

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la matière



**MEMOIRE DE MASTER**  
**Domaine :** Science de la matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Chimie produits naturels

**Thème :**

**Etude des propriétés de la phase acétate d'éthyle d'une plante de la flore algérienne et l'effet inhibiteur sur la corrosion de**

**Présenté par:**

**BOUTERAA Rayane**

**Devant le jury :**

**GRAIDIA Amel**

**M.A.B Université de Tébessa**

**Présidente**

**TEBOUB Omar**

**M.A.A Université de Tébessa**

**Examineur**

**EL HASSASNA Souhir**

**M.A.A Université de Tébessa**

**Rapporteur**

**Date de soutenance 26/05/2018**

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département : Sciences de la matière



**MEMOIRE DE MASTER**  
**Domaine** : Science de la matière  
**Filière** : Chimie  
**Option** : Chimie produits naturels

**Thème :**

**Etude des propriétés de la phase acétate d'éthyle d'une plante  
de la flore algérienne et l'effet inhibiteur sur la corrosion de**

**Présenté par:**

**BOUTERAA Rayane**

**Devant le jury :**

**GRAIDIA Amel**

**M.A.B Université de Tébessa**

**Présidente**

**TEBOUB Omar**

**M.A.A Université de Tébessa**

**Examineur**

**EL HASSASNA Souhir**

**M.A.A Université de Tébessa**

**Rapporteur**

**Date de soutenance 26/05/2018**

## Résumé

Ce travail a pour but de tester l'extrait de l'acétate d'éthyle de la plante *inula viscosa* comme inhibiteur de corrosion pour les aciers au carbone API 5L G B dans une solution acide (HCl 1M) en utilisant les techniques suivantes : La perte de poids, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique. -L'étude a montré que l'augmentation de la concentration de l'extrait de l'acétate d'éthyle à basse température conduit à une augmentation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, où il est atteint l'efficacité à 84.15% dans la concentration 600 ppm. Les courbes de polarisation ont également montré que l'extrait présente un comportement d'un inhibiteur de type mixte, Comme il nous a montré la représentation de Nyquist que l'augmentation de concentration mener à une augmentation de résistance de transfert de charge et diminution de capacité intensive. L'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est trouvée spontanée et suit à l'isotherme de Langmuir, est l'adsorption de ce type est une adsorption physique.

## **Abstract**

The work presented has made it possible to highlight the importance of a plant of the Algerian flora, This work aims at testing the extract of the ethyl acetate of the plant *Inula viscosa* like corrosion inhibitor for the steels to the carbon API 5L GB in acid solution (1M HCl) using the following techniques: Weight loss, potentiodynamiques polarization and electrochemical impedance spectroscopy, The study showed that increasing the concentration of the extract of Low temperature ethyl acétate leads to an increase in the effectiveness of corrosion inhibition of carbon steel, where it reaches efficiency at 84.15% in the 600 ppm concentration.

The polarization curves also showed that the extract exhibits a behavior of a mixed-type inhibitor, as it showed us the Nyquist representation that the increase in concentration lead to an increase in resistance of charge transfer and decrease of intensive capacity.

The adsorption of this extract on the surface of the steel is found spontaneous and follows the isotherm of Langmuir, is the adsorption of this type is a physical adsorption.

**Keywords:** *inula viscosa*, Inhibition of corrosion, plant extract, adsorption, carbon steel

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى اختبار مستخلص خلاص الإيثيل من النبات *Inula viscosa* مثل مانع التآكل للصلب إلى الكربون API 5L GB في المحلول الحمضي (HCl 1M) باستخدام التقنيات التالية: إنقاص الوزن ، الاستقطاب الميكانيكي الفعال والتحليل الكهروكيميائي للمقاومة الكهروكيميائية. أظهرت الدراسة أن زيادة تركيز مستخلص أسيتات إيثيل درجة الحرارة المنخفضة يؤدي إلى زيادة فعالية تثبيط الصلب الكربوني ، حيث يصل إلى الكفاءة عند 84.15 ٪ في تركيز 600 جزء في المليون.

أظهرت منحنيات الاستقطاب أيضاً أن المستخلص يعرض سلوك مثبط من النوع المختلط ، حيث أظهر لنا تمثيل نيكويست أن الزيادة في التركيز تؤدي إلى زيادة في مقاومة نقل الشحنة وانخفاض سعة المكثف.

تم العثور على الامتزاز من هذا المستخرج على سطح الفولاذ بشكل تلقائي وفق نموذج langmuir ، هو امتزاز فيزيائي.

**الكلمات المفتاحية :** الامتزاز، مستخلص النبتة، تثبيط التآكل , *inula viscosa*

## **Dédicace**

**Je dédie ce travail**

**A mes parents**

**A mon frère et mes sœurs**

**A toute ma famille, proche ou éloignée”M”**

**A tous mes amis**

## Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université **Larbi Tébessi de Tébessa**

Tout d'abord, je tiens à remercier dieu miséricordieux qui m'a donné de patience et de courage pour mener à terminer ce travail

Je tiens particulièrement à remercier monsieur le **Dr. HARKATI IBRAHIM** et **Madame EL HASSASNA SOUHIR** pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe d'encadrement et recherche à lui exprimer par la même occasion ma plus vive reconnaissance pour les nombreux conseils et encouragements qu'ils ont toujours consacré à mes travaux. Ainsi que pour leur côté humain et professionnel.

Je remercie vivement madame **GRAIDIA AMEL** pour l'honneur qu'elle m'a fait en présidant ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Le **TABOUB OMAR** qui a accepté d'être examinateur de cette mémoire.

Je remercie aussi **Mme HNINI Karima** et **Mme BOUDHIBA Sameh** pour leurs sutients moral et leurs sourires réconfortant et leurs aides.

J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce travail, que ce soit de près ou de loin.

## Table de matière

### Introduction générale

---

## CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

---

<b>I.1. Introduction .....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.1. définition de la corrosion.....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.2.type de corrosion .....</b>	<b>2</b>
<b>I.1.3. Les formes de la corrosion .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.4. Réaction de corrosion .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.5. Facteur responsables de la corrosion .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.6.Effet des divers paramètres sur la corrosion .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.Introduction... ..</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1. Définition d'un inhibiteur.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1.Propriétés d'un inhibiteur .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.3.les classes d'inhibiteurs .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.4.Inhibiteur d'origine naturelle .....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.5. Le genre <i>inula</i> .....</b>	<b>9</b>
<b>Références .....</b>	<b>11</b>

---

## CHAPITRE.II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

### II. Rappel botanique de la plante *inula viscosa*

<b>III.Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>II.1. 2. Présentation de la plante <i>inula viscosa</i>.....</b>	<b>14</b>
<b>II.1.3. Description de la plante .....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.4. Usage traditionnelle <i>d'inula viscosa</i> .....</b>	<b>16</b>

<b>II.2. Introduction.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.1. Préparation du matériel végétal .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.2.Extrait de la plante <i>inula viscosa</i> .....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.3. Matériau .....</b>	<b>20</b>
<b>II.3. Méthode gravimétrique .....</b>	<b>20</b>
<b>II. 4. L'étude électrochimique.....</b>	<b>21</b>
<b>II. 4. 1. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques .....</b>	<b>21</b>
<b>II. 4. 2. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert .....</b>	<b>22</b>
<b>II. 4. 3. Courbes de polarisation.....</b>	<b>24</b>
<b>II. 4. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>27</b>
<b>Références .....</b>	<b>29</b>

---

## CHAPITRE.III : RESULTATS ET DISCUSIONS

---

<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>33</b>
<b>IV.2.Caractérisation del'actioninhibitricedel'EAIV.....</b>	<b>33</b>
<b>III.2.1. Méthode gravimétrique.....</b>	<b>33</b>
<b>III.2.1.1.Mécanisme d'adsorption de l'EAIV.....</b>	<b>38</b>
<b>III.2.1.2.Paramètres thermodynamiques relatifs .....</b>	<b>41</b>
<b>III.2.2.Techniques électrochimiques.....</b>	<b>47</b>
<b>III.2.2.1. Le Potentiel de corrosion .....</b>	<b>47</b>
<b>III. 2. 2. 2. Les courbes de polarisations.....</b>	<b>48</b>

<b>III. 2. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S).....</b>	<b>51</b>
<b>III.2.2.4. Effet de la température .....</b>	<b>54</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>58</b>
<b>Références .....</b>	<b>59</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
<b>Tableau I.1.</b>	déférents facteurs responsables de la corrosion	5
<b>TableauII.1</b>	Taxonomie de la plante <i>inula viscosa</i>	15
<b>Tableau II.2.</b>	les applications de la plante <i>inula viscosa</i> sur différents maladies	17
Tableau. II.3.	Composition chimique de l'acier API 5 L G. B	20
<b>Tableau.III.1</b>	. : Influence de la concentration d'EAIV sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C	34
<b>Tableau. III. 2.</b>	Coefficient de corrélation	37
<b>Tableau- III. 3.</b>	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B à différentes températures	39
<b>Tableau. III. 4:</b>	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption d'EAIV sur la surface de l'acier A 516 GR-70 dans la solution de 1 M HCl	41
<b>Le tableau III. 5.</b>	présentes toutes les paramètres d'activations relatifs à la dissolution de l'acier dans la solution.	44
<b>Tableau-III.6.</b>	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier API 5 L G. B, dans 1M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de EAIV à la température 20°C.	50
<b>Tableau-III.7:</b>	Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier A P I G B dans 1M HCl à 20 °C.	53
<b>Tableau.III.8</b>	.Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité	54

	inhibitrice de l'acier API5 L G B dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 600 ppm d'EAIV.	
<b>Tableau III.9.</b>	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans la solution 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout 600 mg.L-1 d'EAIV.	55

## Liste des figures

Figure N°	Titre	page
<b>Figure II.1.</b>	. la plante <i>inula viscosa</i> avant et après floraison	16
<b>Figure II.2.</b>	Schéma présente les étapes de préparations des extraits de la plante <i>inula viscosa</i>	19
<b>Figure II. 3.</b>	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	22
<b>Figure II.4</b>	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	23
<b>Figure II. 5.</b>	Photographie de l'électrode de travail	25
Figure II.6.	détermination du courant de corrosion par la méthode des droites	26
Figure II.7.	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	28
<b>FigureIII.1.</b>	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de EAIV dans la solution 1 M HCl différentes températures	36
<b>Figure.III.2.</b>	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration EAIV dans la solution HCl 1 M différentes température	36
<b>figure .III.3.</b>	Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B en considérant la variation du taux de recouvrement ( $\frac{C}{\theta}$ ) en fonction de (C) tracé pour des différentes températures	38
<b>Figure- III.4.</b>	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température	40
Figure III.5	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température	41
Figure III.6	Tracé d'Arrhenius de $\ln \left( \ln \frac{v_{corr}}{T} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ en absence et en présence de l'EAIV	45
Figure.III.7	Variation de $\Delta E_a^\circ$ et $\Delta H_a^\circ$ en fonction de la concentration de l'EAIV	46
<b>FigureIII. 9</b>	Courbes de polarisation de l'acier dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l'EAIV a 20°C	48
<b>Figure.III.10</b>	Impédance électrochimique de l'acier AP I 5 L G B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EAIV (Représentation	52

	dans le plan de Nyquist) à 20 °C	
<b>Figure.III.11.</b>	Courbes de polarisation obtenues pour différentes température dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de 600 mg.L <sup>-1</sup> de l'EAIIV.	55-54
Figure-III.12	. Courbes de E.I.S obtenues pour différentes température (20, 30 et 40) C° dans la de l'EAIIV. -1M HCl sans et avec l'ajout de 600 mg.L <sup>-1</sup> de l'EAIIV	56

## Liste des Symboles

<b>H</b>	<b>Atome d'hydrogène</b>
<b>C</b>	Atome de carbone
<b>OH</b>	Hydroxyle
<b>mg</b>	Milligramme
<b>M</b>	Molaire
<b>ppm</b>	Parti par million
<b>C<sub>x</sub></b>	Concentration d'une solution
<b>T</b>	Température
<b>K</b>	kalvin
$\Delta_m$	Perte en masse
<b>S</b>	La surface des échantillons
<b>h</b>	Le temps d'immersion
<b>V<sub>corr</sub></b>	La vitesse de corrosion
$\theta$	Taux d'inhibition
$^{\circ}\text{C}$	Degré du Celsius
$R_p^{inh}$	La résistance de polarisation en présence de l'extrait
$R_p^{\circ}$	La résistance de polarisation
<b>R<sub>tc</sub></b>	Résistance de transfert de charge
<b>Z</b>	rapport entre le potentiel et le courant
$\Delta E, E_{corr}$	potentiel de corrosion
<b>Hz</b>	Hertz
<b>EI</b>	L'efficacité inhibitrice
<b>EAIV</b>	Extrait acétate d'éthyle d' <i>Inula viscosa</i>
<b>API 5L Gr B</b>	Acier au carbone
<b>Cdc</b>	Capacité de la double couche
$\beta_a$	Coefficients de TAFEL anodique
$\beta_c$	Coefficients de TAFEL cathodique
<b>i<sub>corr</sub></b>	Densité du courant de corrosion
$\Delta G_{ads}^{\circ}$	Energie d'adsorption libre
<b>K<sub>ads</sub></b>	La constante d'équilibre du processus d'adsorption
$\Delta H_{ads}^{\circ}$	L'enthalpie standard d'adsorption
$\Delta S_{ads}^{\circ}$	L'enthalpie standard d'adsorption
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique
<b>1M</b>	Une fois molaire

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction générale

Les aciers au carbone ont été employés dans tous les domaines : le bâtiment et construction, les boîtes de conserves alimentaires, les composants électroniques, industrie pétrolière ...etc. Ils sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi que leur faible coût. Mais les problèmes rencontrés au niveau des aciers appelés « la corrosion » dont l'acier quitte son état métallique par cette action produisent des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine.

L'application de moyens de protection apporte des solutions pour éviter ce phénomène, du moins le retarder par : la protection par traitements de surfaces, la protection cathodique et anodique, ou bien par une intervention à partir du milieu par l'utilisation des inhibiteurs.

Le mode d'action d'un inhibiteur de corrosion consiste à filmer la surface du métal, ceux qui sont organiques et contenant des hétéroatomes : S, N, O à montrer une grande efficacité contre la corrosion. Néanmoins, leur utilisation illimitée en raison de leurs toxicités, le coût de synthèse élevé et leurs non-biodégradabilités.

L'objectif visé dans ce travail est de trouver un nouveau composé dérivé d'une flore algérienne telle que *inula viscosa* et la mise au point des propriétés d'inhibiteur de corrosion par voie électrochimique ou pour résoudre le problème d'efficacité durable, la disponibilité et le coût élevé manquants. Le manuscrit est subdivisé en trois chapitres, une introduction et une conclusion générale.

- Le premier chapitre consiste en une étude générale de corrosion et l'inhibiteur.
- Le 2<sup>ème</sup> chapitre présente une étude botanique de la plante *inula viscosa* et les techniques utilisées dans notre travail.
- Le 3<sup>ème</sup> chapitre présente les résultats et les discussions des méthodes utilisées.

# Chapitre I

## **I.1-Introduction :**

La corrosion est le résultat de l'action qu'exerce un réactif (liquide-gazeux) sur un métal ou un alliage et ainsi à subir une détérioration de leur propriétés, elle pose un problème immense parce que elle dépend aux problèmes d'exploitation et de maintenance des équipements, pratiquement la corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur donc c'est un phénomène rarement à éviter [1] Elle présente une grande importance étant donné les conséquences qu'elle a dans les domaines très variée de l'activité humaine par exemple dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne pas liée seulement dans le cout économique mais aussi dans les dégâts que peut provoquer[1]

### **I.1.1.Définition de la corrosion :**

#### **a. Selon ISO8044 :**

La corrosion est le phénomène d'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 [2]

#### **b. selon NACE :**

La corrosion selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) est la détérioration d'un métal ,qui résulte d'une réaction avec l'environnement quel que soit sa nature par exemple avec l'eau (environnement liquide) ou avec oxygène de l'air (environnement gazeux)ou une réaction avec les bactéries se déposant dans les tuyères industrielles-chimique ou pétrochimique(environnement (milieu biologique) [3]

### **I.1.2. type de la corrosion :**

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

**a. Corrosion humide :**

ou corrosion électrochimique, le milieu est ici conducteur du courant électrique si le milieu naturel ( eau douce- eau de mer ...) ou milieu artificiel [4]

**b. Corrosion sèche :**

Ou corrosion chimique se produit dans un milieu agressif, non-conducteur du courant électrique.il sagit d'une corrosion par le  $O_{2(g)}$ ,  $H_2O$ ,  $NO_3$  air sec [5]

- le fer est avide d'oxygène. En sa présence, il se corrode en surface, puis en profondeur. Il se forme une couche d'oxydes non étanche , !'oxygène pénètre plus profondément et le phénomène se poursuit jusqu'à la destruction totale de la pièce. [6]

**I.1.3.Les formes de la corrosion :****a .Uniforme :**

On parle de corrosion uniforme, lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique, en contact avec l'agent agressif.[6]

**b.La corrosion localisés :**

La corrosion qui n'est pas uniformément répartie sur une surface, mais se concentre sur une petite sur-face, est définie comme « corrosion localisée ». Il s'agit souvent de la forme la plus grave de corrosion car elle entraîne des dégradations sous la forme de pénétrations profondes, pouvant « s'autoperpétuer » et entraîner la destruction rapide des composants.[6]

**c. La corrosion Galvanique :**

Ou bimétallisme. Comme son nom l'indique, deux métaux interviennent : il faut qu'ils soient reliés électriquement en contact, dans une solution aqueuse conductrice, Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier qui sera donc "corrodé" : il disparaît progressivement sous sa forme oxydée. [7]

**d. Corrosion par piqûres :**

C'est un phénomène pratiquement immédiat qui se déclenche en principe peu après l'immersion du métal dans l'eau de mer, elle est due à une rupture de la couche passive en milieu réducteur et en présence d'ion chlorure. Ce type de corrosion se développe initialement sur un germe de piqûre. La dissolution de ce germe entraîne l'apparition d'une acidité locale, suffisante pour de passiver l'acier. [8]

**e. Corrosion par crevasses :**

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est contrairement à la corrosion par piqûres est un phénomène différé qui nécessite un temps d'incubation relativement long. Elle apparaît dans les interstices tels que les contacts métal-métal ou matière plastique, sous les dépôts, sous les salissures marines, dans la pratique, la corrosion cavernueuse est plus difficile à satisfaire que la résistance à la corrosion par piqûres. [8]

**f. Corrosion bactérienne :**

La corrosion microbienne est la conséquence d'interactions qui se manifestent entre des bactéries et les matériaux sur lesquels elles se sont fixées. Les bactéries peuvent être soit à l'origine d'une corrosion primaire, soit être des facteurs aggravants pour une corrosion préexistante. Dans ces deux cas, l'attaque corrosive peut être très rapide et avoir des conséquences très graves (rupture d'éléments, percement entraînant des fuites, dégradation des structures, perte de l'étanchéité des ouvrages en béton, etc.)

**I.1.4. Réaction de la corrosion**

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement .L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.

**Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur.**

**I.1.5. Facteurs responsables de la corrosion :****Tableau I.1.** Différents facteurs responsables de la corrosion

Le milieu	Facteur dépend de temps	Le matériau
-le PH -Le pouvoir oxydant -La température -La présence de solutés	-Vieillessement -Modification des revêtements protecteurs	- La composition - l'état de surface -la structure et microstructure

**I.1.6. Effet des divers paramètres sur la vitesse de corrosion:****a. Effet de La concentration :**

La vitesse de corrosion est influée avec la concentration des espèces en solution qui participent au mécanisme de corrosion pour des attaques localisées. Il apparaît en effet qu'un enrichissement en oxygène ou en une espèce ionique participant la réaction cathodique augmente le courant cathodique et que la conservation de l'électro neutralité conduit une consommation du métal d'autant plus rapide. Le taux de corrosion accroît contre la vitesse de corrosion qu'il décroît avec l'augmentation de la concentration jusqu' la valeur de concentration critique relativement élevées. [9]

**b. Effet de la température :**

L'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réactions et de transport de charges. L'importance de son influence varie cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [10]

**c. Effet de l'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 [11]

**Les inhibiteurs :****I.2.Introduction :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion, Ils présentent l'originalité d'être un moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [12].

**I.2.1.Définition :**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [13]

**I.2.1.Propriétés d'un inhibiteur :**

Un inhibiteur de corrosion doit diminuer la vitesse de corrosion du métal tout en maintenant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité de l'espèce contenue dans ce milieu. Un inhibiteur est manifestement reconnu comme tel si, il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration.

**I.2.3.Les classes d'inhibiteurs :**

Les inhibiteurs sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de la nature électrochimique du processus, ou de leur mécanisme d'action interfaciale. [14]. Cependant, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des propriétés propres à chaque groupe de classement. On distingue :

### I.2.3.1 Selon la nature des produits :

#### I.2.3.1.1. Inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin[19] , ils sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. 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 (-NH<sub>2</sub>).
- Hydroxyle (-OH).
- Phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).
- Sulfonate (-SO<sub>3</sub>H).
- Carboxyle (-COOH) [15].

#### I.2.3.1.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et rarement en milieu acide. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions tels les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates. Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca<sup>+2</sup> et Zn<sup>+2</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH). Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Al<sup>+2</sup>, Zr<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés] [16]

#### I.2.3.2. Selon mécanisme d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut Distinguer [17]

- Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. L'utilisation des inhibiteurs anodique doit être utilisée en quantité suffisante car ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.
- Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif, les inhibiteurs cathodique sont considérés comme plus sûre que les inhibiteurs anodique à cause de ils ne risque pas de favoriser la corrosion localisés.
- Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

### **I.2.3.3.Selon le domaine d'application :**

Les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [18]

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage ou de détartrage. Les inhibiteurs pour milieux neutres / alcalin servent surtout à protéger les conduites des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence et dans les peintures tels que les pigments inorganiques ou les tanins. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.
- les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée.

### **I.2.3.4. Selon mécanisme d'action interfaciale**

#### **I.2.3.4.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :**

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées. L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [19, 20- 21]. Ceux qui agissent par adsorption chimique sont plus efficaces que ceux qui agissent par adsorption physique, il résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [22-23]

D'autre part dans la l'adsorption chimique les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

#### **I.2.3.4.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde /électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [24, 25- 26].

### **I.2.4. Inhibiteur de corrosion d'origine naturelle :**

Suite des différents parties de la plante ( feuilles- des racines- des écorces ) on peut produire les huiles essentiels et des extraits par des méthodes d'extraction simples et spécifique , leur composition est complexe parce qu' elle contient d' un mélange de composés qui participe par inhibition la vitesse de corrosion ( les phénols – les alcools les hydrocarbures - les aldéhydes – les cétones ... etc. )

### I.2.5. Le genre *Inula* :

Le nom *Inula* est très ancien et vient du nom de l'espèce *Inula helenium* et généralisé pour tous les genres. Le nom *Helenium* découlerait du grec "helen". La légende antique raconte que la fleur serait née des larmes de la belle Hélène de Troie. Le genre *Inula* comprend une variété d'environ 90 espèces. Ce sont des plantes herbacées vivaces, à feuilles alternes. Capitules jaunes, contenant à la fois des fleurs tubuleuses et des fleurs ligulées. Bractées en plusieurs séries. Fleurs périphériques pastillées, à ligules tridentées. Anthères sagittées à la base.

## Références

- [1] Kennich, K ; 2014 .Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs bio sur l'acier API 5-L X5 , mémoire de master , université de Hassiba ben bouali de chlef.
- [2] Fiaud, C.Le maître ,N.pébère , corrosion et anticorrosion .chapitre 13. La voisier – paris, 2002
- [3] Site officiel de la NACE [www.NAC-engenning.com](http://www.NAC-engenning.com)
- [4] B. Nabila, Thèse de Doctorat en sciences, Université Mentouri de Constantine, (2013).
- [5] T.lanez , cours électrochimique 3 année génie de procédé
- [6] Crolet,JL.,(2002).Coût de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion Anglet, (théma-Cor) IDI.,1-20
- [7] 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
- [8] Videla, H.A., (2003). Biocorrosion and biofouling of metals and alloys of industrial usage. Present state of the art at the beginning of the millennium. *Rei. Metal. Madrid*. Vol. Extr., 256-264
- [9] Y.A. Afaf. Effets de la concentration de NaCl sur la corrosion de l'acier doux en présence des cations  $zn^{2+}$  et anions  $cro_4^{2-}$ , Mémoire de magistère, Université Hadj Lakhdar Batna, 2010
- [10] I.A.Ammar, F.M.El-Khorafi, *Werkst Corros.* 24, 702, (1973). [10] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow, Russie, (1986).
- [11] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, “experiencesurvey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweetwell production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX (1996)

[12] Inhibiteurs de corrosion par chritian FIAUD Docteur de Sciences Physique .Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie . laboratoire de Corrosion de l'Ecole Nationale Supérieur de Chimie de Paris

[13] Nace Glossary of corrosion Terms, Materials Protection,4 79,1965.

[14] Dieter Landolt,traité des matériaux corrosion et chimie de surface des métaux, édition AldenPress,Oxford(GB), (1993), 2-4. 489

[15] M. Boulkroune , Thèse de doctorat, Inhibition de La Corrosion du Zinc en milieu Acide, Universite de Constantine 1,(2014).

[16] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).

[17] A,Kouache. Mémoire de magister, ammonium quaternaire du platformat : synthèse et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, Université Saad Dahlab de Blida, (2011).

[18] H.B.Ouici, thèse de doctorat, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, Université Abou BekrBelkaid. Tlemcen, (2013). :

[19] J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT, "Métallurgie générale", 2ème édition Masson, 1984, Paris, pp 409 – 412.

[20] J.BUCHWEISHAJA, G.HAGEN, "Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO<sub>2</sub>-Saturated solution", IOM Communication, 1999, pp. 401-409.

[21] CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2001, PP.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.. L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux

types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte

[22]. J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453, 1980.

[23] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147 1962.

[24] CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2001, PP.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.

[25] P. Lorbeer, W. J. Lorenz. « The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. », ElectrochemicaActa, Vol 25, 1980, pp 375-381. [26] A. Y. El-Etre, 2001. Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. Corros.Sci. 43, 1031-1039.

# ***CHAPITRE II***

## II. Rappel botanique de la plante

### II.1 Introduction :

Depuis des siècles, l'être humain utilise les plantes pour se nourrir et se soigner ils sont toujours des sources essentielle de médicaments , dans les pays en voie de développement , se soigne seulement à base des plantes avec des remèdes traditionnels , La famille des composées est l'une des plus distribuée dans le règne végétal. Cette famille comprend plus de 13 tribus, 1000 genres et 23000 espèces [1,2]. En Algérie, il en existe 109 genres et 408 espèces [3], 111 genres et 638 espèces [2]. Cette vaste famille est économiquement importante, elle fournit des plantes alimentaires.

#### II.1.2. Présentation de la plante *Inula viscosa* :

##### a. Taxonomie :

*Inula* : viendrait du grec Inéo qui signifie-je purge. (Allusion à une propriété thérapeutique de la plante) [4].

*Viscosa* : veut dire visqueuse : Inule visqueuse [5].

**Taxonomie : d'*Inula viscosa* [3].**

Tableau II.1 Taxonomie de la plante *inula viscosa*

<b>Embranchement</b>	Spermaphytes
<b>Sous-embranchement</b>	Angiospermes
<b>Classe</b>	Dicotyledones
<b>Sous Classe</b>	Gamopetales
<b>Ordre</b>	Campunulales
<b>Famille</b>	Astéracées
<b>Genre</b>	<i>Inula</i>
<b>Espèce</b>	<i>Inula- viscosa</i>
<b>Nom commun</b>	<i>Inule, aunée visqueuse</i>
<b>Nom vernaculaire</b>	Magramane ou Amagramane.

### II.1.3. Description de la plante:

*Inula viscosa* est une plante toute glanduleuse agréable (selon certains, désagréable pour d'autres), à odeur forte qui appartient à la famille des Astéracées. Elle est ligneuse à sa base (forte racine pivotante lignifiée pouvant atteindre 30 cm de long. Elle atteint de 50 cm à 1m de hauteur et présente des capitules à fleurs jaunes très nombreux au sommet de la tige. Les feuilles sont entières ou dentées, aiguës [3]. C'est une plante largement répandue dans le Nord de l'Algérie et dans tout le pourtour méditerranéen, les rocailles, garrigues, terrains argileux un peu humide et les bords des routes. Son histoire thérapeutique est très diversifiée et connu depuis longtemps par les guérisseurs [6].



**Figure II.1.** La plante *inula viscosa* avant et après floraison.

#### **II.1.4. Usage traditionnelle d'*Inula viscosa* :**

Considéré comme «la reine des plantes médicinales» la Palestine et la Jordanie ont utilisé *Inula viscosa* pour soulager ou traiter de divers maux. Le médecin arabe El Tamimi, qui a pratiqué à Jérusalem au cours du 10ème siècle, a écrit que la boisson "Raesen", fabriqués à partir *d'Inula viscosa* et ajoutés au miel, a été la "boisson des rois." Il a été efficace dans la lutte contre les rhumatismes, les rhumes, et même agi comme un aphrodisiaque, les pratiques de la médecine traditionnelle sont documentées dans "Herbes Pouch" [7], un livre écrit en hébreu, qui comprend des entrevues et la main-première preuve d'un grand nombre utilise *Inula viscosa*. Depuis les temps anciens, *Inula viscosa* a été largement utilisé comme traitement pour ce qui

Suit [7]:

**Tableau II.2. Les applications de la plante *Inula viscosa* sur différents maladies**

Plaies	<p>L'application de feuilles fraîches, ou une poudre de feuilles sèches ou de saignement sur des plaies ouvertes ou les résultats des brûlures à l'arrêt de l'hémorragie, et sert comme antiseptique et anti-inflammatoires agent efficace.</p> <p>Traitement <i>Inula viscosa</i> aide est préféré par les villageois sur des médicaments modernes, car il favorise la cicatrisation plus rapide.</p>
Les peaux sèches et rugueuses	<p>La poudre de la feuille <i>Inula viscosa</i> séchée est mélangée avec de l'huile et appliqué à l'extérieur des parties touchées du corps.</p>
Hémorroïdes	<p>Une pâte est également préparée à partir de feuilles broyées, mélangée avec de l'huile d'olive et appliquée comme une pommade.</p>
L'hypertension artérielle et le diabète	<p>feuilles <i>Inula viscosa</i> sont cuites à l'eau et la tonique est consommée.</p>
Bronchite et les infections respiratoires	<p>L'extrait est ajouté à l'eau bouillante et la tonique consommée.</p>

## II.2. Introduction

La difficulté des phénomènes de corrosion, nous ont induit à la nécessité d'utiliser différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal. Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion. En plus de la méthode gravimétrique qui basé sur la détermination de la perte de masse au cours du temps et qui reflète mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Nous décrivons ci-dessous les méthodes et techniques expérimentales utiliser lors de cette étude.

### III.2.1. Préparation du matériel végétal :

Le présent travail porte sur une Astéracées appelée *Inula viscosa* récoltée en septembre dans la région de Jijel (El Onsar) toutes les parties de plantes (feuilles-tiges-racines-fleurs...) sont séchées à l'ombre à température ambiante, puis broyées à l'aide d'un broyeur. La poudre obtenue est conservée à l'abri de l'humidité jusqu'à leur utilisation.

### II.2.2.Extrait de la plante *inula viscosa* :

On commence par une étape appelée « la macération » dans laquelle on effectue une immersion de la poudre ( qui résulte de l'étape précédente appelée le séchage et le broyage de la plante ) la macération faite dans le solvant méthanol pur pendant 24h, suivie d'une filtration puis évaporation sous vide à 38°C jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux , cette étape est répétée 3 fois puis on a ajouté de l'eau bouillante ce mélange sera ensuite filtrés. Le filtrat est soumis à une extraction liquide-liquide on utilisant plusieurs solvants a part suivant un ordre de polarité croissant commençant par l'éther de pétrol, l'acétate d'éthyle et le n-butanol, ou on récupèrent à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, ses dernières ont été évaporés à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif chaque phase est évaporé a température déférente (30-34-35-60 °C)

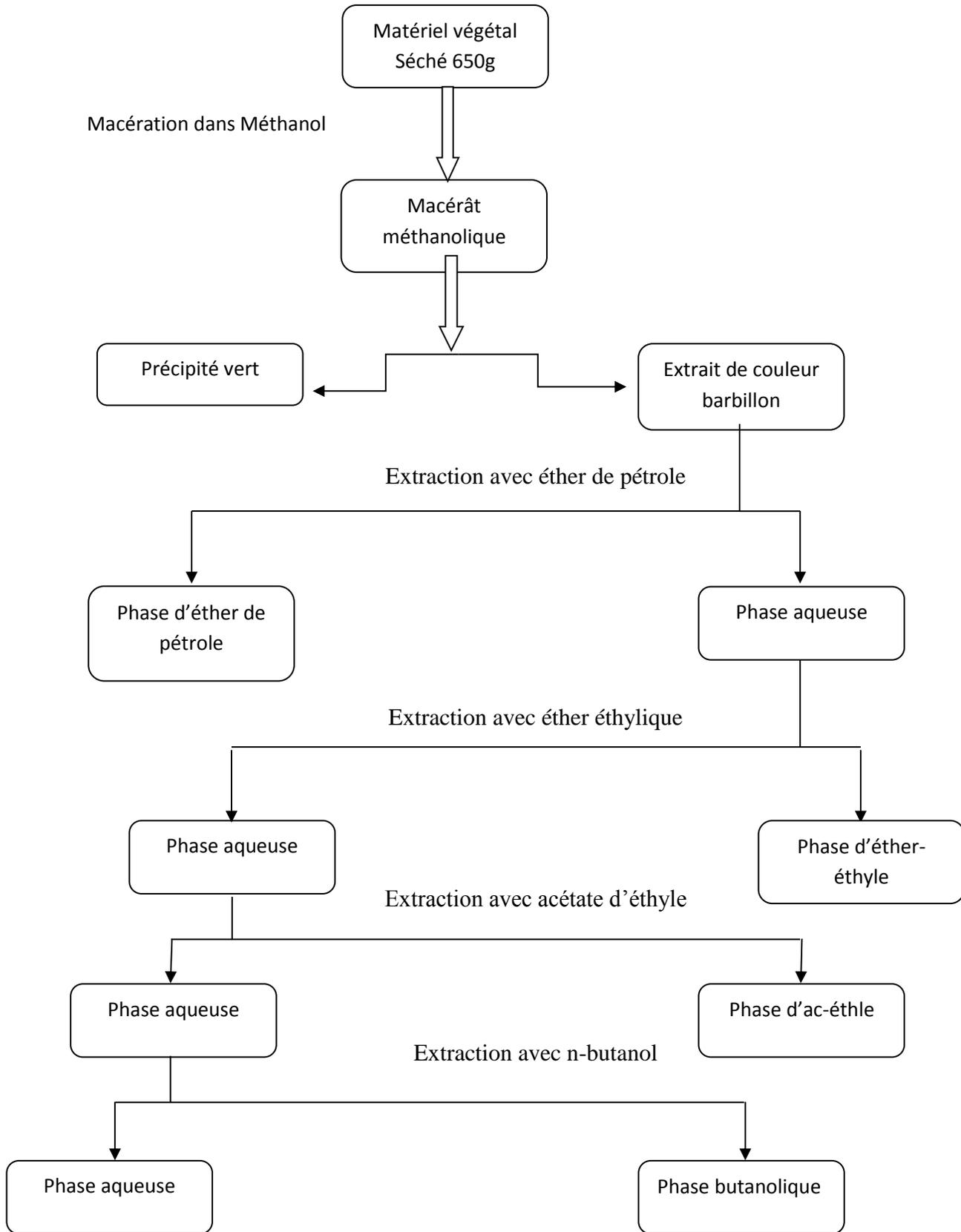


Figure II.2. Schéma présente les étapes de préparations des extraits de la plante *inula viscosa*

### II.2.3. Matériau

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier API 5 L G. B, essentiellement utilisé dans l'industrie pétrolière comme lignes de transport. Sa composition chimique présentée dans le tableau suivant:

**Tableau. II.3.** Composition chimique de l'acier API 5 L G. B

éléments	C	Mn	P	S	Fe
% massique	0.24	1.20	0.025	0.015	98.52

Les échantillons d'acier au carbone, sont coupée sous forme des carrées

### II.3. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre 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 ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution 1M HCl (solution corrosive), sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait : l'acétate d'éthyle de la plante *inula viscosa*

La vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) est définie comme une perte de masse par unité de surface et de temps, exprimée en ( $g\ cm^{-2}\ h^{-1}$ ) par la relation suivante [8,9] :

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

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots \dots \dots (II.2)$$

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  $\text{cm}^2$ .

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

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^0} * 100 \dots \dots \dots (II.3)$$

$V_{corr}^0$ : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

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

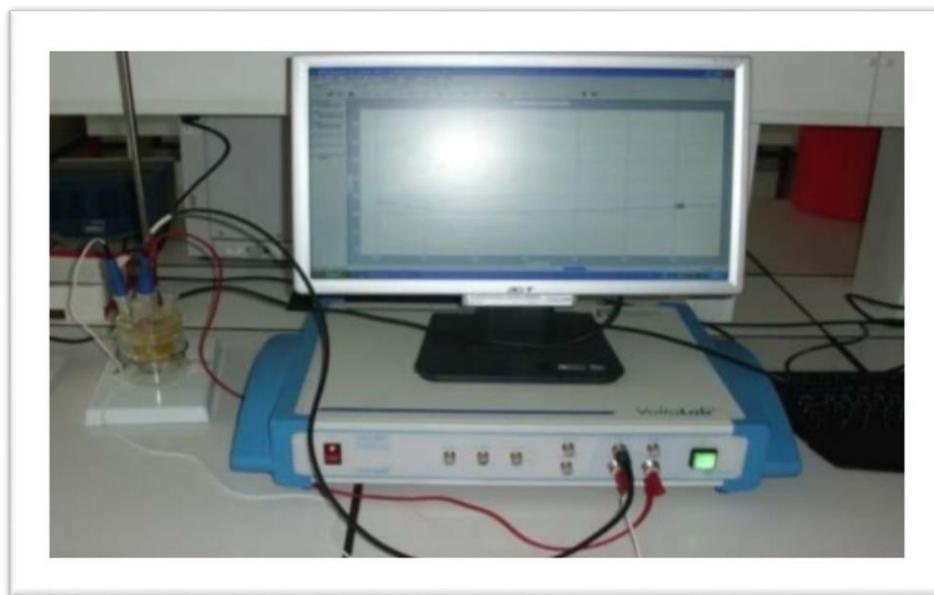
Avant l'utilisation des aciers dans les expériences, ils sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries: 200, 400, 800, 1000, 1200, 1500 et 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés

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.

## II. 4. L'étude électrochimique

### II. 4. 1. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type PGZ301 (Voltalab), piloté par le logiciel Voltmaster4 (**figure II. 3**).

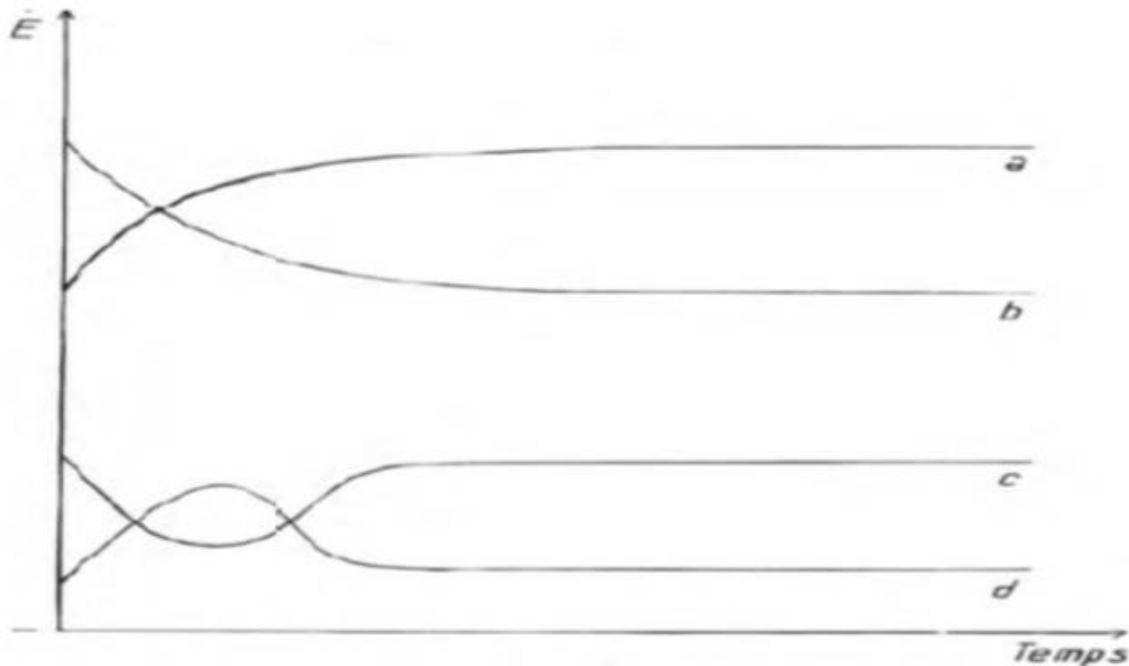


**Figure II. 3.** Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

#### **II. 4. 2. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert**

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert désigné aussi par le potentiel libre ou potentiel d'abandon, qui représente la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation ou immunité. Cependant, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température. [10] Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [11].

Les courbes de la figure(II.4) suivante illustrent les différents cas [12].



**Figure II.4 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion**

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

**(b)** : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude.

**(c)** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaqué suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %.

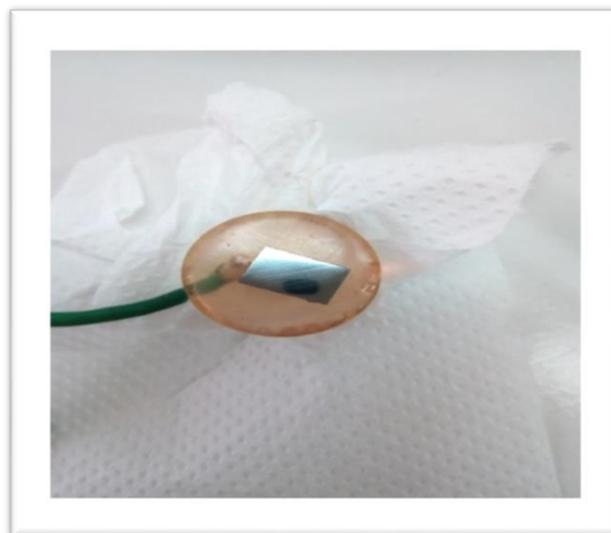
**(d)** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercureux présente une courbe potentiel temps de ce type.

### II. 4. 3. Courbes 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 référence et à mesurer l'intensité de circule entre l'électrode du travail La densité du courant de corrosion droites de TAFEL (Figure-II. 6).

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

- Une électrode de travail : L'échantillon d'acier est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 12 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une surface de  $0.5 \text{ cm}^2$  (**Figure II. 5**).



**Figure II. 4.** : Photographie de l'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

La densité du courant de corrosion tirée à partir des courbes de polarisation est un paramètre important pour le calcul du taux d'inhibition de l'EAIV et dévaluer ainsi son efficacité, il peut être calculé en utilisant les équations suivantes :

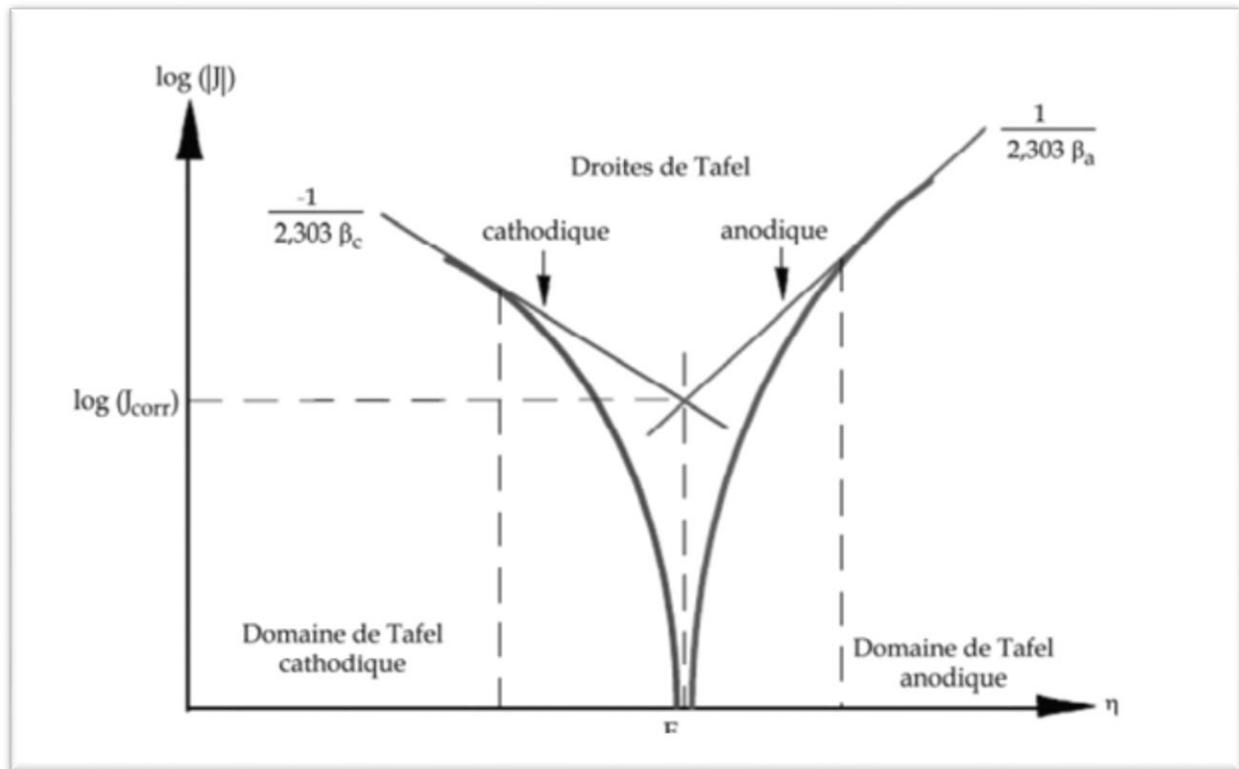
- Le taux d'inhibition (taux de recouvrement de la surface de l'acier par l'inhibiteur) :

$$\Theta = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

L'efficacité inhibitrice :

$$EI_p(\%) = \Theta \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

$i_{corr}^{\circ}$  et  $i_{corr}^{inh}$  est la densité de courant de corrosion sans et avec la présence de EAIV



**Figure II. 6: détermination du courant de corrosion par la méthode des droites**

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $I_{corr}$  se produise pendant le tracé de ces courbes
- Les courbes  $E = f(\log I)$  doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence du dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes 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). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

#### II. 4. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure d'impédance électrochimique (dite transitoire) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La puissance de cette technique réside dans son aptitude de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [13]. En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer au potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude, il en résulte alors une réponse en courant sinusoïdal  $\Delta I$  et l'impédance n'est que  $\Delta E / \Delta I$ . Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (**figure.II. 7**).

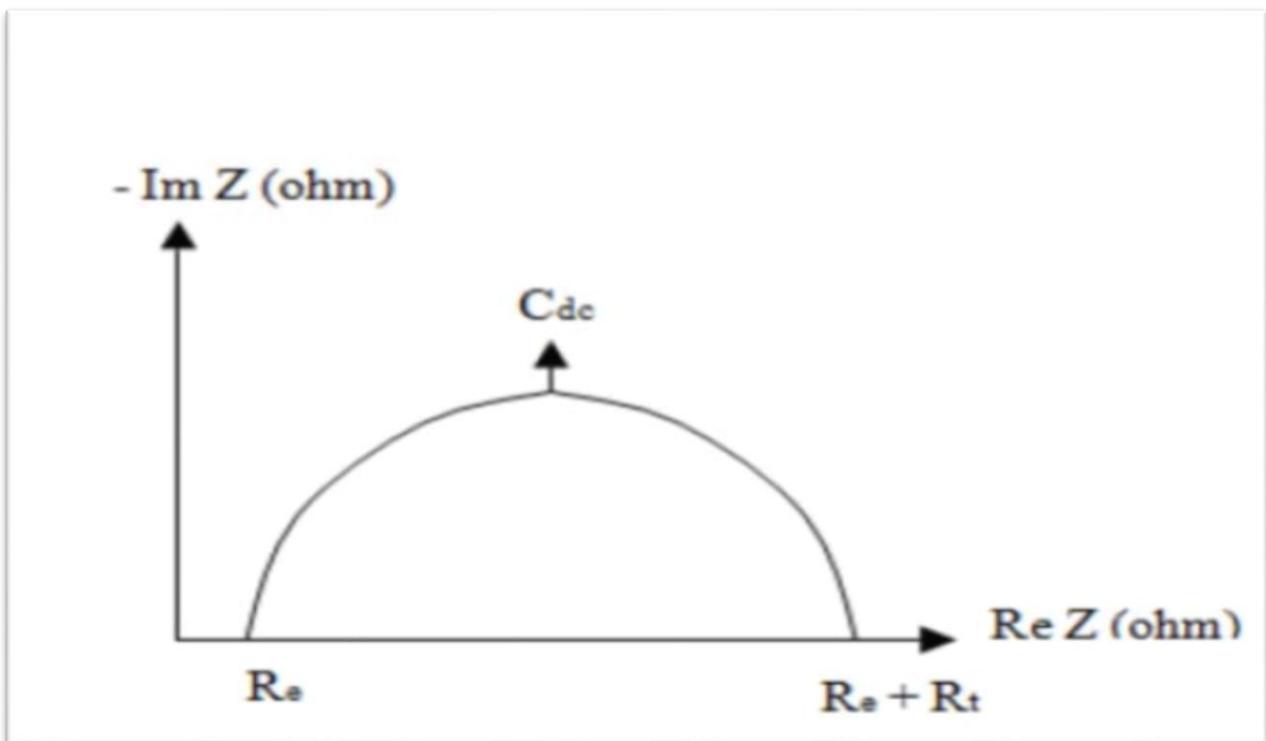


Figure II. 7: Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'exploitation du diagramme (figure II.6) 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 ( $C_{dc}$ )

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier l'effet du film d'inhibiteur par les mesures successives de la résistance de polarisation en fonction de la variation de la concentration de l'EAIV par l'équation suivante :

$$EI_{SIE} (\%) = \frac{R_p^{inh} - R_p^\circ}{R_p^{inh}} \times 100 \dots \dots \dots (II.6)$$

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes Ceci peut être abordé par la modélisation au sp 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 une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [14].

### Références

- [1] J.L.Guignard, Abrégé Botanique. 9<sup>ème</sup>Ed.203-204, (1994).
- [2] H.Gaussen, H.F.Leroy, Précis de Botanique (végétaux supérieurs). 2<sup>ème</sup> Ed, p 426, (1982).
- [3] F.Quezel, S.Santa, Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Vol 1-2, Ed. CNRS, Paris France, (1962-1963).
- [4] R.Fauron, R.Moati, Y.Donadieu, Guide pratique de phytothérapie. Ed. Maloine, p 811, (1983).
- [5] P.Fournier, Livre des plantes médicinales et vénéneuses de France. Ed. Le chevalier. Tome 1, p176-178, (1947).
- [6] C.Susplugas, G.Balansard, J.Julien, Herba Hung. 19:19, (1980).
- [7] NissimKrispil, Herbes Pouch (traduit de l'original hébreu), Jérusalem: Kana éditeurs, (1982).
- [8] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, Corros. Sci, 52, (2010), 13171322.
- [9] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, Corros.Sci, 50, (2008), 2310-2319.
- [10] A. ZendaouiI, thèse de Magister, (2005).
- [11] E. Schashle, 'Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors', Corrosion inhibitors, NACE Internationale, Houston, TX, (1973), 28.
- [12] E. L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion, NACE, Houston, (1986), 85-122.
- [13] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [14] R. Mehibel, thèse de Magister, (2012).

***ETUDE***

***EXPÉRIMENTALE***

### III.1. Introduction

Dans la partie expérimental de notre travail on a utilisé les techniques expérimentales la technique gravimétrique( basée sur la perte en poids), les impédances électrochimiques et la technique potentiostatique pour déterminer les concentrations optimales afin d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'extrait dichlorométhane de la plante *inula viscosa* l'utilisation de ces techniques nécessite la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques (HCl) ainsi que des solutions inhibitrices. Et d'autre part on utilise deux méthodes pour connaitre et confirmer l'extrait étudié est un bon antioxydant ou non

:

### III.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait acétate d'éthyle de la plante *inula viscosa*

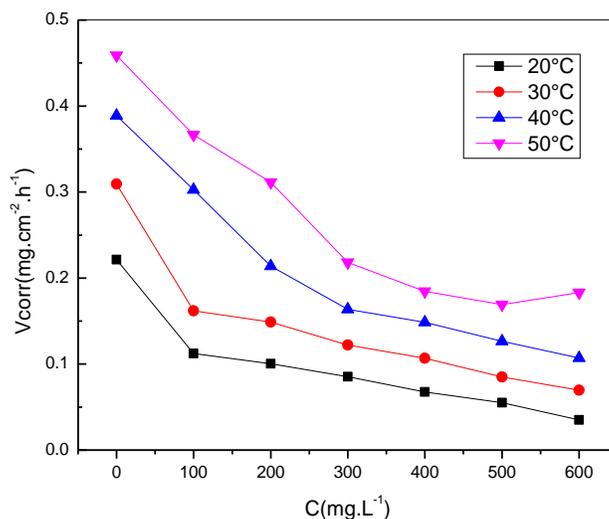
#### III.2.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente le bien fait d'avoir une mise en œuvre simple et n'exige pas un appareillage important. Les échantillons d'acier API 5 L Grade B sont totalement immergés dans la solution 1 M HCl sans et avec l'ajout de l'extrait l'acétate d'éthyle de la plante *inula viscosa*. Après sept (07) heures d'immersion à différentes température, la différence des masses perdue lors de l'immersion vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'extrait de l'acétate d'éthyle ont été calculés pour des températures d'essai allant de 20 ° -30°-40°- 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 déterminée et exprimée en (mg.cm<sup>-2</sup>. h-1 ) . Les valeurs calculées de la vitesse de corrosion et du taux de recouvrement sont regroupé dans le tableau. III. 1. Tous ces essais ont été réalisés suivant la norme ASTM G1-03 [1].

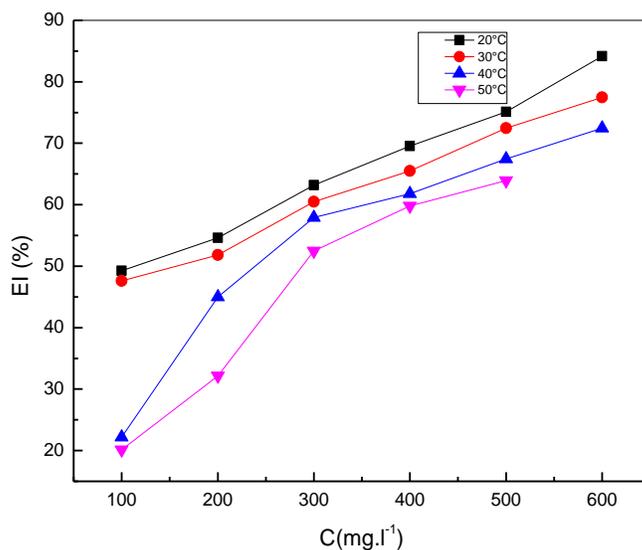
C(mg.L <sup>-1</sup> )	20°C			30°C		
	Vcorr (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Θ	EI(%)	V corr (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Θ	EI(%)
blanc	0.2215	-	-	0.3092	-	-
100	0.1124	0.4925	49.25	0.1620	0.4760	47.60
200	0.10049	0.5463	54.63	0.1490	0.5181	51.81
300	0.0853	0.6320	63.20	0.1222	0.6047	60.47
400	0.0675	0.6952	69.52	0.1067	0.6549	65.49
500	0.0551	0.7512	75.12	0.0851	0.7247	72.47
600	0.0351	0.8415	84.15	0.0697	0.7745	77.45
700	0.0453	0.7954	79.54	0.0806	0.7393	73.93

C (mg.L <sup>-1</sup> )	40°C			50°C		
	Vcorr (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Θ	EI(%)	Vcorr (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Θ	EI(%)
blanc	0.389	-	-	0.4589	-	-
100	0.3027	0.2218	22.18	0.3664	0.2015	20.15
200	0.214	0.4498	44.98	0.3113	0.3216	32.16
300	0.1637	0.5791	57.91	0.2181	0.5247	52.47
400	0.1486	0.6179	61.79	0.1845	0.5979	59.79
500	0.1266	0.6745	67.45	0.1691	0.6351	63.91
600	0.1071	0.7245	72.46	0.1830	0.6012	60.12
700	0.1563	0.6594	65.94	0.1906	0.5846	58.45

**Tableau.III.1.** : Influence de la concentration d'EAIV sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C



**Figure III.1.** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de EAIV dans la solution 1 M HCl différentes températures



**Figure III.2.** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration EAIV dans la solution HCl 1 M différentes température

à partir les résultats obtenus dans le ( **tableau.III.1**) Et l'examen des( **Figure III.1-Figure.III.2**)

On remarque que :

- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice confirme les bonnes propriétés inhibitrices de L'extrait contre la corrosion de l'acier API 5 L G B en milieu HCl 1 M.
- L'augmentation de la concentration de l'EAIV 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 [2].
- L'augmentation de la concentration de l'EAIV s'accompagne avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d'inhibition de l'ordre de 72.46 % à 600 ppm de l'EAIV. Cette valeur correspond à la concentration critique de l'EAIV dans la solution 1 M d'HCl.
- Dans le cadre de l'augmentation de la température provoque l'augmentation de la vitesses 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 [3].

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de l'extrait à tester (EAIV) 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, et Freundlich [4].

- Langmuir:  $\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C$  ..... (III.1)

- Temkin:  $\Theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$  ..... (III. 2)

- Freundlich:  $\log \Theta = \log K + \alpha \log C$  ..... (III. 3)

D'où :

$\alpha$  : est un paramètre qui tient compte 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'EAIV à la surface de l'acier API 5 L G. B

.  $K_{ads}$ : la constante d'équilibre du processus d'adsorption (  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  ) par la relation [5-6].

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

R: est la constante des gaz parfaits = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

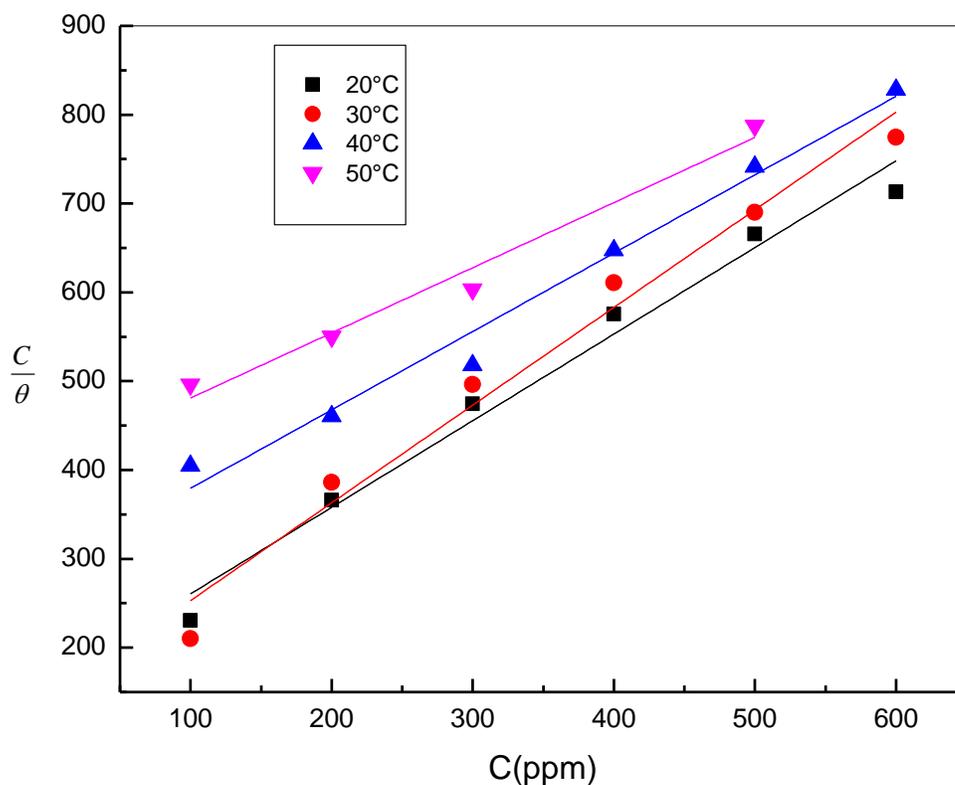
T : est la température en Kelvin.

$C_{solvant}$ : est la concentration de l'eau dans la solution en (ppm) ou mg L<sup>-1</sup> = 10<sup>6</sup> [7]

**Tableau. III. 2.** Coefficient de corrélation

d'isothermes Modèle	Coefficient de corrélation			
	20°C	30°C	40°C	50°C
<b>Langmuir</b>	0.97574	0.97404	0.97947	0.96812
<b>Temkin</b>	0.90046	0.9105	0.9641	0.9519
<b>Freundlich</b>	0.9464	0.9417	0.72076	0.96522

Le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. A partir le tracé des différentes isothermes pour chaque température on remarque que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (Tableau..III.2 ) ; Néanmoins 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'EAIV sur la surface de l'acier API 5L G. B obéit au modèle de Langmuir dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.



**Figure III.3:** Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l'EAIIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B en considérant la variation du taux de recouvrement ( $\frac{C}{\theta}$ ) en fonction de (C) tracé pour des différentes températures

### III.2.1.1. Mécanisme d'adsorption de l'EAIIV

Le tableau présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EAIIV sur la surface de l'acier API 5 L G. 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 ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) est calculée d'après l'équation (IV. 4) sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption [8-9].

**Tableau- III. 3.** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B à différentes températures

Température (°C)	r <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub> (KJ. Mol <sup>-1</sup> )
20°C	0.97574	0.0061	-26.841
30°C	0.97404	0.0069	-28.06
40°C	0.97947	0.0034	-26.91
50°C	0.96812	0.0024	-27.08

D'après l'exploration les résultats 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<sup>°</sup><sub>ads</sub>, 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<sup>-1</sup> ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [10], les valeurs de ΔG<sup>°</sup><sub>ads</sub>, calculées lors de cette étude, sont voisines de -20 kJ mol<sup>-1</sup>, ce qui confirme que l'EAIV est physisorbé sur la surface métallique.

L'enthalpie standard d'adsorption ( ΔH ° ) peut être calculée en utilisant la relation de **Van't Hoff** [11] :

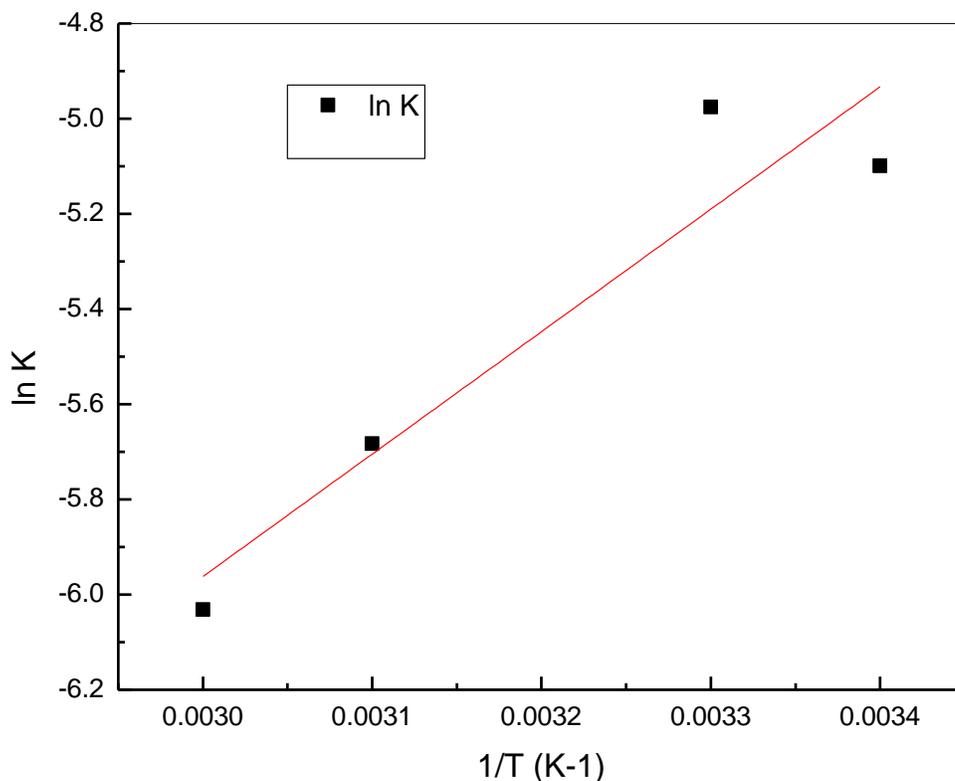
$$\frac{d \ln K_{ads}}{dt} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT^2} \dots\dots\dots (III. 4)$$

Avec intégration, l'équation devient comme suit:

$$\ln K_{ads} = - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + A \dots\dots\dots (III.5)$$

A: constante d'intégration.

Le tracé de la variation de (lnK<sub>ads</sub>) en fonction de l'inverse de la température (1/T) donne une droite avec une pente ( -  $\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}$  )(Figure III.4 ), dont on déduit la valeur de ( ΔH<sup>°</sup><sub>ads</sub> ) .



**Figure- III. 4:** Variation de la constante d’adsorption en fonction de la température

L’entropie standard d’adsorption ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) peut être calculée par l’équation de **Gibbs-Helmholtz**:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots \dots \dots (III.6)$$

Alors :

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

Les valeurs des énergies d’adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), l’enthalpie ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) et des entropies

( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) sont regroupées dans le **tableau. III. 4**.

**Tableau. III. 4:** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de EAIV sur

La surface de l'acier A P I G B dans la solution de 1M HCl

Température (°C)	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
20	-26.841	-27.14	-1.023
30	-28.06		3.03
40	-26.91		-0.73
50	-27.08		-0.18

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 [11]. L'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  déduite l'équation de **Van't Hoff** est égale à -27.14 kJ.mol<sup>-1</sup> prouvant que l'EAIV est physisorbé sur la surface métallique avec un processus exothermique.

Les valeurs de l'entropie  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  en présence de l'EAIV sont mixtes ( des valeurs positifs et des valeurs négatifs mais tous les valeurs sont proche à zéro ), impliquent :

Pour les valeurs négatives 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 [12].

Et pour les valeurs positives suggérant une augmentation du désordre. L'augmentation de l'entropie est due à l'adsorption d'un seul tensioactif Molécule par remplacement de molécules adsorbée plus [13]

#### **IV.2.1.2. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier A516 GR-70 dans la solution 1M HCl**

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [3, 14], qui considère que la variation du logarithme de la vitesse de corrosion est

une fonction de l'inverse de la température. Cette variation du  $\ln V_{\text{corr}} = f(1/T)$  est une droite de pente  $(\frac{-\Delta E_a}{R})$ .

$$\ln V_{\text{corr}} = \frac{-\Delta E_a}{R} + \ln A \dots \dots \dots \text{(III. 7)}$$

Dans cette équation  $\Delta E_a$  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'EAIV et à différentes températures sont regroupées dans le tableau. III. 5.

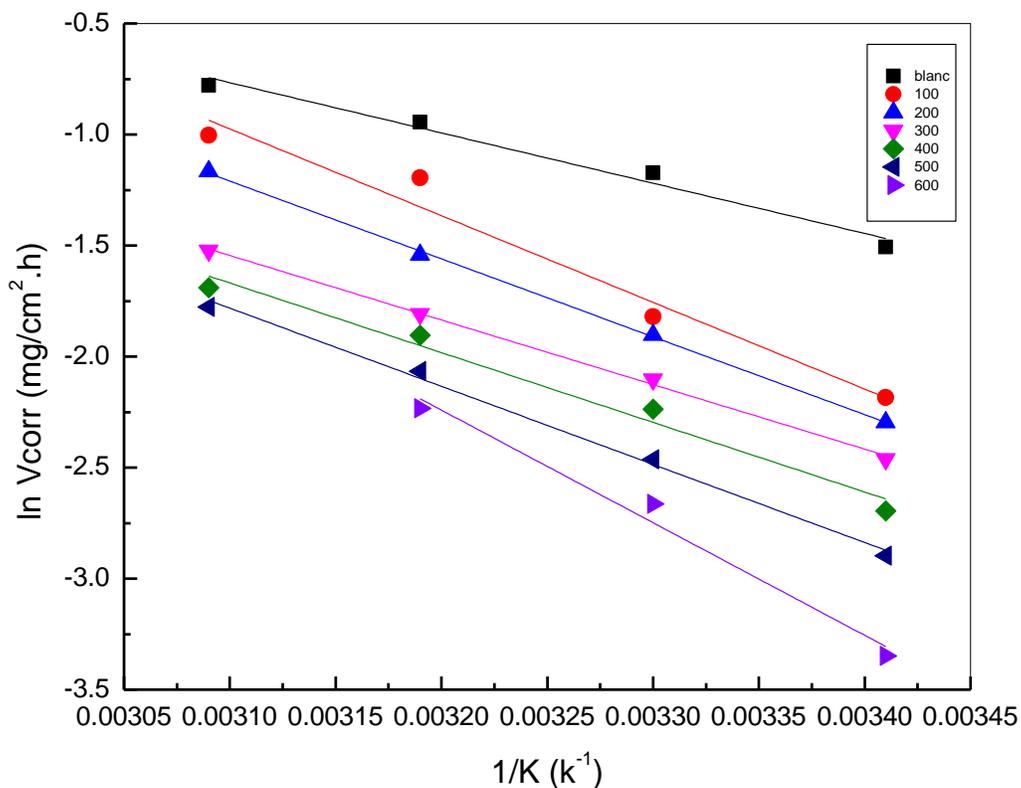


Figure- III. 5: Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température

D'après les résultats listés dans le tableau III.5, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 600 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [15-16], ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence ( $E_a^{inh}$ ) ou en absence de l'extrait ( $E_a$ ) permet de prévoir la dépendance de l'efficacité inhibitrice de cet extrait avec la température. **O. Radovici et al. et P. Bombersbach** [17, 18] 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 [19].
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, 42.17 (kJ mol<sup>-1</sup>) est supérieur à 18.82 (kJ mol<sup>-1</sup>) 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 [15]. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de

Corrosion de l'acier API 5 L G. 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 [20, 21].

Pour le calcul de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H^\circ_a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S^\circ_a$ ), on utilise l'équation suivante [22-23]:

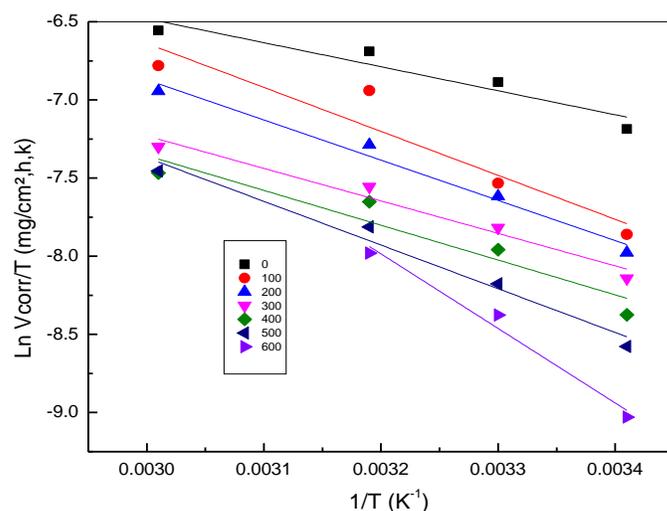
$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[ \ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S^\circ_a}{R} \right] - \frac{\Delta H^\circ_a}{RT} \dots \dots \dots (III.8.)$$

$N_A$  : Nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$  atomes mol<sup>-1</sup>

$h$  : Constante de Plank =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J. K-1

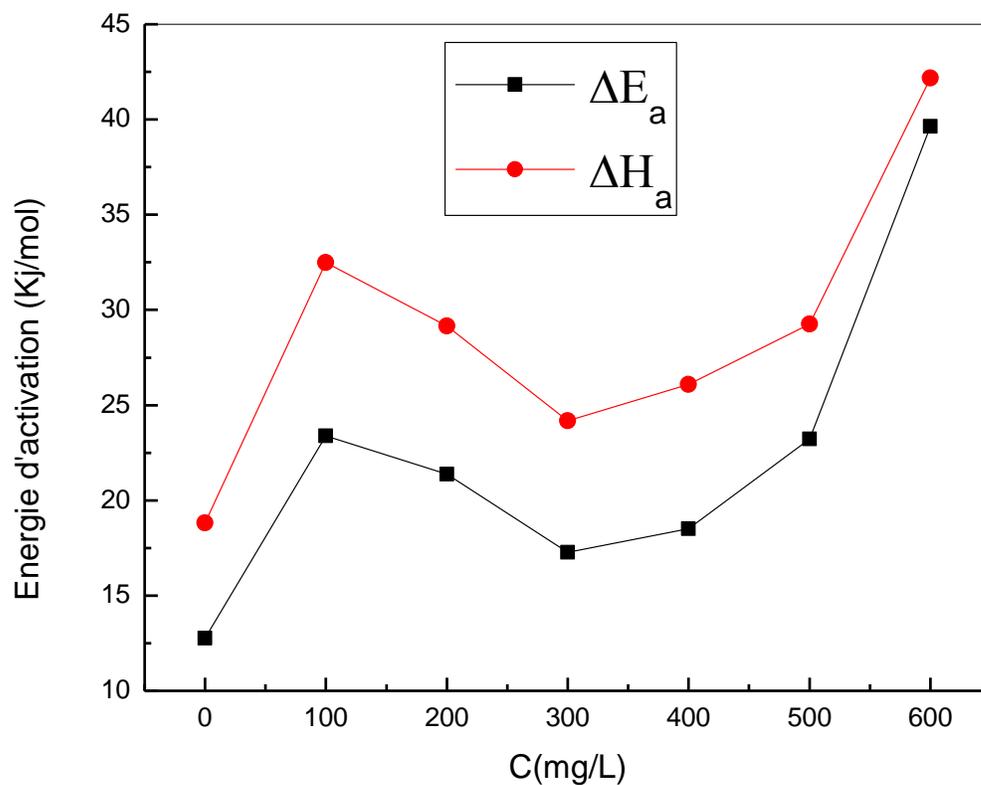
**Le tableau III. 5.** présentes toutes les paramètres d'activations relatifs à la dissolution de l'acier dans la solution.

Paramètres d'activation			
C (ppm)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
0	18.82	12.77	-181.99
100	32.48	23.38	-182.59
200	29.16	21.38	-190.52
300	24.17	17.28	-205.81
400	26.08	18.51	-203.15
500	29.25	23.23	-189.10
600	42.17	39.64	-137.07



**Figure- III. 6:** Tracé d'Arrhenius de  $\ln \left( \ln \frac{V_{corr}}{T} \right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  en absence et en présence de l'EAIV

La figure. IV. 6. présente le tracé de  $\ln \frac{V_{corr}}{T} = f(1/T)$  qui est une ligne droite d'une pente de  $\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\left[ \ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right]$  dont on peut tirer directement les valeurs  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H_a^\circ$  et des entropies  $\Delta S_a^\circ$ . Sont données dans le **tableau III.6**. Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier API 5 L G. B. Les valeurs de  $\Delta S_a^\circ$  sont positives et augmentent en présence de l'EAIV, 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 [24 ] provoquant une augmentation du désordre des molécules de l'EAIV 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 [25,34] l'évolution de ces énergies sont présentée par la **figure III.7**.



**Figure.III.7:** Variation de  $\Delta E_a^\circ$  et  $\Delta H_a^\circ$  en fonction de la concentration de l'EAIV

### III.2.2. Techniques électrochimiques :

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques (stationnaire et non-stationnaire) constituent une technique plus au moins complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire (Courbes de polarisation potentiodynamiques) est qu'elle ne rend compte que les étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. Alors la méthode électrochimique non stationnaire qui est basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, permet d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant les extraits de la plante *inula viscosa* comme étant des inhibiteurs de corrosion. La connaissance des variations d'impédance électrochimique en fonction de la concentration de l'EAIV fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées sur la surface de l'acier API 5 L G. B et à la résistance de polarisation qui caractérise la résistance à la corrosion de cette acier dans la solution acide. Dans une première étape, nous utilisons les techniques électrochimiques stationnaires (suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisations), qui nous permettent d'accéder à des paramètres cinétiques décrivant l'état du système (métal/ solution) et nous validons par la suite ces résultats par les mesures d'impédance électrochimique qui nous permet aussi de décrire les mécanismes mises en jeux lors de la réaction d'oxydo-réduction.

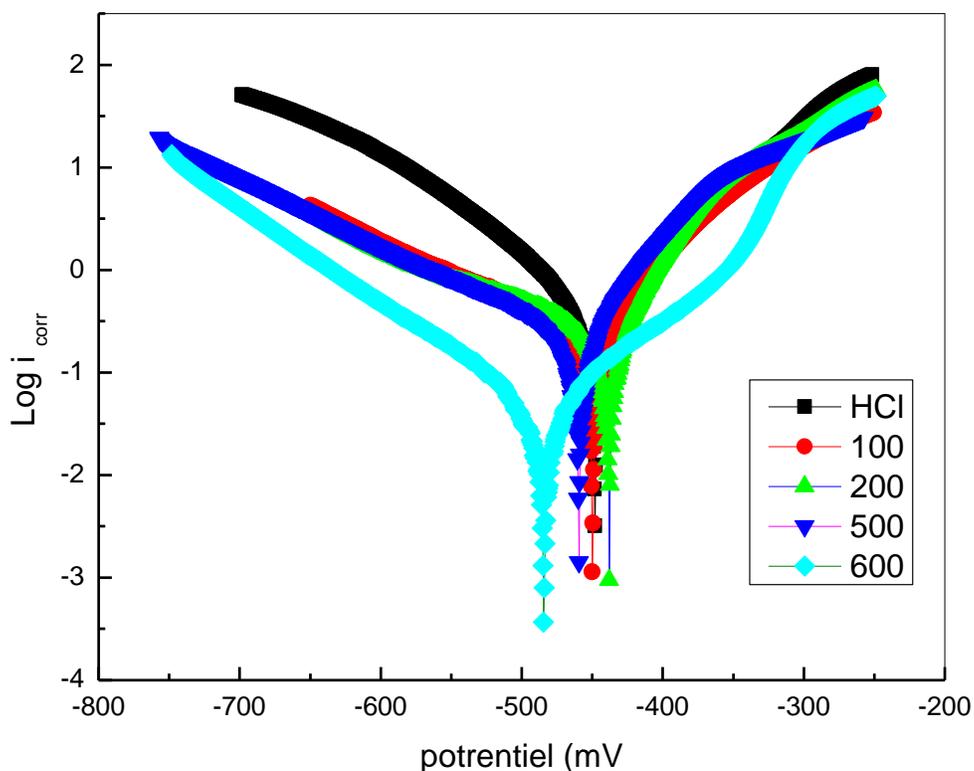
#### III.2.2.1. Le Potentiel de corrosion :

Appelé communément le potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus déroulant à l'interface métal / électrolyte. L'immersion de l'électrode de travail dans la solution avec et sans l'ajout de l'EAIV pendant une durée de 60 min permet le souscrit du degré de sévérité de la solution et établie un état de stabilité du potentiel en fonction du temps. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable qui servira comme donnée essentiel pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.

### III. 2. 2. 2. Les courbes de polarisations

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

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier API 5 L G. B en milieu 1M HCl, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EAIV à la température ambiante sont reportées sur la figure. III. 8 :



**Figure-III. 8:** Courbes de polarisation de l'acier dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l'EAIV a 20°C

L'analyse de ces courbes montre que :

- Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de l'EAIV 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'EAIV.
- Deux réactions sont donc possibles et qui se produisent simultanément : l'une est cathodique de réduction et l'autre est anodique d'oxydation :
- Réaction de réduction : Selon la littérature [27], on admet que la réaction de réduction de l'hydrogène nécessite deux étapes successives. La première est une réaction de décharge, dite réaction de Volmer:



Et la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique



Réaction d'oxydation de dissolution de l'acier :



L'action de l'EAIV se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion (Figure. III. 9). Ce constat montre que l'addition de l'EAIV réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène [28].

**Tableau-III.6.:** Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier API 5 L G. B, dans 1M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de EAIV à la température 20°C.

	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV /dec)	$-\beta_c$ (mV /dec)	$\Theta$	EI(%)
<b>0</b>	0.7821	124.9	134.8	-	-
<b>100</b>	0.4285	107.8	116.0	0.4521	45.21
<b>200</b>	0.3317	70.8	148.8	0.5753	57.53
<b>300</b>	0.2640	114.9	120.3	0.6624	66.24
<b>400</b>	0.2496	191.5	176.3	0.6808	68.08
<b>500</b>	0.1755	62	145.5	0.7756	77.56
<b>600</b>	0.1359	101.9	104.7	0.8262	82.62

Le tableau-III.6. regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : La densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), et les coefficients de transfert cathodique et anodique ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) calculés à partir des valeurs de la densité de courant de corrosion :

D'après les résultats présentés dans le tableau .III.7 nous avons constaté les remarque suivants :

- La diminution de la densité du courant de corrosion qui atteint un minimum de 0.1359mA/cm<sup>2</sup> à la concentration maximale de 600 ppm est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [29] donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 82.62 %
- Les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  ne change pas d'une manière régulière avec l'ajout de l'EAIV, 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) [30].

- L'efficacité inhibitrice élevée avec l'augmentation de la concentration de l'EAIV, cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur [31].
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques et ils sont en bonne concordance.

### III. 2. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  à différentes concentrations de l'EAIV a afin d'inhiber l'acier API 5 L G. B dans le milieu acide, permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'extrait inhibiteur, qui sont la capacité de double couche électrique ( $C_{\text{dc}}$ ) et la résistance de transfert de charges ( $R_{\text{tc}}$ ) à partir de laquelle on calcul le taux d'inhibition et l'efficacité inhibitrice.

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

- Gamme de fréquence : 100 mHz à 100 KHz.
- Temps d'immersion : 60 mn.
- Gamme de température : 20 °C.
- Amplitude : 10 Hz.

Les diagrammes d'impédances illustrés par la( **figure III.10**) sont représentés dans le plan de Nyquist où en reporte sur l'axe des abscisses la partie réel et sur l'axe des ordonnées la partie imaginaire.

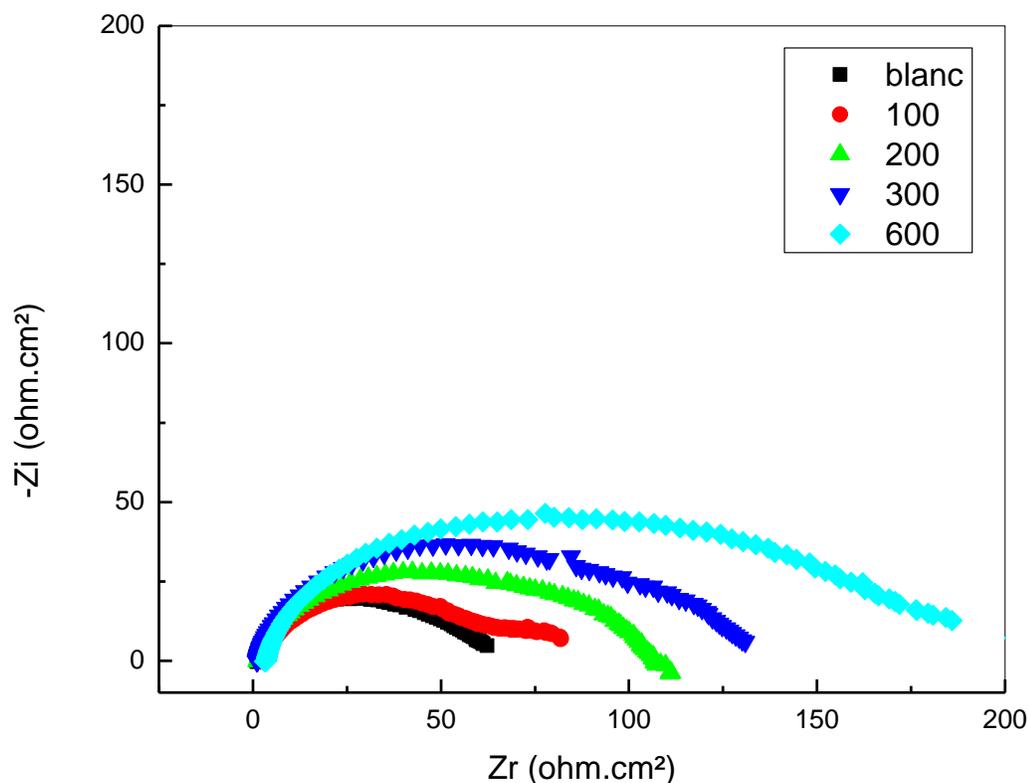


Figure. III. 10: Impédance électrochimique de l'acier AP I 5 L G B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EAIV (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C

Ces diagrammes (figure. III.10) 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 [32]. L'examen de la( figure III. 10). 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 [33]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitatives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'EAIV, indiquant que le

comportement de l'acier A P I 5G B vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait.

Les valeurs des paramètres électrochimiques déduites à partir des spectres d'impédance, le taux d'inhibition ( $\Theta$ ) et de l'efficacité inhibitrice (EI %) sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EAIV sont réunies dans le tableau-III.7

**Tableau-III.7:** Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier A P I G B dans 1M HCl à 20 °C.

C(ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{F/cm}^2$ )	$\Theta$	EI(%)
0	45.5	313.2	-	-
100	82.69	136.7	0.4497	44.97
200	105.12	134.9	0.5671	56.71
300	130.5	107.4	0.6513	65.13
400	140.2	95.14	0.6754	67.54
500	191.3	82.35	0.7621	76.21
600	336.5	48.12	0.8647	86.47

D'après les données présentées par le tableau III. 7 et la figure. III.13. les constatations sont déduites:

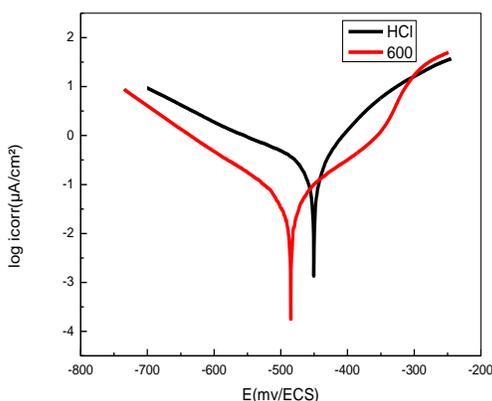
- La résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) augmente avec la concentration de l'EAIV jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 336.5  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  qui correspond à une efficacité maximale de l'ordre de 86.47 % a une concentration de 600 ppm. Ceci peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface de l'acier et l'action de l'extrait sur cette surface induisant ainsi une augmentation des valeurs de  $R_{tc}$  [35].
- L'augmentation de la concentration entraine la réduction de la capacité de la double couche  $C_{dc}$ . Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier A P I 5 G B formant une couche protectrice diminuant par conséquence le transfert de charge de la surface métallique vers la solution [36].

**IV.2.2.4. Effet de la température :**

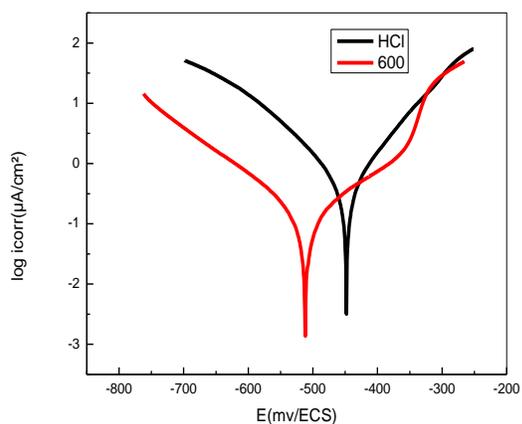
Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené les mêmes essais électrochimiques de l'acier API5 L-G B dans la solution 1M HCl en absence et en présence de l'EAIV et à différentes températures. L'ensemble des valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes courbes de polarisations potentiodynamique et des différentes courbes d'impédance électrochimique sont reportées sur le **Tableau-III.8**.

**Tableau.III.8.** Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API5 L G B dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 600 ppm d'EAIV.

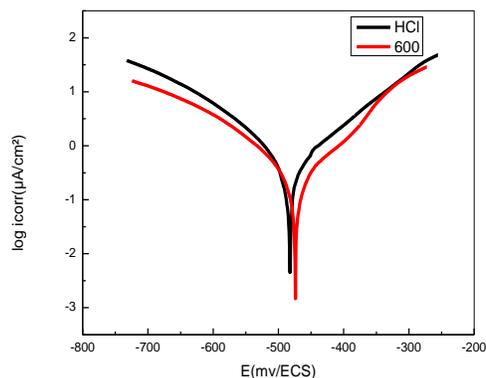
T (c <sub>o</sub> )	C (mg/l)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (m.v)	-β <sub>c</sub> (m.v)	Θ	EI(%)
20°C	blanc	0.7821	124.9	134.8	-	-
	600	0.1359	101.9	104.7	0.8262	82.62
30°C	blanc	0.3496	74.7	95.5	-	-
	600	0.0833	147.3	136.1	0.7617	76.17
40°C	blanc	0.4426	107.6	108.4	-	-
	600	0.1278	115.7	197.5	0.7112	71.12



20°C



30°C

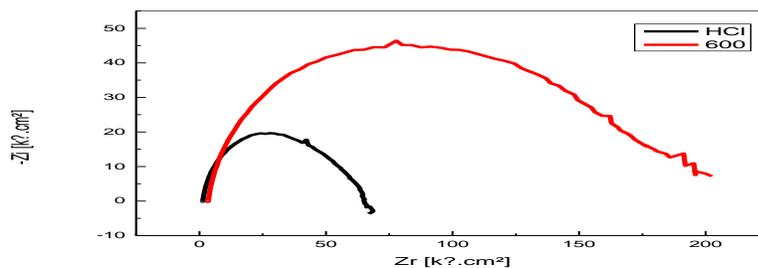


40°C

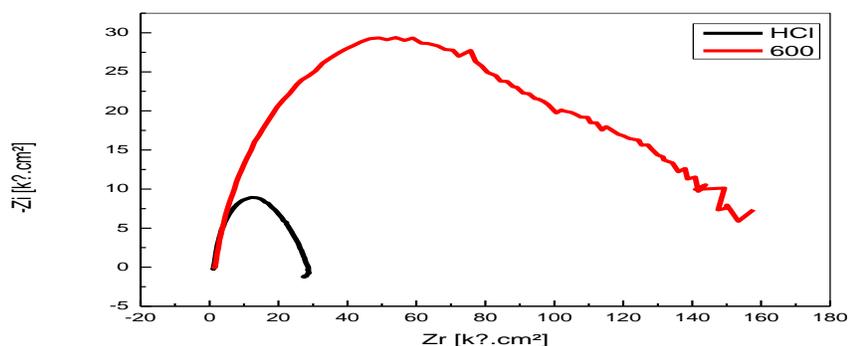
**Figure-III.11.** Courbes de polarisation obtenues pour différentes température dans la solution HCl 1M sans et avec l’ajout de 600 mg.L-1 de l’EAIV.

**Tableau III.9.** Résultats des essais d’impédance électrochimique dans la solution 1M HCl à différentes températures sans et avec l’ajout 600 mg.L-1 d’EAIV.

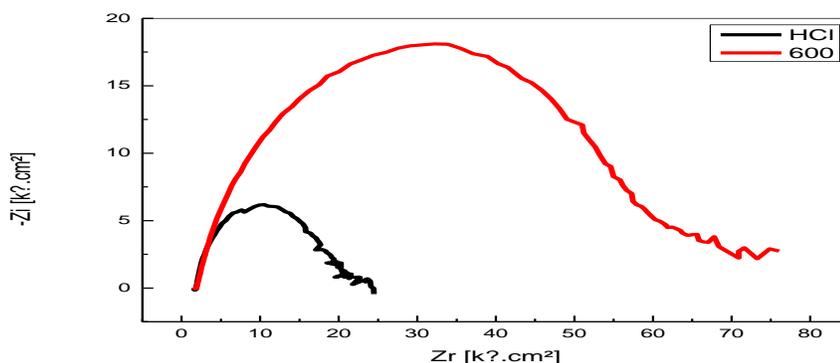
T (c <sub>o</sub> )	C (mg/l)	Rtc(Ω.cm <sup>2</sup> )	Cdc(µf.cm <sup>-2</sup> )	Θ	EI (%)
20°C	blanc	45.5	313.2	-	-
	600	336.5	48.2	0.8647	86.47
30°C	blanc	26.62	377.7	-	
	600	149.4	65.78	0.8218	82.18
40°C	blanc	21.9	515.1	-	
	600	93.17	55.69	0.7639	76.39



30°C



30°C



40°C

**Figure-III.12.** Courbes de E.I.S obtenues pour différentes température (20, 30 et 40) C° dans la de l'EAIV. -1M HCl sans et avec l'ajout de 600 mg.L<sup>-1</sup> de l'EAIV

L'examen des résultats présentés ci-dessus, permet de faire les remarques suivantes :

- En absence et en présence de l'EAIV, le comportement électrochimique de l'acier API5 L G B dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croit lorsque la température passe de 20 à 40 C°, la

résistance de transfert de charge, diminue lorsque la température augmente. Ce constat confirme la physisorption des molécules de l'EAIV [37, 38, 39].

- A 40 C° sans l'ajout de l'extrait, on a enregistré une valeur maximale de la densité de courant de corrosion qui est de l'ordre de 0.44 mA.cm<sup>-2</sup>, une résistance de transfert de charge minimale de l'ordre de 21.9 Ω.cm<sup>2</sup> par conséquent, l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre 86.47% à 20 C° à une valeur de l'ordre 76.39% à 40 C°. Ceci indique l'altération du processus d'adsorption correspondant par l'élévation de la température. Le taux de recouvrement est moins efficace 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. Le potentiel de corrosion est indépendant de la variation de la température, néanmoins selon la Figure-III. 11, les branches anodiques et cathodiques sont affectées, par conséquent les densités de courant de corrosion augmentent avec la température, confirmant le caractère mixte de l'extrait comme inhibiteur de corrosion [26].

## Conclusion

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API5 L G B dans l'acide chlorhydrique 1M par l'extrait d'acétate d'éthyle totaux de plante *Inula viscosa* qui est biodégradables et respectueux de l'environnement.

Les différents résultats obtenus ont permis de cité les points suivants :

- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait jusqu'à l'obtention d'un taux de recouvrement de 84.15% à 600 ppm (20°C).
- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées de l'extrait.
- ✓ Le tracé des courbes de polarisations montre que l'extrait de la plante joue le rôle d'un inhibiteur mixte.
- ✓ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de 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 transfert de charge (qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion) lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Preuve de la formation d'une couche protectrice.

**Références**

- [1] ASTM International, ASTM G1-03. Annual book of ASTM standards, (2003), 3, 2nd edn. (astminternational, conshohocken).
- [2] P.B. Raja, A. Kaleem Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, *Corros Sci*, 69, (2013), 292–301.
- [3] M. Lebrini, F. Robert, P.A. Blandinières, C. Roos, *Corros Sci*, 53, (2011), 692.
- [4] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J Chem*, (2011).
- [5] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, *Mater. Chem. Phys*, 141, (2013), 240.
- [6] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, *Alex. Eng. J*, 52, (2013), 129.
- [7] L. Li, X. Zhang, J. Lei, *Corros Sci*, 63, 7, (2012), 82-90.
- [8] A. El Bribri, A. M. Tabyaouia, B. Tabyaouia, H. El Attaric, F. Bentiss, *Mater. Chem. Phys*, 141 (2013) 240-247.
- [9] A.S. Yaro, Khadom AA, Wael RK, *Alex Eng J*, 52, (2013), 129-135.
- [10] A. El-Gendy Hamdy Nsh Thermodynamic, *Egypt J Petrol*, 22, (2013) 17-25.
- [11] M.A. Deyab, S.S. A. El-Rehim, *J. Inst. Chem. Eng.*, (2013).
- [12] M.H. Hussin, M.J. Kassim, *Mater. Chem. Phys*, 125 (2011), 461–468.
- [14] A. Hamdy, Nsh El-Gendy, *Egypt. J. Petr.*, (2013), 22-17.
- [20] A. K. Singh, S. Mohapatra, And B. Pani, *J. Ind. Eng. Chem.*, 33 (2016), 288-297.
- [15] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani, *Mater. Chem. Phys*, 131 (2012), 621-633.
- [16] A. Singh, V. K. Singh, And M. A. Quraishi, *Int. J. Corros.* doi/10.1155/2010/275983.
- [17] O. Rodovici, *Ann. Univ. Ferrara (Italie)*, 178, (1965).
- [18] P. Bommersbach, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [19] L. N. Putilova, S. A. Balezin, And V. P. Barranik, "Metallic Corrosion Inhibitors," New York: Pergamon Press, 196, (1960).
- [21] S. Papavinasam, "J. Sci. Eng. Corros., NACE International, Houston, 62-1, (2006).

- [22] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61, (2007), 3287.
- [23] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, *Mater Chem Phys*, 131 (2012), 621– 633.
- [24] Sh. Pournazari, M.H. Moayed, M. Rahimizadeh, *Corros Sci*, 71, (2013) 20–31.
- [25] M.A. Quraishi, MA Quraishi, HK Sharma, *Mater Chem Phys*, 122 (2010) 114–122.
- [27] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti Et M.Troquet, *Matér tech corros* , 36 (1988).
- [28] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Arab J Chem.* (2013),235-238.
- [29] K.P.V. Kumar, M. S. N. Pillai, And G. R. Thusnavis, *j. mater. sci. technol*, 7(12), (2011), 1143-1149.
- [30] M Bobina, A Kellenberger, JP Millet, C Muntean, *Corros Sci*, 69 (2013), 389–395.
- [31] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.*,( 2006), 253, 919-925.
- [32] F. Bentiss, M Traisnel, M Lagrenee , *Corros sci*, 42 (2000) 127-146.
- [33] M. Ehteshamzadeh, A. H. Jafari, Esmeel Naderia, M.G.Hosseini , *mater chem phys*, 113(20309) 936-993.
- [34] M. Benahmed, N. Djeddi, S. Akkal, H. Laouer, *Int J Ind Chem*, 7(2016), 109-120.
- [35] M.A. Quraishib,, A. Singh, V. Kumar Singh, D. Kumar Yadav, A. Kumar Singh, *Mat Chem Phys*, 122, (2010), 114–122.
- [36] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P. Millet , *corros.sci.*,. 69,( 2013., 389-395.
- [37] M. H. G, 2011. Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L –X60 en milieu CO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat de l'université de toulouse.
- [38] J. C. da Rocha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elai, 2010, *Corros, Sci*, 52, 2341.
- [39] Laamar My Rachid, 2010, *Les Technologies de laboratoire*, N° 20.