709	77.09	0,1392	0.7183	71.83	0,1989	0.6810	68.10

D'après les résultats illustrés dans le **tableau V.10**. Et l'examen des figures (11, 12) on constate que :

- ✓ L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier API 5LGr-B en milieu HCl 1 M.
- ✓ L'augmentation de la concentration de l'EARS conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est probablement due à l'adsorption des composés phytochimiques de cet extrait sur la surface métallique [1].
- ✓ L'augmentation de la concentration de l'EARS s'accompagne avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d'inhibition de l'ordre de 82.95

% à 1100 ppm de l'EARS. Cette valeur correspond à la concentration critique de l'EARS dans la solution 1 M d'HCl.

- ✓ Dans la gamme de température étudiée, on constate que l'augmentation de cette dernière provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution du taux de recouvrement et alors la diminution de l'efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l'interaction métal-inhibiteur [2].

V. 5. 1. 1. Modèles d'isothermes d'adsorption d (EARS)

Après le tracé des différentes isothermes : Langmuir Temkin Frumkin Freundlich a différentes températures, nous avons obtenu les coefficients de régression présentés dans le **tableau. V.11**.

Modèle d'isothermes	Coefficient de corrélation			
	20	30	40	50
Langmuir	0,99394	0,99157	0,99368	0,97788
Temkin	0,93871	0,91606	0,90578	0,95399
Frumkin	0,99039	0,89576	0,96861	0,98096
Freundlich	-0,95399	-1.2548	-0.6654	-2.5313

Tableau. V.11. Coefficient de corrélation

Le R^2 pour l'isotherme de Langmuir est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'EARS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B obéit au modèle de Langmuir dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.

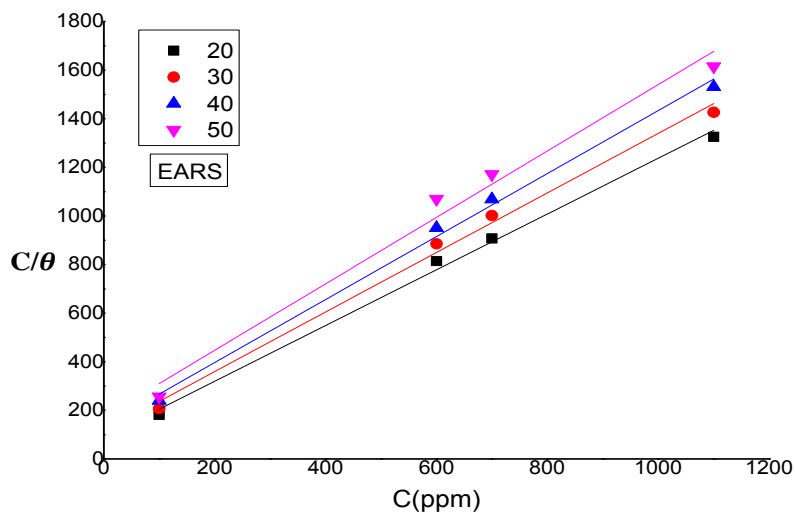


Figure. V.13 Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour (EARS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B en considérant (C/θ) en fonction de la concentration.

V.5.1.2. Mécanisme d'adsorption de (EARS)

Le **tableau V.12** présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EARS sur la surface de l'acier API 5L Gr-B à différentes températures, où la constante d'adsorption (K_{ads}) est tirée directement à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est calculée d'après l'équation (V.8) sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption [7-8].

Températures (°C)	R ²	K _{ads}	ΔG _{ads} ^o
20	0,99394	0.0111	-22.69
30	0,99157	0.0087	-22.85
40	0,99368	0.0073	-23.15
50	0,97788	0.0057	-23.22

Tableau. V.12. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de (EARS) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B à différentes température.

D'après la littérature les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique et les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de - 40 kJ.mol⁻¹ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption)[9], les valeurs de ΔG°_{ads} , calculées lors de cette étude, sont voisines de -20 kJ mol⁻¹, ce qui confirme que l'EARS est physisorbé sur la surface métallique.

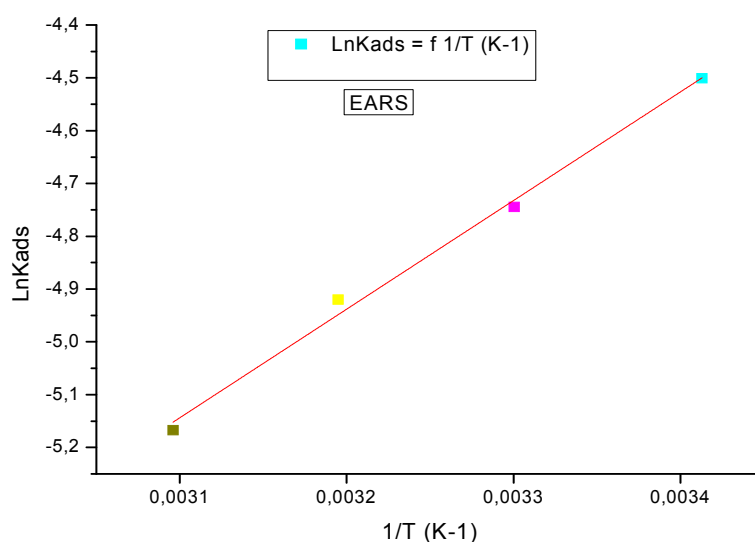


Figure. V.14. Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température de l'EARS.

Températures (°C)	ΔG_{ads}°	ΔH_{ads}°	ΔS_{ads}°
20	-22.69	-17.10	19.07
30	-22.85		18.97
40	-23.15		19.32
50	-23.22		18.94

Tableau. V.13. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de (**EARS**) sur la surface de l'acier API 5L Gr-B dans la solution de 1M HCl.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué à la chimisorption, par contre le processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [10].

L'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° déduite l'équation de **Van't Hoff** est égale à $-17.10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ prouvant que l'EARS est physisorbé sur la surface métallique avec un processus exothermique.

Les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° en présence de l'EARS sont négatives, impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [42].

V. 5. 1. 3. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5L Gr-B dans la solution 1M HCl

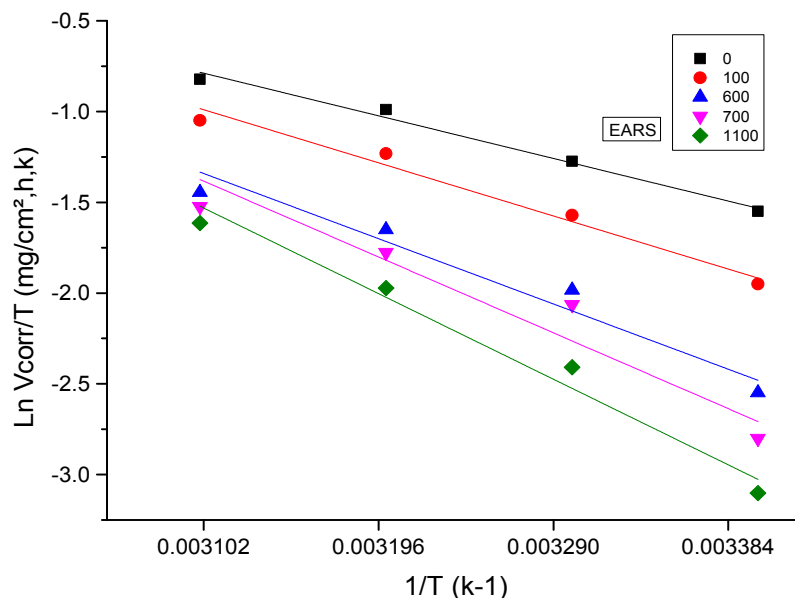


Figure. V.15. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température de l'EARS.

D'après les résultats listés dans le **tableau V.14**, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 1100 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [13-14], ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment. La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a) ou en absence de l'extrait (E_a^{inh}) permet de prévoir la dépendance de l'efficacité inhibitrice de cet extrait avec la température [15,16,17].

Dans notre cas, $E_a^{inh} = 41.36 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ est supérieur à $E_a = 19.78 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ et le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [13].

Paramètres d'activation			
C(ppm)	$\Delta E^{\circ a}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ a}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^{\circ a}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	19.78	76.2	-197.324
100	24.45	92.3	-197.279
600	29.30	111.0	-197.231
700	35.07	127.1	-197.183
1100	41.36	147.7	-197.122

Tableau. V. 14. Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EARS.

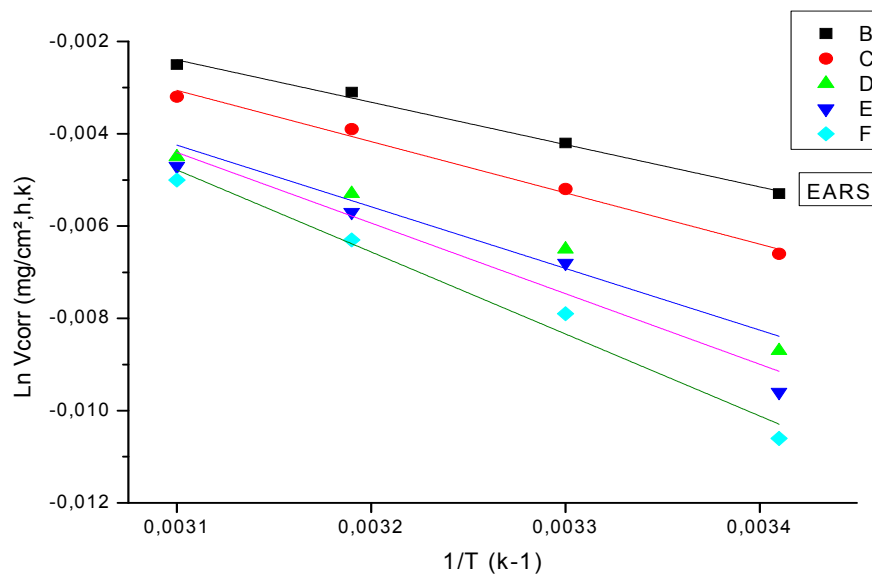


Figure. V.16 Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'EARS.

La **figure V. 16** présente le tracé de $V_{\text{corr}}/T = f(1/T)$ qui est une ligne droite d'une pente de $(-\Delta H^{\circ}_a / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln \frac{R}{NAh} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{R})$ dont on peut tirer directement les valeurs ΔH°_a et ΔS°_a . Les valeurs des enthalpies ΔH°_a et des entropies ΔS°_a sont données dans le **tableau V. 14**. Les signes positifs des enthalpies (ΔH°_a) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier API 5L Gr-B. Les valeurs de ΔS°_a sont positives et augmentent en présence de l'EARS, ce comportement peut être expliquer par le remplacement des molécules d'eau adsorbé par celle de l'extrait (molécules phytochimiques) pendant sont adsorption sur la surface de l'acier [22] provoquant une augmentation du désordre des molécules de l'EARS qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèce adsorbé la même observation a été utilisée pour s'argumenter dans plusieurs étude reporter par plusieurs auteurs [23-24] l'évolution de ces énergies sont présentée par la **figure V.17**.

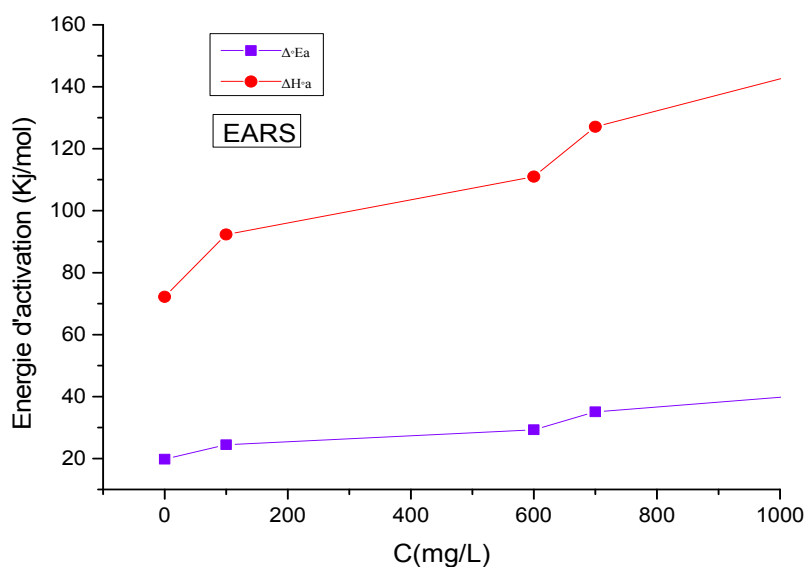


Figure V.17. Variation de ΔE°_a et ΔH°_a en fonction de la concentration de l'EARS.

V.6. Étude électrochimique

On reconduit les mêmes essais électrochimiques, avec la même condition opératoires en utilisant le (EARS) à des concentrations variées entre 100 et 1100 ppm.

V.6.1. Courbes de polarisation

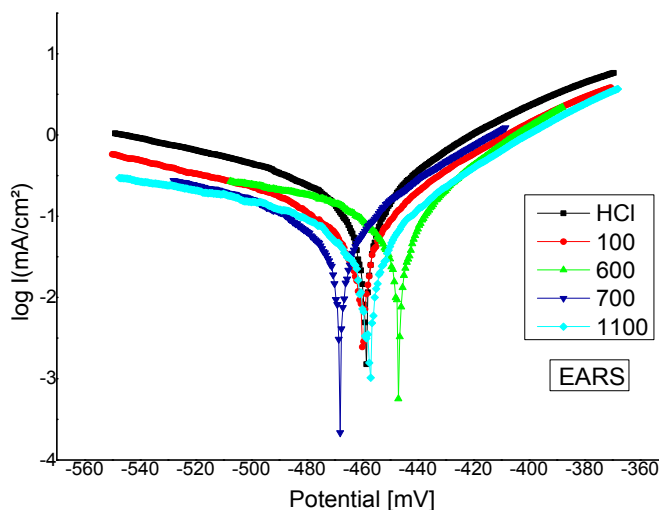


Figure. V.18. Courbes de polarisation de l’acier API 5L Gr-B dans HCl 1.0 M, à différente concentration de l’EARS à 20 C°.

Conc. (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	βa (mV/dec)	$-\beta c$ (mV/dec)	θ	EI%
0	458.8	0.2410	60.4	140.0	-	-
100	459.8	0.0967	51.0	115.3	0.5988	59.88
600	446.6	0.0925	40.4	111.9	0.6162	61.62
700	467.8	0.0801	49.7	113.5	0.6676	66.76
1100	458.0	0.0602	46.8	122.9	0.7502	75.02

Tableau. V.15. Paramètres électrochimiques de l’acier API 5L Gr-B dans HCl 1.0 M sans et avec addition de l’inhibiteur à différentes concentrations.

D'après les résultats obtenus dans le **Tableau. V.15**, nous pouvons conclure que :

Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de l'EARS sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout de concentrations de l'EARS.

L'action de l'EARS se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion. Ce constat montre que l'addition de l'EARS réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène [25].

L'ajout de l'extrait dans la solution ne modifie pas l'allure des branches anodique et cathodique, et ne provoque pas une augmentation du potentiel de corrosion (E_{corr}) supérieure à une valeur de 85 mV. Ce constat confirme le caractère mixte de cet extrait [26-27].

Cette technique reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion).

L'utilisation de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique devient alors indispensable.

I.6.2. Spectroscopie d'Impédances électrochimique

Ces diagrammes **Figure. V.19** sont constitués d'une seule boucle capacitive avec une pente droite à haute fréquence, ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges et un processus diffusif (diffusion des espèces de la solution à la surface de l'acier). La forme de boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [31].

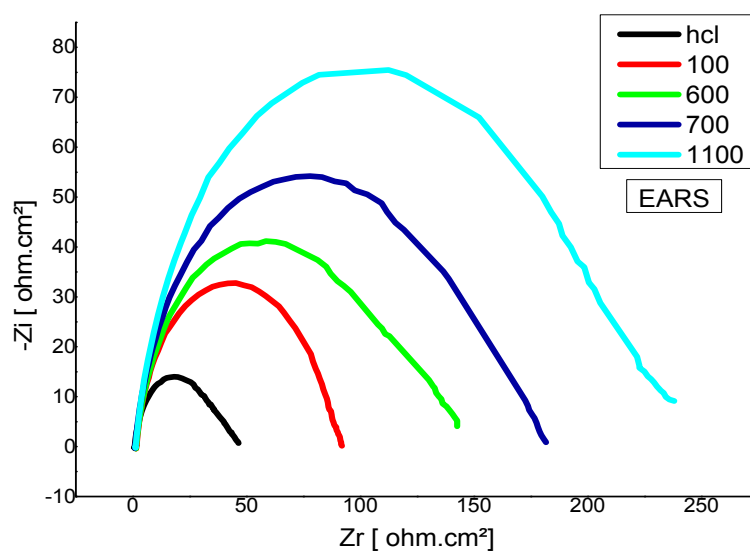


Figure .V.19. Impédance électrochimique de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EARS (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C

L'examen de la **figure V. 19.** montre l'analogie des boucles en présence et en absence de l'inhibiteur, ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de l'acier [40]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'EARS, indiquant que le comportement de l'acier API 5L Gr-B vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait.

Conc (ppm)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ	EI%
0	43.63	163.3	-	-
100	96.75	131.5	0.5490	54.90
600	137.3	82.51	0.6822	68.22
700	175.7	72.45	0.7517	75.17
1100	229.9	55.35	0.8102	81.02

Tableau.V.16. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans HCl 1.0M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait.

V. 7. Conclusion partielle

Les résultats obtenus par les différentes techniques, mènent aux conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent que l'EARS s'adsorbe bien à la surface de l'acier API 5L Gr-B, d'après l'étude de l'isotherme d'adsorption, cette adsorption est de type physisorption [9].
- ✓ Les résultats électrochimiques montrent que :
 - ✚ Les paramètres cinétiques obtenus sont modifiés en présence de l'EARS.
 - ✚ Le comportement de l'acier API 5L Gr-B dans la solution à 1M HCl est influencé par la concentration de l'EARS car la densité de courant de corrosion diminue, par contre, la résistance de polarisation augmente, cela est confirmé par l'équation de Stern-Geary qui montre clairement que ces deux paramètres sont inversement proportionnelle :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a \beta_c) R_p} \dots\dots\dots(V.14)$$

- ✓ Il y a une bonne concordance des valeurs de taux de recouvrement obtenues à partir des trois méthodes (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique) comme le montre la figure suivante :

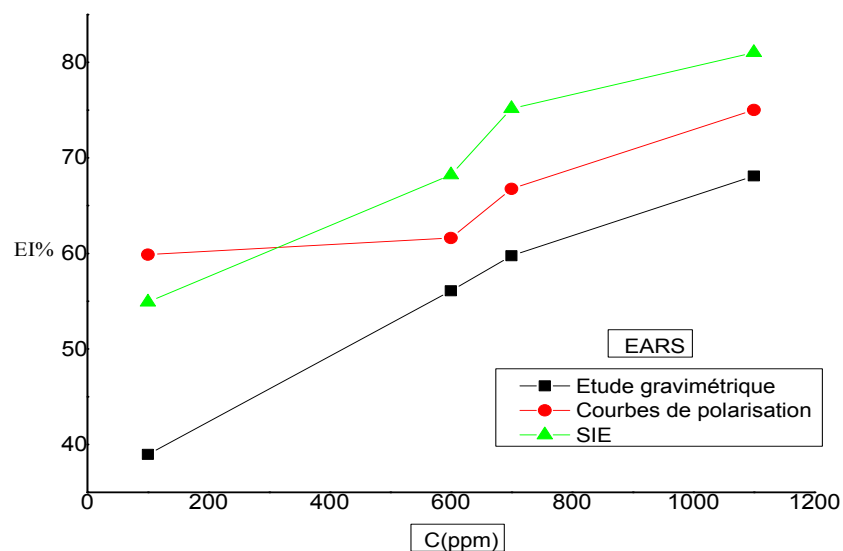


Figure V.20 Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'EARS et à 20 °C

V. 8. Etude comparative

Après l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits butanolique, acétate d'éthyle de la plante *Retama sphaerocarpa*, testés séparément pour inhiber la corrosion de l'acier sujet de notre étude, nous avons bien remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de ces extraits et aboutie à des valeurs maximales pour des concentrations différentes de chaque extrait. Néanmoins, pour la même concentration, extrait butanolique EBRS a un pouvoir protecteur plus marqué que EARS et il présente une efficacité plus importante que ce dernier.

V. 9. Réduction du fer par la méthode de frap (ferric reducing antioxidant power) :

Cette méthode est basée sur la réaction de réduction du Fe^{3+} présent dans le complexe ferrocyanure de potassium en Fe^{2+} , la réaction est révélée par le virement de la couleur jaune du fer ferrique (Fe^{3+}) en couleur bleu verte du fer ferreux (Fe^{2+}), l'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie UV-Vis une longueur d'onde de 700 nm.

Le protocole expérimental utilisé est celui de YILDIRIM, MAVI, et KARA où : 0,5 mL de l'échantillon à différentes concentrations, est mélangé avec 1,25 mL d'une solution tampon de phosphate à 0.2 M (pH = 6,6) et de 1,25 mL d'une solution de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à 1%. Le tout est incubé à 50° C pendant 20 min, puis refroidi à température ambiante. 2,5 mL d'acide trichloracétique à 10 % sont ajoutés pour stopper la réaction, et les tubes sont centrifugés à 3000 pendant 10 min. 1,25 mL du surnageant sont ajoutés à 1,25 mL d'eau distillée et 250 μ L d'une solution de chlorure de fer $[FeCl_3(H_2O)_6]$ à 0,1 %.

La lecture des absorbances se fait à 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV contre un blanc préalablement préparé de la même manière sauf qu'on remplace l'extrait de plante par de l'eau distillée.

D'après les résultats obtenus, des deux extraits présentent une diminution proportionnelle de la réduction du fer par rapport aux concentrations utilisées. L'EBRS été le plus actif suivi par l'EQRS. Ont montrés un pouvoir réducteur de fer meilleur que celui de L'EBRS.

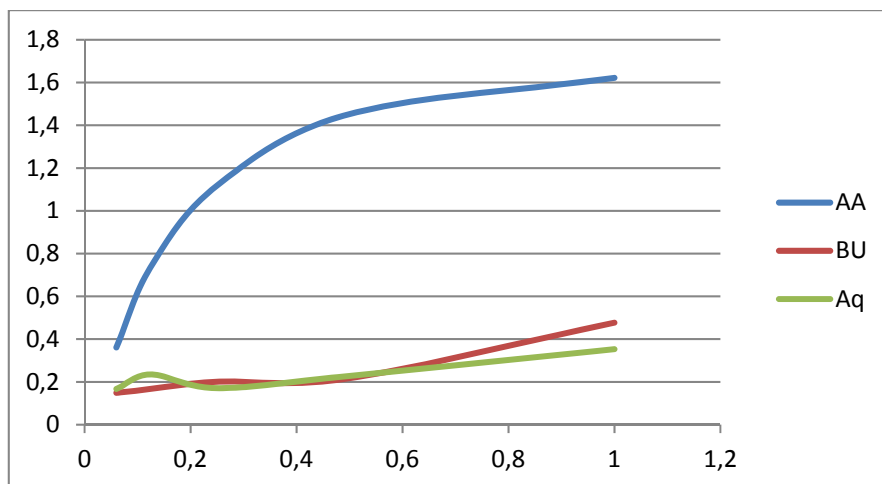


Figure V.21 : courbe illustre l'effet antioxydant des extraits



Figure V. 22 Teste antioxydant de l'EBRS.



Figure V.23 Teste antioxydant de l'EARS.

Références

- [1] P.B. Raja, A. Kaleem Qureshi , A. Abdul Rahim , H. Osman , K. Awang , *corros sci* , 69, (2013), 292–301.
- [2] M. Lebrini , F. Robert , P.A. Blandinières, C. Roos, *corr. sci*, 53, (2011), 692.
- [3] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J chem*, (2011).
- [4] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, *mater. chem. Phys* ,141, (2013), 240.
- [5] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, *Alex. Eng. J*, 52, (2013), 129.
- [6] L. Li, X. Zhang, J. Lei , *corros sci* , 63, 7, (2012), 82-90.
- [7] A. El Bribri,A, M. Tabyaouia,B, B. Tabyaouia, H. El Attaric, F. Bentiss , *mater chem. phys*.141 (2013) 240-247.
- [8] A.S. Yaro,Khadom AA, Wael RK, *alex eng j*, 52, (2013), 129-135.
- [9] A,El-Gendy Hamdy Nsh Thermodynamic, *egypt j petrol*, 22,(2013)17-25.
- [10] AK. Singh , Quraishi MA, *corros sci*, doi 2010;52:152–60.
- [11] M.A. Hegazy, S.M. Rashwan, M.M. Kamel, M.S. El Kotb, Synthesis, surface properties and inhibition behavior of novel cationic gemini surfactant for corrosion of carbon steel tubes in acidic solution, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 126–134.
- [12] A.Hamdy,Nsh El-Gendy, *Egypt.J.Petr*,(2013), 22-17.
- [13] A. K. Singh, S. Mohapatra, And B. Pani, *j ind eng chem*, 33 (2016), 288-297.
- [14] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani , *mater. chem. phys*, 131 (2012), 621-633.
- [15] A. Singh, V. K. Singh, And M. A. Quraishi, *int. j. corros.* doi/10.1155/2010/275983.
- [16] O. Rodovici, *ann. univ. ferrara (italie)*, 178, (1965).
- [17] P. Bommersbach,, *thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de lyon*, (2005).
- [18] L. N. Putilova, S. A. Balezin, And V. P. Barranik, “Metallic corrosion inhibitors,” *newyork : pergamon press*,196, (1960).
- [19] S. Papavinasam, “*J. sci eng corros*, NACE international, Houston, 62-1, (2006).
- [20] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61, (2007), 3287.
- [21] M. Behpour M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani , *Mater Chem Phys*, 131 (2012), 621– 633.
- [22] Sh. Pournazari Sh. Pournazari, M.H. Moayed, M. Rahimizadeh, *Corros Sci*, 71,

(2013) 20–31.

[23] M.A. Quraishi, MA Quraishi, HK Sharma, *Mater Chem Phys*, 122 (2010) 114–122.

[24] M.A. Quraishib,, A. Singh, V. Kumar Singh, D. Kumar Yadav, A. Kumar Singh, *Mat Chem Phys*, 122, (2010), 114–122.

[25] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Arab J Chem*. (2013),235-238.

[26] M. H. Hussin, And M. J. Kassim, *mater. chem. phys*, 125(2011), 461–468.

[27] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P.Millet , *corros.sci.*,. 69,(2013., 389-395.

[28] K.P.V. Kumar, M. S. N. Pillai, And G. R. Thusnavis, *j. mater. sci. technol*, 7(12), (2011), 1143-1149.

[29] M Bobina, A Kellenberger, JP Millet, C Muntean, *Corros Sci*, 69 (2013), 389–395.

[30] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.*,(2006), 253, 919-925.

[31] F. Bentiss, M Traisnel, M Lagrenee , *Corros sci*, 42 (2000) 127-146.

[32] M. Ehteshamzadeh,A. H.Jafari, Esmeel Naderia, M.G.Hosseini ,*mater chem phys*, 113(2009) 936-993.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B par les extraits de la plante *Retama sphaerocarpa* dans l'acide chlorhydrique une fois molaire. Il apporte une modeste contribution d'une part, par l'apport scientifiques (efficacité et mécanisme de l'inhibition) et d'autre part, pour la protection de l'environnement.

L'évaluation des propriétés inhibitrices du sujet de notre étude a été effectuée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats trouvés montrent ;

- L'efficacité inhibitrice a augmenté avec la concentration de l'extrait jusqu'à 900 ppm (concentration critique) pour l'extrait butanolique (EBRS) et 1100 ppm pour l'extrait d'acétate d'éthyle (EARS).
- La diminution de la vitesse de corrosion résultent de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées de l'extrait.
- L'extrait de la plante joue le rôle d'un inhibiteur mixte dont le pouvoir d'inhibition augmente en fonction de la concentration.
- L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit un modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La valeur calculée de l'énergie libre met en évidence la nature physique de l'adsorption.
- Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent augmentation de la résistance de polarisation (qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion) lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Preuve de la formation d'une couche protectrice.
- L'effet inhibiteur des deux extraits sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide a été quantifié par des mesures de perte en poids et à l'aide des courbes de polarisation potentiodynamique.
- L'action de ces deux extraits est basée sur un mécanisme simple d'adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les densités de courants de corrosion.
- En comparant avec le CHIMEC, notre extrait apparaît mieux vu sa naturalité et son comportement vis-à-vis de l'environnement (non toxique, biodégradable ... etc).

Ce modeste travail n'est qu'une brèche ouverte dans le sens de répondre au besoin industriel et économique afin d'apporter des solutions aux problèmes de corrosion et de protéger notre planète contre les produits chimiques nuisibles. Pour faire suite à ce travail, nous envisagerons un suivi de l'acier au carbone de type API 5L Gr-B (très utilisé dans l'industrie) dans une solution de différentes concentrations d'acide en tenant compte de :

- ✓ L'influence de la température ;
- ✓ Les différents types d'inhibiteurs (à base de plante) ;

Ceci permettra de vérifier avec exactitude la vitesse de corrosion et de valider l'approche permettant de sélectionner cette nuance d'acier dans les milieux plus au moins sévères.

Les résultats de la révélation phytochimique pour les extraits butanolique et aqueuse ont montré que :

Pour l'activité antioxydant, nous avons marqué des valeurs proches de l'acide ascorbique, ces résultats ont confirmé qu'il y a un effet antioxydant qui valorise la capacité de la plante contre les radicaux libres qui provoquent des maladies. Par contre il n'y a aucun effet pour l'activité antibactérienne.