



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

Université Larbi TEBESSI-Tébessa

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

Département: Science de la matière

## MEMOIRE DE MASTER

**Domaine:** Science de la matière

**Filière:** Chimie

**Option:** Chimie des produits naturels

**Thème**

# Inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X-60 par les extraits de la plante *Margotia gummifera*

Présenté par:

**SOLTANI Habiba**

Devant le jury:

BOUGUessa Sabrina	M.C.A	Université de Tébessa	<b>Présidente</b>
BENAHMED Merzoug	<b>Prof</b>	Université de Tébessa	<b>Rapporteur</b>
BOUKHEDENA Wafia	M.A.A	Université de Tébessa	<b>Examinatrice</b>

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

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى اختبار مستخلصات ثاني كلور الميثان و الاسيتات ايتيل لنبته *Margotia gummifera* كمثبط لتآكل الصلب الكربوني في محلول حمضي (HCl 1M) باستعمال التقنيات التالية: فقدان الوزن، الاستقطاب و المطيافية للممانعة الكهروكيميائية. حيث بينت الدراسة أن زيادة تركيز المستخلص في المحلول يؤدي إلى زيادة كفاءة التثبيط و هذه الأخيرة تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة، كما بينت منحنيات الاستقطاب أن للمستخلصين سلوك المثبط من النوع المختلط. وقد أثبتت هذه الدراسة أن الامتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق لونقمير بالنسبة لكلا المستخلصين. وانه من نوع فزيائي. المقادير الحرارية الديناميكية تم حسابها و مناقشتها. النتائج المحصل عليها من خلال التقنيات المختلفة في توافق.

**الكلمات المفتاحية:** تثبيط التآكل، الصلب الكربوني، مستخلص النبته، الامتزاز.

# Abstract

The corrosion inhibition of C-steel in 1 M HCl solution by two extracts: (methylene dichloride and ethyl acetate extract) of *Margotia gummifera* was investigated using weight loss, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results obtained from these techniques show that, the inhibition efficiency of this inhibitor increased with increase in inhibitor concentration but decreased with rise in temperature. Adsorptions of both extracts follow the Langmuir adsorption isotherm and are physisorbed. The polarization measurement showed that these inhibitors are acting as mixed type inhibitors for both anodic and cathodic reactions. The apparent energies, enthalpies and entropies of the dissolution process were discussed. The results obtained from the different techniques were in good agreement.

**Keywords:** Corrosion inhibition, carbon steel, plant extract, adsorption.

# Résumé

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M par deux extraits: (dichlorométhane et acétate d'éthyle) de *Margotia gummifera* a été évaluée par les techniques gravimétrique, polarisation potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats obtenus de l'étude montrent que, l'efficacité inhibitrice a augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'accroissement de la température. L'adsorption des deux extraits suit l'isotherme d'adsorption Langmuir et sont physisorbées. Les courbes de polarisation ont montré que ces extraits agissent comme inhibiteurs de type mixte pour les réactions anodique et cathodique. Les énergies, les enthalpies et des entropies apparentes du processus de dissolution seront discutés. Les résultats obtenus à partir des différentes techniques étaient en bon accord.

**Mots clés :** Inhibition de la corrosion, acier au carbone, extraits de la plante, adsorption.

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes parents*

*A mon frère et mes sœurs*

*A toute ma famille*

*A toutes mes amies et mes camarades*

*A tous les personnes que j'aime*

## *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience pour terminer ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur BANAHMED Merzoug, le professeur à l'université de Tébessa d'avoir accepté de m'encadrer, pour son confiance, sa disponibilité, ses discussions constructives et pour ses qualités humaine et scientifiques qui m'ont permis la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer mes remerciement à madame BOUGUESSA Sabrina maitre de conférence à l'université de Tébessa d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

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

Mes sincères remerciements vont aussi à madame HANINI Karima maitre assistant à l'université de Tébessa pour leur aide et précieux conseils et sa grande gentillesse.

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

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*Merci*

**Table des matières**

Introduction générale .....	I
Références .....	III

**Chapitre I: Aperçu bibliographique.**

I.1. Introduction .....	1
I.2. Définition de la corrosion .....	1
I.3. Processus de la corrosion .....	1
I.3.1 Corrosion chimique .....	1
I.3.2 Corrosion bactérienne .....	1
I.3.3 Corrosion électrochimique .....	2
I.4 Facteurs responsables de la corrosion .....	2
I.5 Méthodes de protection contre la corrosion .....	2
I.5.1 Protection par revêtements .....	2
I.5.2 Protection électrochimique .....	3
I.5.3 Protection par les inhibiteurs .....	3
I.5.3.1 Définition de l'inhibiteur .....	3
I.5.3.2 Rôle de l'inhibiteur .....	3
I.5.3.3 Classification des inhibiteurs .....	3
I.5.3.3.1 Inhibiteurs à base de synthèse .....	4
I.5.3.3.2 Inhibiteurs d'origine naturelle .....	4
I.5.3.3.3 Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base de plante en milieu acide chlorhydrique .....	4
I.6 Types d'adsorption des inhibiteurs organiques .....	5
I.6.1 Isothermes d'adsorption .....	5
Références .....	7

**Chapitre II: Techniques et procédures expérimentales.**

II.1. Introduction .....	10
--------------------------	----

II.2. Méthode gravimétrique .....	10
II.3. Méthodes électrochimiques .....	11
II.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert .....	11
II.3.2. Courbes de polarisation .....	12
II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	13
II.4. Procédures expérimentales .....	14
II.4.1. Matériau utilisé .....	14
II.4.2. Milieu corrosif .....	14
II.4.3. Inhibiteurs utilisés .....	14
II.5. Rappel botanique de la plante <i>Margotia gummifera</i> .....	15
II.5.1. Description .....	15
II.5.2. Distribution .....	15
II.5.3. Position systématique de la plante <i>Margotia gummifera</i> .....	15
II.5.4. Synonymes de la plante <i>Margotia gummifera</i> .....	15
II.5.5. Quelques travaux antérieurs sur la plante <i>Margotia gummifera</i> .....	16
II.5.5.1. Métabolites secondaires .....	16
II.5.5.2. Analyse de l'huile essentielle .....	17
II.6. Préparation des extraits de la plante <i>Margotia gummifera</i> .....	17
Références .....	19

### **Chapitre III: Résultats et discussions.**

III.1. Introduction .....	21
III.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'EDMG sur la corrosion de l'acier API 5L-X60 .....	21
III.2.1. Méthode gravimétrique .....	21
III.2.1.1. Modèles d'isothermes .....	25
III.2.1.2. Mécanisme d'adsorption de l'EDMG .....	27
III.2.1.3. Energie d'activation apparente .....	30

III.2.2. Méthodes électrochimique .....	33
III.2.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps .....	34
III.2.2.2 Courbes de polarisation .....	35
III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	38
III.2.2.4 Circuit électrique équivalent .....	39
III.2.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes .....	41
III.2.4 Détermination du potentiel de charge nulle .....	41
III.2.5. Mécanisme d'inhibition .....	43
III.4. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'EAMG sur la corrosion de l'acier API 5L-X60 .....	43
III.4.1. Méthode gravimétrique .....	43
III.4.1.1: Modèle d'isotherme .....	46
III.4.1.2. Mécanisme d'adsorption de l'EAMG .....	48
III.4.1.3. Energie d'activation apparente .....	50
III.4.2. Méthodes électrochimiques .....	53
III.4.2.1. Courbes de polarisations .....	53
III.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	54
III.4.3. Circuit électrique équivalent .....	55
III.4.4. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes .....	56
III.5 Etude comparative entre les deux extraits de la plante <i>Margotia gummifera</i> .....	57
Références .....	59
Conclusion générale .....	63
Perspectives .....	64

Liste des tableaux		
Tableau N°	Titre	Page
I.1	Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base de plantes.	5
II.1	Composition chimique de l'acier <b>API 5L-X60</b> .	14
II.2	Place dans la systématique de la plante <i>Margotia gummifera</i> .	15
III.1	L'influence de la concentration de l' <b>EDMG</b> sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes température.	23
III.2	Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes température.	26
III.3	Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l' <b>EDMG</b> sur la surface de l'acier <b>API 5L X-60</b> .	28
III.4	Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l' <b>EDMG</b> sur la surface de l'acier <b>API 5L X-60</b> .	29
III.5	Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution <b>HCl (1M)</b> en absence et en présence de l' <b>EDMG</b> à différentes température.	33
III.6	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans <b>HCl (1M)</b> sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l' <b>EDMG</b> .	37
III.7	Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier <b>API 5L-X60</b> sans et avec l'ajout de l' <b>EDMG</b> .	39
III.8	L'influence de la concentration de l' <b>EAMG</b> sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes température.	44
III.9	Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes température.	47
III.10	Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l' <b>EAMG</b> sur la surface de l'acier <b>API 5L-X60</b> .	49
III.11	Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l' <b>EAMG</b> sur la surface de l'acier <b>API 5L X-60</b> .	50
III.12	Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution <b>HCl (1M)</b> en absence et en présence de l' <b>EAMG</b> à différentes température.	52
III.13	Paramètres électrochimique, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans <b>HCl (1M)</b> sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l' <b>EAMG</b> .	53
III.14	Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier <b>API 5L-X60</b> sans et avec l'ajout de l' <b>EAMG</b> .	55

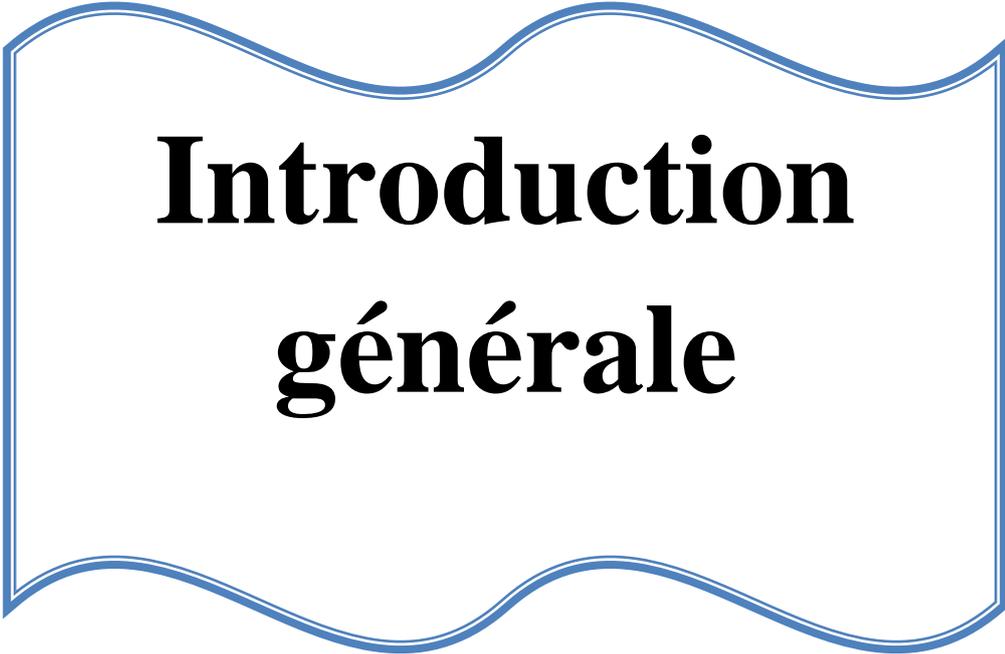
Liste des figures		
Figure N°	Titre	Page
II.1	Différentes allures de potentiel en fonction du temps d'immersions.	11
II.2	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	12
II.3	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).	13
II.4	Photographies de la plante <i>Margotia gummifera</i> .	16
II.5	La structure de l'acide gummiférolique	16
II.6	La structure de la margotianine	16
III.1	Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration de l'EDMG dans une solution HCl 1M à différentes températures.	24
III.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EDMG dans une solution HCl 1M à différentes températures.	24
III.3	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.	26
III.4	L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.	27
III.5	L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.	27
III.6	La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	29
III.7	La variation de logarithme la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.	31
III.8	La variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$	32
III.9	Dispositif des mesures électrochimiques.	34

III.10	Evolution du potentiel d'abandon en présence de l'EDMG à 20 °C.	35
III.11	Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans <b>HCl 1M</b> sans et avec différentes concentrations du l'EDMG.	36
III.12	Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans <b>HCl 1M</b> sans et avec différentes concentrations du l'EDMG.	38
III.13	CEE de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans une solution <b>HCl 1M</b> sans et avec l'ajout de l'EDMG.	40
III.14	Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans la solution <b>HCl (1M)</b>	40
III.15	Comparaison entre <b>EI%</b> déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de l'EDMG.	41
III.16	Variation de la résistance de polarisation en fonction du potentiel dans <b>1000 ppm</b> de l'EDMG.	42
III.17	La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EDMG à différentes températures.	45
III.18	La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EDMG à différentes températures.	46
III.19	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EDMG sur la surface de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans la solution <b>HCl 1M</b> à différentes températures.	47
III.20	L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'EDMG sur la surface de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans la solution <b>HCl 1M</b> à différentes températures.	48
III.21	L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'EDMG sur la surface de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans la solution <b>HCl 1M</b> à différentes températures.	48
III.22	La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	49
III.23	La variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température.	51
III.24	la variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$	52

III.25	Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans <b>HCl 1M</b> sans et avec différentes concentrations du l' <b>EAMG</b> .	53
III.26	Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans <b>HCl 1M</b> sans et avec différentes concentrations du l' <b>EAMG</b> .	54
III.27	CEE de l'acier <b>API 5L-X60</b> dans une solution <b>HCl 1M</b> sans et avec l'ajout de l' <b>EAMG</b> .	56
III.28	Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier <b>API5 L-X60</b> dans la solution <b>HCl 1M</b>	56
III.29	Comparaison entre <b>EI%</b> déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de l' <b>EAMG</b> .	57
III.30	Histogramme comparatif des efficacités inhibitrices moyennes pour différentes concentrations des deux extraits de la plante <i>Margotia gummifera</i> .	58

Symbole	Signification	Unité
$C_{dc}$	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$C$	Concentration	$\text{mg}/\text{L}$
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	$\text{L}/\text{mg}$
$\beta_a$	Coefficient de Tafel anodique	$\text{V}/\text{décade}$
$\beta_c$	Coefficient de Tafel cathodique	$\text{V}/\text{décade}$
$\Delta G^{\bullet}_{ads}$	Energie d'adsorption libre	$\text{KJ}/\text{mol}$
$\Delta H^{\bullet}_{ads}$	Enthalpie standard d'adsorption	$\text{KJ}/\text{mol}$
$\Delta S^{\bullet}_{ads}$	Entropie standard d'adsorption	$\text{J}/\text{mol.K}$
$E_a$	Energie d'activation	$\text{KJ}/\text{mol}$
$E^{\bullet}_a$	Energie d'activation en absence	$\text{KJ}/\text{mol}$
$E_a^{inh}$	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	$\text{KJ}/\text{mol}$
$\Delta H^{\bullet}_a$	L'enthalpie standard d'activation	$\text{KJ}/\text{mol}$
$\Delta S^{\bullet}_a$	L'entropie standard d'activation	$\text{J}/\text{mol.K}$
$Z$	Impédance	$\Omega. \text{cm}^2$
$\text{Re}(Z)$	Partie réelle de l'impédance	$\Omega. \text{cm}^2$
$\text{Im}(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance	$\Omega. \text{cm}^2$
$E_r$	Le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov	$\text{V}$
$E_{PCN}$	Potentiel de charge nulle	$\text{V}$
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	$\text{V}$
$R$	Constante des gaz parfaits	$\text{J}/\text{K.mol}$
$V_{corr}$	Vitesse de la corrosion	$\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$
$\theta$	Taux de recouvrement	-
$\text{EI}$	Efficacité inhibitrice	%
$T$	Température	$\text{C}^{\circ}$
$t$	temps	$\text{h}$
$\theta$	Taux de recouvrement	-
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega. \text{cm}^2$

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique.
NACE	National Association of Corrosion Engineers.
O, N, S	Oxygène, azote, soufre.
HCl	Acide chlorhydrique.
1 M	Une fois molaire.
DCM	Dichlorométhane.
AcOEt	Acétate d'éthyle.
<i>n</i> -BuOH	Butanol
EDMG	Extrait dichlorométhane de la plante <i>Margotia gummifera</i> .
EAMG	Extrait acétate d'éthyle de la plante <i>Margotia gummifera</i> .
$E_{ocp}$	Potentiel à circuit ouvert.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
CEE	Circuit électrique équivalent.
Hz	Hertz.
min	Minute.
$Cl^-$	Chlorure.



# **Introduction générale**

## Introduction

Les bonnes propriétés mécaniques et le coût compétitif des aciers au carbone sont des facteurs qui encouragent leurs utilisations dans divers domaines. Quoique, ces matériaux qui sont la base de construction des différents équipements et installations sont soumis à diverses formes de dégradation due à la corrosion. Cette dernière conduit à des conséquences graves voire désastreuses, on cite par exemple: l'arrêt de production, remplacement des pièces corrodés, les accidents et le mauvais impact sur l'environnement. Ce qui mène à des lourdes incidences économiques et écologiques.

Les acides sont le type de solution agressive le plus couramment utilisé pour le décapage, le détartrage, le nettoyage industriel [1] et ont aussi des grandes applications lors des procédés industriels dans le raffinage du pétrole.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion. La plupart de ces inhibiteurs sont des composés organiques à base de synthèse qui contiennent des hétéroatomes comme le soufre, l'oxygène, l'azote ...[2, 3] et présentent une bonne efficacité inhibitrice. Néanmoins, au cours de ces dernières années, il a eu une prise de conscience croissante de la toxicité des produits chimiques tant sur l'environnement que sur la santé humaine. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées dans le but de trouver un moyen de remplacer les produits chimiques synthétiques nocifs utilisés comme inhibiteurs de corrosion, par des substances naturelles, facilement disponibles et respectueuses de l'environnement. Une lecture attentive de la littérature révèle clairement que l'ère des inhibiteurs verts a déjà commencé.

Certaines investigations ont été récemment faites sur les propriétés inhibitrices de corrosion des produits naturels d'origine végétale, et ont été révélées qu'une grande majorité de ces produits présentent une bonne efficacité vis-à-vis la corrosion [4-8].

Le but de la présente étude est l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des deux extraits de la plante *Margotia gummifera* contre la corrosion de l'acier **API 5L-X60** en milieu acide chlorhydrique une fois molaire.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail développé dans ce mémoire que nous avons répartie en trois chapitres, de la façon suivante

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

Le deuxième chapitre présent l'ensemble des techniques expérimentales utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre: Résultats et discussions.

A la fin de ce manuscrit seront présentées une conclusion générale et les perspectives envisagées.

*Références*

- [1] Adewuyi, A., A. Gupfert, and T. Wolff, Succinyl amide gemini surfactant from *Adenopus breviflorus* seed oil: A potential corrosion inhibitor of mild steel in acidic medium. *Industrial crops and products*, 2014. **52**: p. 439-449.
- [2] Hmamou, D.B., et *al.*, Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches. *Journal of environmental chemical engineering*, 2015. **3**(3): p. 2031-2041.
- [3] Ramya, K., et *al.*, Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 2015. **149**: p. 632-647.
- [4] Ekpe, U., E. Ebenso, and U. Ibok, Inhibitory action of *Azadirachta indica* leaves extract on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *JW Afri. Sci. Assoc*, 1994. **37**: p. 13-30.
- [5] Ebenso, E. and U. Ekpe, Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using *Carica papaya* leaves extract. *W. Afri. J. Biol. Appl. Chem*, 1996. **41**: p. 21-27.
- [6] Avwiri, G.O. and F. Igho, Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media. *Materials Letters*, 2003. **57**(22-23): p. 3705-3711.
- [7] El-Etre, A., M. Abdallah, and Z. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using *lawsonia* extract. *Corrosion Science*, 2005. **47**(2): p. 385-395.
- [8] El-Etre, A., *Khillah* extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. *Applied Surface Science*, 2006. **252**(24): p. 8521-8525.



**Chapitre I**  
**Aperçu**  
**bibliographique**

## **I.1. Introduction**

Malgré tous les efforts souscrits pour endiguer ou ralentir la corrosion des métaux, ce phénomène reste le problème majeur qui touche toutes les installations métalliques. Il a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation de plus grande de ces métaux dans la vie moderne. Ce phénomène de dégradation cause chaque année des lourdes incidences économiques, par exemple en 2016, l'association nationale des ingénieurs de la corrosion a estimée la perte économique globale due à la corrosion à environ 2.5 billions de dollars [1].

## **I.2. Définition de la corrosion**

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers), la corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [2].

## **I.3. Processus de la corrosion**

Selon la nature de l'environnement avec lequel le matériau rentre en interaction, il existe différentes processus de corrosion: chimique, bactérienne et électrochimique... etc.

### **I.3.1 Corrosion chimique**

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de la corrosion électrochimique [3].

### **I.3.2 Corrosion bactérienne**

La corrosion bactérienne rassemble «tous les phénomènes de corrosion où les bactéries, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement». C'est un cas particulier de la corrosion électrochimique qui concerne un métal en contact avec une phase aqueuse [4].

### I.3.3 Corrosion électrochimique

Du fait de sa complexité, la corrosion électrochimique focalise le plus intérêt des chercheurs, il se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micropiles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [3].

### I.4 Facteurs responsables de la corrosion [5]

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs:

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, chocs, frottements...).

### I.5 Méthodes de protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, il existe plusieurs méthodes pour lutter contre ce phénomène de dégradation :

#### I.5.1 Protection par revêtements [6, 7]

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques:

##### A. Revêtements non métalliques

- Peinture.
- Résine.
- Matière plastique.

##### B. Revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets.

### I.5.2 Protection électrochimique [6]

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle. On distingue deux méthodes de protection:

- La protection cathodique.
- La protection anodique.

### I.5.3 Protection par les inhibiteurs

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleurs techniques qui assure la protection des matériaux lorsqu'ils sont exposés à des environnements très agressifs tels que les milieux acides.

#### I.5.3.1 Définition de l'inhibiteur

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [8].

#### I.5.3.2 Rôle de l'inhibiteur

Le rôle des inhibiteurs est de former une barrière d'une ou plusieurs couches moléculaires contre les attaques acides. Cette action protectrice est souvent associée à une adsorption chimique et/ou physique impliquant une variation de la charge de la substance adsorbée et un transfert de charge d'une phase à l'autre [9]

#### I.5.3.3 Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de la corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [10]. Concernant les inhibiteurs organiques, on distingue les inhibiteurs à base de synthèse et ceux d'origine naturelle.

#### **I.5.3.3.1 Inhibiteurs à base de synthèse**

Les composés organiques, issue de synthèse, susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, des hétéroatomes O, N, S... L'utilisation de ces composés pour réduire les attaques de corrosion sur l'acier a été étudiée en détail, par plusieurs chercheurs, et a présenté de bonne efficacité inhibitrice [11-13]. Néanmoins leur utilisation est limitée à cause de leurs coûts, leurs toxicités et non-biodégradabilité [14]. C'est pour ces raisons la recherche d'autre source d'inhibiteur est indispensable.

#### **I.5.3.3.2 Inhibiteurs d'origine naturelle**

Les plantes constituent une source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs [15, 16]. L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup d'extraits issus de ces plantes pourrait être due à la présence des constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, les flavonoïdes... Même la présence des tannins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion [17].

#### **I.5.3.3.3 Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base de plante en milieu acide chlorhydrique**

Plusieurs extraits de plante ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion des différents métaux en milieu acide chlorhydrique, notamment pour l'inhibition de la corrosion des aciers qui sont largement utilisés dans le domaine industriel.

Le tableau I.1 présente quelques travaux antérieurs sur les inhibiteurs indigènes des plantes. En mentionnant les concentrations critiques et l'efficacité inhibitrice de ces extraits.

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

Produit vert	Concentration (HCl)	Concentration critique (ppm)	EI (%)	Référence
Extrait de feuilles de <i>Chrysophyllum albidum</i>	1M	1000	82.02	[18]
Extrait d' <i>Euphorbia falcata</i>	1M	3000	93	[19]
Extrait d'alcaloïdes de <i>Aniba rosaeodora</i>	1M	200	95.3	[20]
Extrait de <i>Bupleurum lancifolium</i>	1M	700	95.32	[21]
Extrait de <i>Rothmannia longiflora</i>	1M	1000	83.70	[22]
Extrait de <i>Spirulina platensi</i>	1M	500	75.82	[23]
Extrait de <i>Saccocalyx satureioides</i>	1M	900	86	[24]
Extrait de <i>Ammi visnaga</i>	2M	300	98.27	[25]
Extrait de <i>Uncaria gambir</i>	1M	5000	94.71	[26]
Extrait des feuilles de <i>Murraya koenigii</i>	1M	600	97.54	[27]

## I.6 Types d'adsorption des inhibiteurs organiques

L'inhibition de la corrosion par les composés organiques dépend généralement de leur adsorption à la surface du métal, qui peut être décrite par deux principaux types d'interaction: la physisorption et la chimisorption. Le premier est dû aux forces de Van der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal chargée. Ce type est réversible, contrairement à l'adsorption chimique, qui est irréversible et implique un transfert électronique entre les orbitales du métal et les molécules inhibitrices. Ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes [28].

### I.6.1 Isothermes d'adsorption

Les observations expérimentales ont mené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques (Langmuir, Temkin, Freundlich...) pour décrire les isothermes d'adsorption. Le plus connu, c'est le modèle de Langmuir qui suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, les interactions entre les particules adsorbées sont négligées [5].

Langmuir a établi une équation de la forme:

**Langmuir:**  $\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$

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

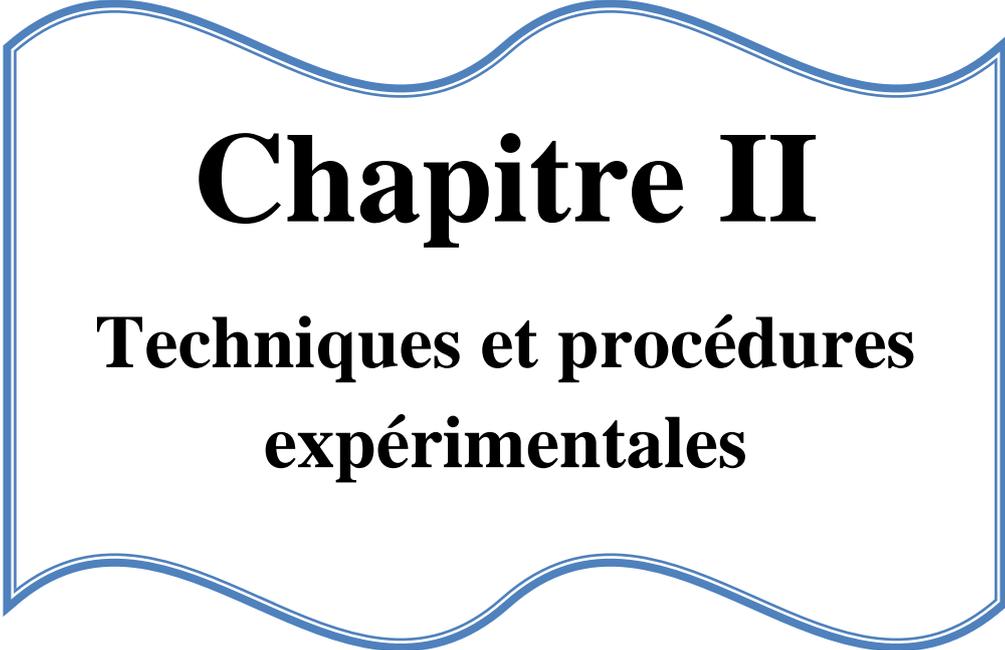
$C$  : est la concentration de l'inhibiteur.

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

*Références*

- [1] Haque, J., et *al.*, Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl) thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. **225**: p. 848-855.
- [2] NACE Glossary of corrosion Terms. *Materials Protection.*, 4, 79. .
- [3] Daufin, G. and J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. *Le Lait*, 1971. **51**(507): p. 375-398.
- [4] Marchal, R., Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology*, 1999. **54**(5): p. 649-659.
- [5] Landolt, D., *Traité des matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires romandes, Lausanne, 1993.
- [6] Nouredine, M.T., thèse de magister. Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.
- [7] Souhila, S., Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction. 2010.
- [8] NACE Glossary of Corrosion Terms, M.P., edition 4, 1979. .
- [9] Rani, B. and B.B.J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. *International Journal of Corrosion*, 2012. **2012**.
- [10] Srisuwan, N., Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, 2008.
- [11] Ali, S.A., M. Saeed, and S. Rahman, The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 2003. **45**(2): p. 253-266.
- [12] Krim, O., et *al.*, 2,5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2008. **26**(3): p. 283-289.
- [13] Kumar, C.P. and K. Mohana, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. **45**(3): p. 1031-1042.
- [14] Ibrahim, T., H. Alayan, and Y. Al Mowaqet, The effect of *Thyme* leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Progress in Organic Coatings*, 2012. **75**(4): p. 456-462.
- [15] Ameer, M. and A. Fekry, Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound. *Progress in Organic Coatings*, 2011. **71**(4): p. 343-349.
- [16] Al-Turkustani, A., S. Arab, and L. Al-Qarni, *Medicago Sativa* plant as safe inhibitor on the corrosion of steel in 2.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2011. **15**(1): p. 73-82.
- [17] Raja, P.B. and M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *materials letters*, 2008. **62**(1): p. 113-116.
- [18] Akalezi, C.O. and E.E. Oguzie, Evaluation of anticorrosion properties of *Chrysophyllum albidum* leaves extract for mild steel protection in acidic media. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2016. **7**(1): p. 81-92.
- [19] El Bribri, A., et *al.*, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. *Materials chemistry and physics*, 2013. **141**(1): p. 240-247.
- [20] Chevalier, M., et *al.*, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, 2014. **131**: p. 96-105.

- [21] Benahmed, M., et al., Steel Corrosion Inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) Extract in Acid Solution. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015. **68**(3): p. 393-401.
- [22] Akalezi, C.O., et al., *Rothmannia longiflora* extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. International Journal of Industrial Chemistry, 2015. **6**(4): p. 273-284.
- [23] Kamal, C. and M.G. Sethuraman, *Spirulina platensis* A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel. Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**(2): p. 155-161.
- [24] Benahmed, M., et al., *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**(2): p. 109-120.
- [25] El-Etre, A.Y., *Khillah* extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. Applied Surface Science, 2006. **252**(24): p. 8521-8525.
- [26] Hussin, M.H. and M.J. Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1M HCl. Materials Chemistry and Physics, 2011. **125**(3): p. 461-468.
- [27] Quraishi, M.A., et al., Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. Materials Chemistry and Physics, 2010. **122**(1): p. 114-122.
- [28] Milcard Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de doctorat, Soutenue le 18 Janvier 2013 à Cayenne(Université des Antilles et de la Guyane).



# **Chapitre II**

**Techniques et procédures  
expérimentales**

**II.1. Introduction**

Les méthodes d'évaluation de la corrosion ainsi que l'inhibition sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus cités dans la littérature sont: La méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques (stationnaires et non-stationnaires). Ces méthodes permettent de déterminer les concentrations efficaces pour une bonne protection contre la corrosion, puis la détermination des mécanismes d'action des inhibiteurs.

Ce chapitre mentionne les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ce travail.

**II.2. Méthode gravimétrique**

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  d'un échantillon de surface **S**, pendant un temps d'immersion **t** dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Cette méthode permet l'évaluation de la vitesse de corrosion qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps elle est déterminé par la formule suivante [1, 2]:

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

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

**m<sub>1</sub>**: C'est la masse de l'échantillon avant l'essai en mg.

**m<sub>2</sub>**: C'est la masse de l'échantillon après l'essai en mg.

**S**: La surface des échantillons en cm<sup>2</sup>.

**t**: Le temps d'immersion des échantillons dans la solution en heures.

Le taux de recouvrement **θ** et l'efficacité inhibitrice **EI** (%) sont calculés par les équations suivantes[3]:

$$\theta = \frac{v_{corr} - v_{corr}^{inh}}{v_{corr}} \dots\dots\dots (II.3)$$

$$EI(\%) = \theta. 100 \dots\dots\dots (II.4)$$

$V_{corr}^{\bullet}$  et  $V_{corr}^{\bullet inh}$  sont respectivement les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif sans et avec addition de l'inhibiteur.

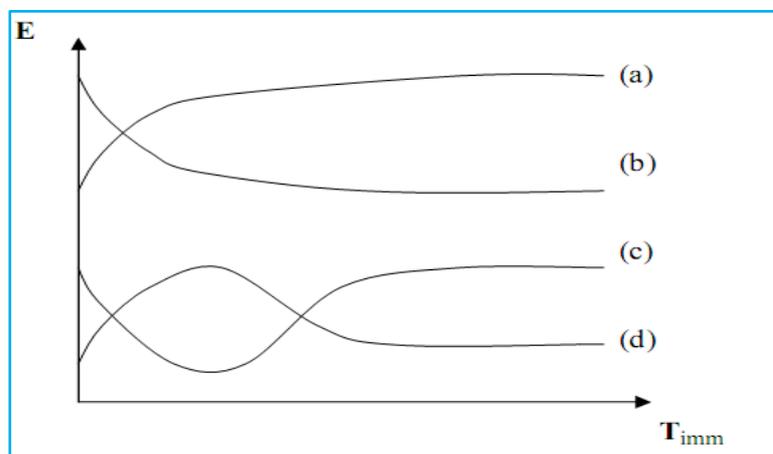
### II.3. Méthodes électrochimiques

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

#### II.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Appelé encore potentiel d'abandon ou potentiel libre, cette technique apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface électrode de travail /électrolyte: corrosion, passivation.....et indique le type de l'inhibiteur suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur.

Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la figure II.1 [4]



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

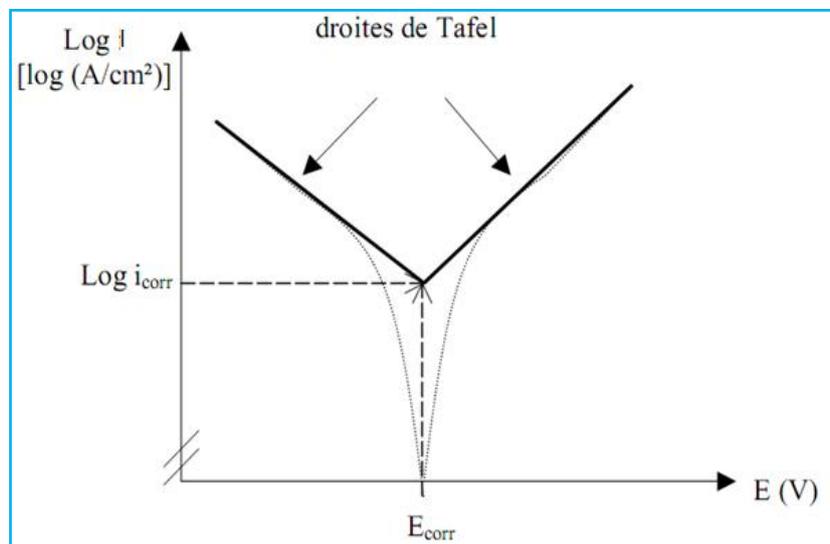
- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation.
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble.
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque.
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

**II.3.2. Courbes de polarisation**

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

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail[5].

A fin de déterminer les paramètres électrochimiques expérimentalement, une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel. Les pentes de Tafel cathodiques  $\beta_c$  et anodiques  $\beta_a$ , les densités de courant  $I_{corr}$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  sont obtenus graphiquement par l'intersection de droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion en estimant que la cinétique des réactions électrochimiques responsables de la corrosion est limitée par l'étape de transfert de charges [6].



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

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [7, 8]:

$$EI\% = \frac{I_{corr}^o - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}^o} \dots\dots\dots (II.5)$$

$I_{\text{corr}}^{\circ}$  et  $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur (l'extrait de la plante).

Ces techniques stationnaires restent insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, l'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable:

### II.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure d'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

Parmi les différentes méthodes transitoires la méthode d'impédance est la plus utilisée en corrosion. On l'applique entre autres à l'étude de mécanisme réactionnel, à la caractérisation de couches superficielles[9]. Elle permet de déterminer les phénomènes qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte.

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes:

- ✓ Le premier mode est une représentation graphique dans le plan de Nyquist.
- ✓ Le deuxième mode est une représentation de Bode.

Pour notre étude les diagrammes d'impédance sont présentés dans le plan de Nyquist, l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie imaginaire (Figure- II.3).

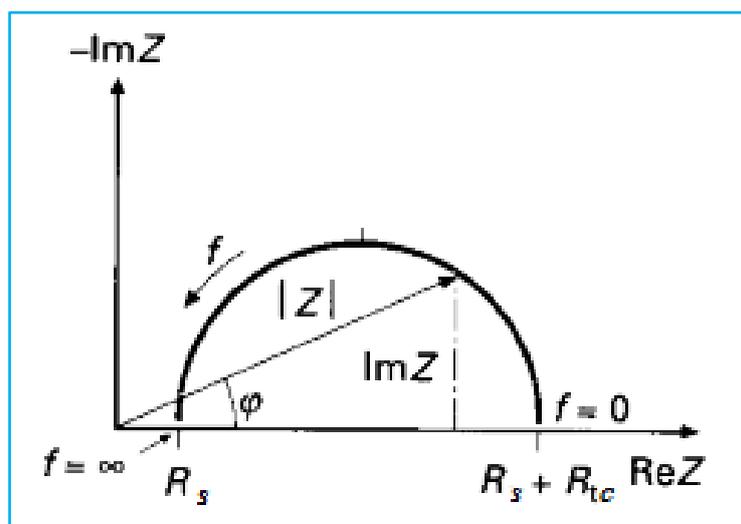


Figure-II.3: Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système.

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

L'efficacité inhibitrice EI% est calculée en appliquant la relation suivante [7, 8]:

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

L'utilisation de ces techniques nécessite la préparation des échantillons (Aciers) et les milieux électrolytiques (HCl 1M) ainsi que les solutions inhibitrices.

## II.4. Procédures expérimentales

### II.4.1. Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est un acier de type **API 5L-X60** dont la composition est détaillée dans le tableau **II.1**.

**Tableau-II.1:** Composition chimique de l'acier **API 5L-X60**.

Elément	Carbone	Manganèse	Phosphore	Soufre	Fe
%	0,26	1,35	0,03	0,03	Le reste

### II.4.2. Milieu corrosif

Le milieu d'étude est une solution d'acide chloridrique une fois molaire obtenue par la dilution, à l'eau distillée, de l'acide commerciale (AR) grade 37% (Merck).

### II.4.3. Inhibiteurs utilisés:

Dans le présent travail, on a étudié l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier **API 5L-X60** des deux extraits de la plante *Margotia gummifera*: L'extrait dichlorométhane et l'extrait d'acétate d'éthyle.

## II.5. Rappel botanique de la plante *Margotia gummifera*

### II.5.1. Description

*Margotia gummifera* est une plante herbacée, vivaces, à grosses racines pivotante tige dressée, cylindrique, légèrement striée, peu ramifiée, glabre, entourée à sa base de restes de graines foliaires, feuilles basales dispersées (3-4) pennatiséquées, fleurs blanches, à sépale à dent bien visibles, elle fleurit en juin-août [10, 11].

### II.5.2. Distribution

*Margotia* est un genre monospécifique endémique de la péninsule ibérique et de l'Afrique du Nord (L'Algérie et la Tunisie) [11].

### II.5.3. Position systématique de la plante *Margotia gummifera* [12]

**Tableau-II.2:** Place dans la systématique de la plante *Margotia gummifera*.

<b>Ordre</b>	Apiales
<b>Famille</b>	Apiaceae
<b>Genre</b>	<i>Margotia</i>
<b>Espèce</b>	<i>Margotia gummifera</i>

### II.5.4. Les synonymes de la plante *Margotia gummifera*:

Le genre *Margotia* est représenté dans la flore algérienne par une seule espèce qui est *Margotia gummifera*[13], elle admet les synonymes suivants: *Laserpitium gummiferum*, *Thapsia gummifera*, *Margotia laserpitioides*, *Elaeoselinum gummiferum* et *Laserpitium thapsiaeforme* [11].



**Figure-II.4:** Photographies de la plante *Margotia gummifera* [14].

## II.5.5. Quelques travaux antérieurs sur la plante *Margotia gummifera*

### II.5.5.1. Métabolites secondaires

Les racines et la partie aérienne de la plante *Margotia gummifera* endémique de la péninsule ibérique ont été examinées. L'étude de l'espèce conduit à isoler quelques molécules, parmi ces molécules: l'acide gummiférolique (figure-II.5) [15] margotianine (figure-II.6 ) [16].

**Figure-II.5:** La structure de l'acide gummiférolique

**Figure-II.6:** La structure de la margotianine

### II.5.5.2. L'analyse de l'huile essentielle

L'étude de Valent et al. (2013) a montré que l'huile essentielle de la plante *Margotia gummifera* récolté en trois régions de Portugal (Cabo Sardão, Cabo de São Vicent et Sagres) a caractérisé par une teneur élevée en hydrocarbures monoterpénique, étant les principaux composés sont les : Le myrcène (20.4-23%) et le sabinène (21-23.5%) [17].

### II.6. Préparation des extraits de la plante *Margotia gummifera*

Les parties aériennes de la plante sont coupées en petites morceaux, puis extraites par macération dans un mélange hydrométhanolique (7/3) en volume pendant 24 heures. L'opération est répétée trois fois. Après concentration à pression réduite à 75°C, jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux. Ce dernier est repris par de l'eau bouillante, une décantation pendant deux nuits permet l'élimination de la chlorophylle, les graisses et les autres impuretés. Le mélange filtré est repris trois fois à la suite par le dichlorométhane. Après concentration à sec sous vide on obtient un extrait dichlorométhane de **1.66g**. On extrait la phase aqueuse dans l'acétate d'éthyle; on obtient de ce fait, et après concentration à sec, un extrait acétate d'éthyle de **2.2717g**. On extrait la phase aqueuse dans du *n*-butanol; on obtient après concentration à sec un extrait butanolique de **7.4715g**.

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

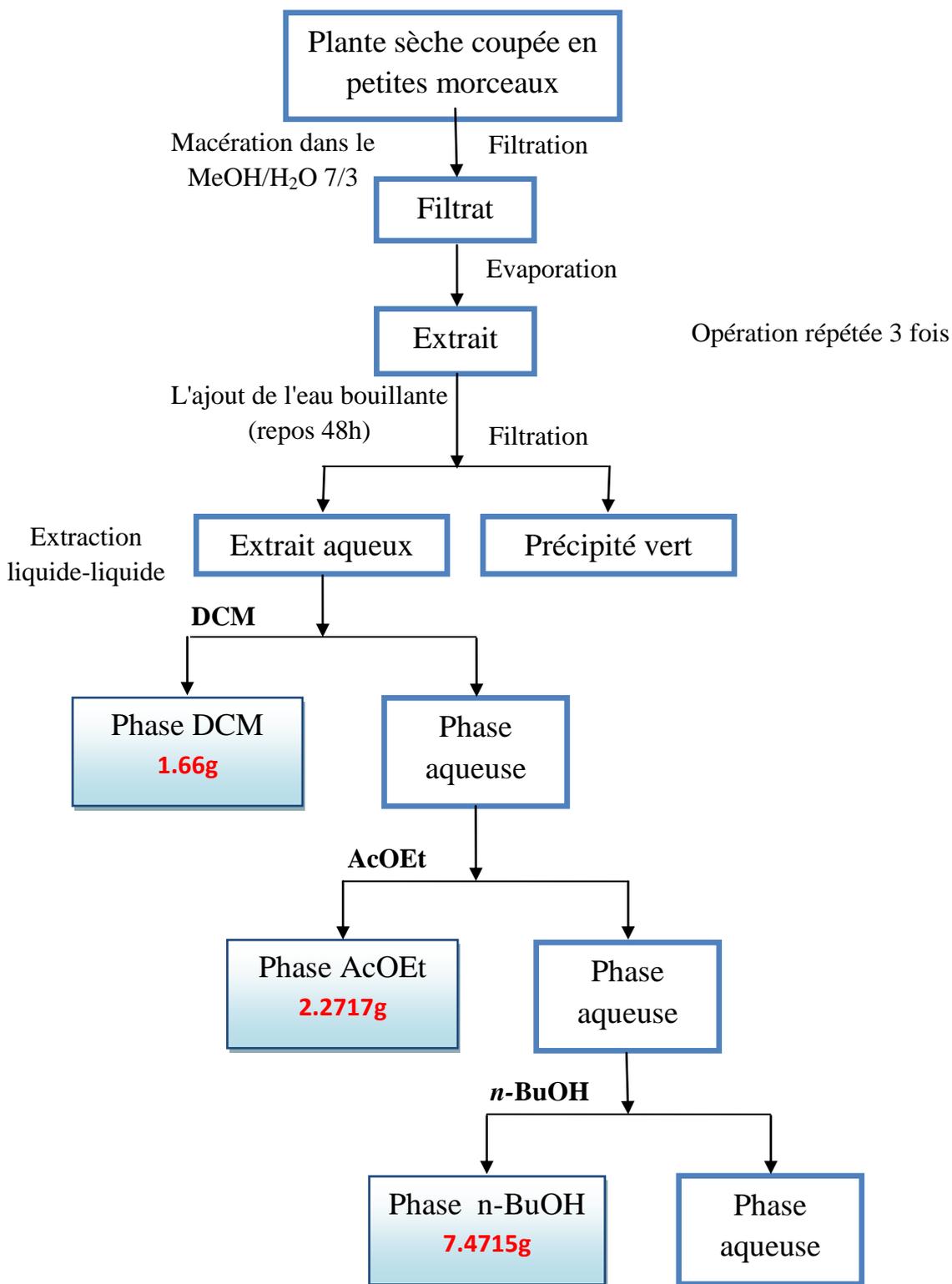


Figure-II.7: Protocole d'extraction de la plante *Margotia gummifera*.

*Références*

- [1] Li, X., S. Deng, and H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by *bamboo* leaf extract. *Corrosion Science*, 2012. **62**: p. 163-175.
- [2] Okafor, P.C., et al., Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 2008. **50**(8): p. 2310-2317.
- [3] Daoud, D., et al., Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, *Corrosion Science* 2015. p. 21-37.
- [4] Liening, E.L., *Electrochemical Corrosion Testing Techniques*. National Association of Corrosion Engineers, Process Industries Corrosion--the Theory and Practice, 1986: p. 85-122.
- [5] Bommersbach, P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, 2005, INSA Lyon.
- [6] Boulkroune, M., Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide Doctorat en science en chimie Soutenu le : 04/ 02/ 2014.
- [7] Abdel-Gaber, A.M., et al., Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion science*, 2006. **48**(9): p. 2765-2779.
- [8] Pereira, S.S.d.A.A., et al., Inhibitory action of aqueous *garlic peel* extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion science*, 2012. **65**: p. 360-366.
- [9] Landolt, D., *Traité de matériau, corrosion et chimie de surface des métaux*. Presses polytechniques et universitaire romandes, Lausanne, 1993.
- [10] <http://www.floramaroccana.fr/margotia-gummifera.html>.
- [11] Silvestre Domingo, S. and F.J. García Martín, Revisión de los géneros *Elaeoselinum Koch ex DC*, *Margotia Boiss.* y *Distichoselinum García Martín & Silvestre (Umbelliferae)*. *Lagascalía*, 1985. **13**: p. 205-237.
- [12] Bouhekrit, M., Etude de la composition chimique et de l'activité biologique des huiles essentielles de deux Apiacea *Elaeoselinum asclepium (L.) Bertol.* et *Margotia gummifera (Desf.) Lange*. Thèse de doctorat soutenue le : 15/01/2018
- [13] Benahmed, M., Contribution à l'étude phytochimique de deux plantes de la famille des Apiaceae: *Carum montanum Coss. & Dur.* et *Bupleurum montanum Coss.* Thèse de doctorat. Soutenu en 2009.
- [14] [http://www.florasilvestre.es/mediterranea/Umbelliferae/Margotia\\_gummifera.htm](http://www.florasilvestre.es/mediterranea/Umbelliferae/Margotia_gummifera.htm).
- [15] Pinar, M., B. Rodríguez, and A. Alemany, Gummiferolic acid, a new ent-atis-16-ene diterpenoid from *Margotia gummifera*. *Phytochemistry*, 1978. **17**(9): p. 1637-1640.
- [16] Rodríguez, B. and M. Pinar, *Margotianin, a new diterpenoid from Margotia gummifera*. *Phytochemistry*, 1979. **18**(5): p. 891-893.
- [17] Valente, J., et al., *Margotia gummifera* essential oil as a source of anti-inflammatory drugs. *Industrial crops and products*, 2013. **47**: p. 86-91.



# **Chapitre III**

**Résultats et discussions**

### III.1. Introduction

Le pouvoir inhibiteur des deux extraits de la plante *Margotia gummifera* (l'EDMG et l'EAMG) sur la corrosion de l'acier **API 5L-X60** en milieu **HCl 1 M**, a été évalué en utilisant les techniques expérimentales suivantes:

- ✚ La méthode gravimétrique.
- ✚ Les méthodes électrochimiques.

Dans ce chapitre, on va présenter et discuter les résultats obtenus à partir de ces méthodes.

### III.2. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'EDMG sur la corrosion de l'acier API 5L-X60

#### III.2.1. Méthode gravimétrique

Les mesures de perte en poids représentent une première alternative dans l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution agressive. Cette méthode nous permet d'estimer la vitesse de corrosion et de déduire l'efficacité inhibitrice pour chaque concentration de l'extrait testé.

Avant chaque essai les échantillons subissent un prétraitement, qui consiste en un polissage aux papiers abrasifs de différentes granulométries de plus en plus fine (400, 800, 1200, 2000). Après le calcul de leur surface, ils sont rincés à l'acétone puis lavés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés. Ensuite, ces derniers sont suspendus dans une solution **HCl 1M** aéré, stagnante pendant 2 heures en absence et en présence de différentes concentrations de l'EDMG à différentes température.

La vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont donnés par les relations suivantes:

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

$\Delta m$ : La perte en masse en mg.

**S**: La surface des échantillons en cm<sup>2</sup>.

## Chapitre III : Résultats et discussions

---

t: Le temps d'immersion des échantillons dans la solution en heures.

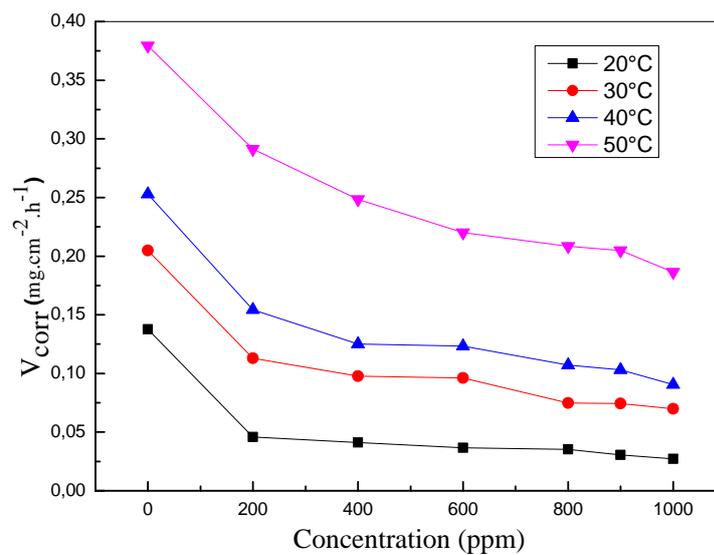
$$\theta = \frac{V_{corr}^* - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^*} \dots\dots\dots (III.2)$$

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

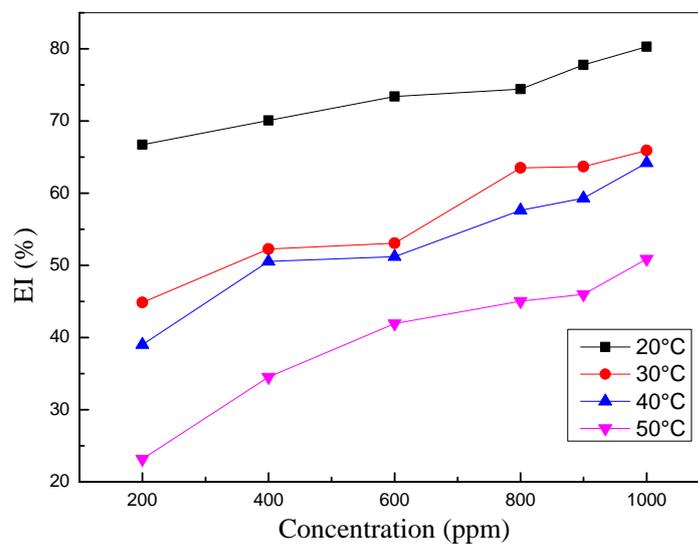
$V_{corr}^*$  et  $V_{corr}^{inh}$  sont les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

**Tableau- III.1:** L'influence de la concentration de l'EDMG sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes température.

$C_{ppm}$ (ppm)	20°C			30°C			40°C			50°C		
	$V_{corr}$ ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	$\theta$	EI (%)									
<b>Blanc</b>	0.1376	-	-	0.2049	-	-	0.2530	-	-	0.3793	-	-
<b>200</b>	0.0458	0.6671	66.71	0.1130	0.4485	44.85	0.1543	0.3901	39.01	0.2914	0.2317	23.17
<b>400</b>	0.0412	0.7006	70.06	0.0978	0.5227	52.27	0.1251	0.5055	50.55	0.2483	0.3454	34.54
<b>600</b>	0.0366	0.7340	73.40	0.0962	0.5305	53.05	0.1234	0.5122	51.22	0.2202	0.4194	41.94
<b>800</b>	0.0352	0.7441	74.41	0.0748	0.6349	63.49	0.1072	0.5763	57.63	0.2085	0.4503	45.03
<b>900</b>	0.0306	0.7776	77.76	0.0744	0.6369	63.69	0.1030	0.5929	59.29	0.2049	0.4598	45.98
<b>1000</b>	0.0271	0.8030	80.30	0.0698	0.6593	65.93	0.0906	0.6419	64.19	0.1864	0.5086	50.86



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



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

La constatation des résultats du tableau III.1, et l'examen des figures III.1 et III.2 nous permet de conclure que:

- L'augmentation de la concentration de l'EDMG provoque une diminution de la vitesse de corrosion et par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de l'ordre de **80.30%** à **1000 ppm** qui correspond à la concentration critique de cet extrait, indiquant une bonne propriété inhibitrice de l'EDMG.
- L'évolution de l'efficacité inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des composants phytochimiques de l'EDMG sur la surface de l'acier **API 5L-X60** [1].
- Dans la gamme de température étudiée, on constate que l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion, et une diminution de l'efficacité inhibitrice, ces résultats indiquent que la température est un facteur susceptible de modifier l'interaction entre le métal et le milieu acide en absence et en présence de l'inhibiteur [2].

### III.2.1.1. Modèles d'isothermes

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

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

$$\text{Langmuir: } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots \text{ (III.4)}$$

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

$$\text{Freundlich: } \log \theta = \log K + \alpha \log C \dots\dots\dots \text{ (III.6)}$$

## Chapitre III : Résultats et discussions

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

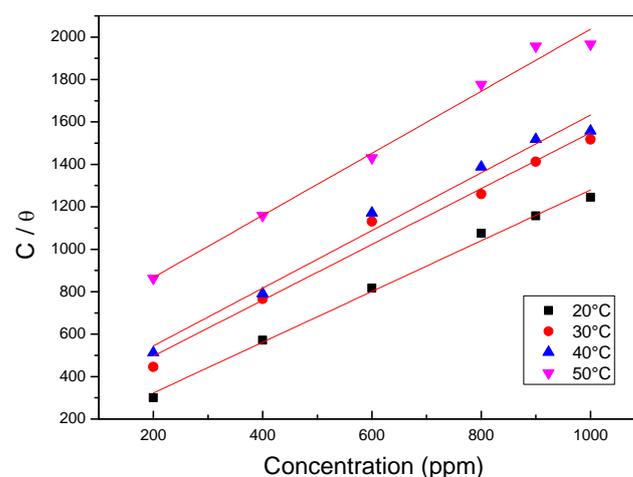
$K_{ads}$  : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Après le tracé des différentes isothermes à différente température qui sont présentés dans les figures III.3, III.4 et III.5, les valeurs de coefficients de régressions sont présentées dans le tableau III.3.

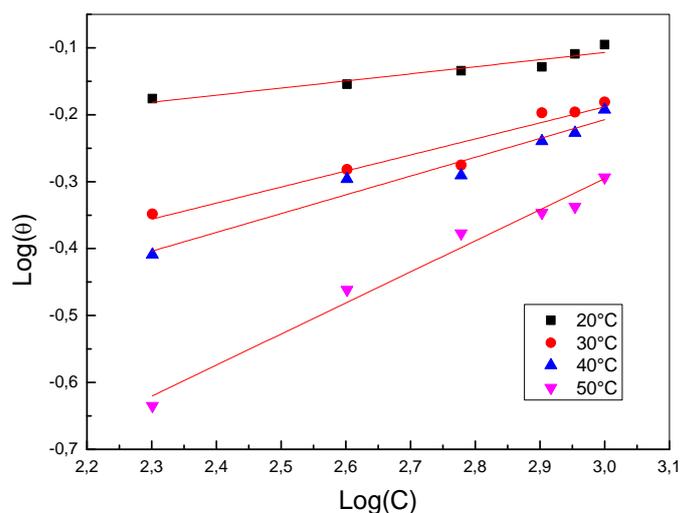
**Tableau-III.2:** Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes température.

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation ( $R^2$ )			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	<b>0.99403</b>	<b>0.97607</b>	<b>0.97857</b>	<b>0.98666</b>
Temkin	<b>0.88275</b>	<b>0.89077</b>	<b>0.93037</b>	<b>0.98409</b>
Freundlich	<b>0.9019</b>	<b>0.91506</b>	<b>0.94504</b>	<b>0.97595</b>

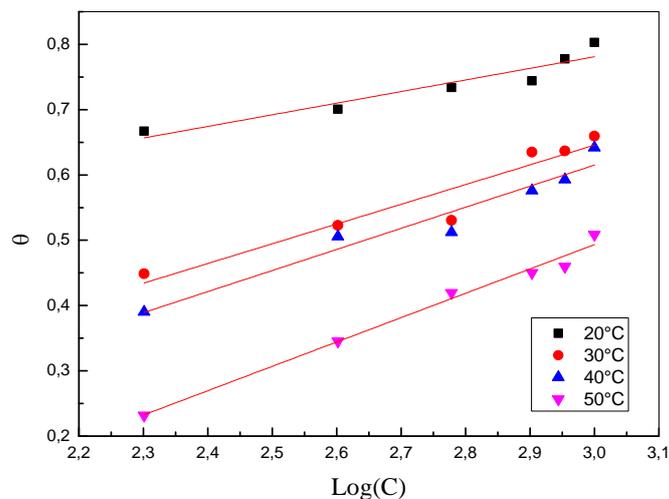
L'isotherme convenable est celui où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes. Dans le domaine de concentrations et températures étudiées, nous avons optés pour l'isotherme de Langmuir, ce qui nous permet de dire que l'**EDMG** s'adsorbe sur la surface selon le modèle de Langmuir.



**Figure III.3:** L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'**EDMG** sur la surface de l'acier **API 5L-X60** dans la solution **HCl 1M** à différentes températures.



**Figure III.4:** L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.



**Figure III.5:** L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

### III.2.1.2. Mécanisme d'adsorption de l'EDMG

Le tracé de l'isotherme de Langmuir Figure III.3 permet la détermination de la constante d'équilibre du processus d'adsorption ( $K_{ads}$ ) de l'inhibiteur à chaque température, par laquelle on peut calculer l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en utilisant la relation (III.7) [6, 7].

### Chapitre III : Résultats et discussions

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots\dots\dots (III.7)$$

**R**: la constante des gaz parfait = 8,314JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

**T**: la température en Kelvin.

**C<sub>solvant</sub>**: La concentration de l'eau dans la solution en mg. L<sup>-1</sup> = 10<sup>6</sup>

**Tableau III.3:** Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L X-60.

Température (°C)	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub>	ΔG <sup>°</sup> <sub>ads</sub> (Kj/mol)
20	0.99403	0.0119	-22.86
30	0.97607	0.0043	-21.08
40	0.97857	0.0037	-21.38
50	0.98666	0.0017	-19.98

Les signes négatives de ΔG<sup>°</sup><sub>ads</sub> indique la spontanéité du processus d'adsorption de l'EDMG sur la surface métallique [8]. Généralement, les valeurs de ΔG<sup>°</sup><sub>ads</sub> voisines de **-20 KJ/mol** ou moins négatives sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé et l'adsorption est de type physique (physisorption) alors que celles proches de **-40 KJ/mol** ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique, dans ce cas l'adsorption est de type chimique (chimisorption) [9, 10]. Dans cette étude, les valeurs calculés de ΔG<sup>°</sup><sub>ads</sub>, tableau III.3, varient entre **-22.86** et **-19.98 KJ/mol**, ce qui suggère que l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique à différentes températures.

Selon la relation de **Van't Hoff** III.8 on peut calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH<sup>°</sup><sub>ads</sub>) [6, 11]:

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \dots\dots\dots (III.8)$$

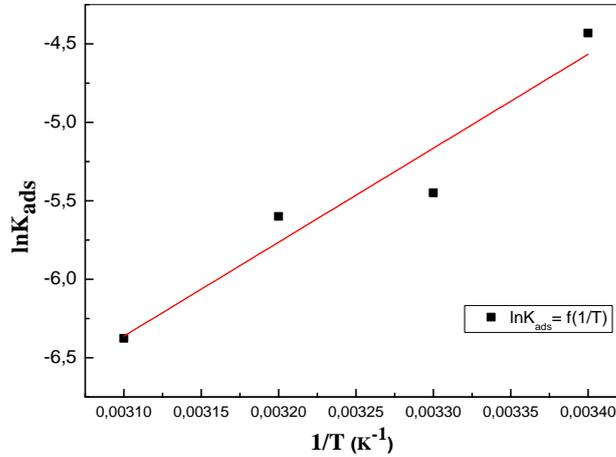
Par intégration, l'équation devient:

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + A \dots\dots\dots (III.9)$$

**A** : Constante d'intégration.

### Chapitre III : Résultats et discussions

La variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température est une droite avec une pente  $-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$  d'où on peut tirer la valeur de  $(\Delta H^{\circ}_{ads})$ .



**Figure III.6:** La variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  sont tirées à partir de la relation de **Gibbs Helmholtz** [6, 11].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots\dots\dots (III.10)$$

Alors:

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

Les valeurs des énergies d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , l'enthalpie  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  sont regroupés dans le tableau III.4:

**Tableau III.4:** Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EDMG sur la surface de l'acier API 5L X-60.

Température (K)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/mol.K)
293	-22.86	-49.78	<b>-91.88</b>
303	-21.08		<b>-94.72</b>
313	-21.38		<b>-90.73</b>
323	-19.98		<b>-92.26</b>

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption peuvent fournir des informations sur l'inhibition de la corrosion.

Un processus d'adsorption endothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) peut être attribué à la chimisorption, tandis que un processus d'adsorption exothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) peut impliquer à la physisorption et/ou la chimisorption [10, 12]. Dans notre cas la valeur de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  calculée à partir de la relation de **Van't Hoff** est égale à **-49.78 KJ/mol**, ce résultat suggère le caractère exothermique. Ce qui confirme le résultat précédent (adsorption physique de l'**EDMG** sur la surface de l'acier) cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température [13].

Le signe négatif de l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ce ci peut être expliqué comme suit: avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre de ses molécules est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées à la surface, il y a une diminution de désordre [13].

### III.2.1.3. Energie d'activation apparente

Nombreux auteurs [6, 12, 13] utilisent l'équation d'Arrhenius (**III.10**) pour rendre compte de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion.

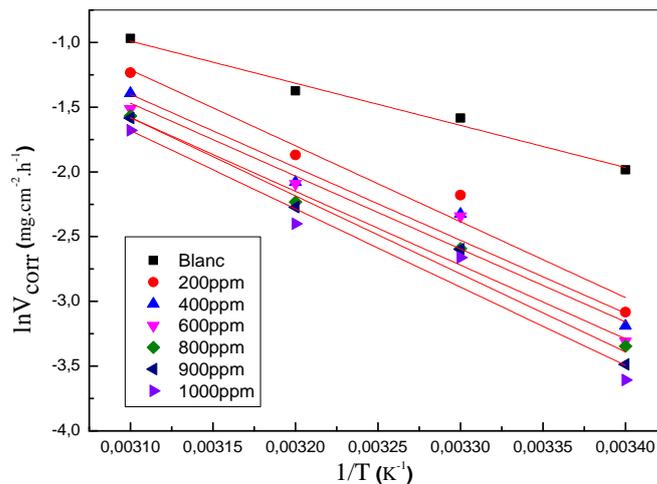
$$\ln V_{corr} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots \text{(III.12)}$$

$E_a$ : Energie d'activation apparente

$A$ : Paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius

La figure III.7 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion ( $\ln V_{corr}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $\frac{1}{T}$ ). Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations de l'**EDMG**.

Les paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution **HCl 1M** en absence et en présence de l'**EDMG** à différentes température sont regroupés dans le tableau III.5.



**Figure III.7:** La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.

L'examen des valeurs des énergies d'activation apparentes qui sont regroupées dans le tableau III.5 nous permet de remarquer qu'il ya une augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur, ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption [14] ce qui confirme les résultats précédentes.

La comparaison de l'énergie d'activation obtenue en présence  $E_a^\circ$  et en absence  $E_a^{inh}$  d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici [15] propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue:

1. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} > E_a^\circ$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quant la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} < E_a^\circ$  présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température. Putilova et *al.* considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de

l'adsorption: à des faibles températures l'inhibiteur est adsorbés physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [16].

3. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} = E_a^\bullet$  cette catégorie ne présente pas l'évolution du pouvoir protecteur avec la température, très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Une formule alternative d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation  $\Delta H^\bullet_a$  et l'entropie d'activation  $\Delta S^\bullet_a$  du processus de corrosion de l'acier dans le milieu acide. Elles sont données par l'équation suivante [1, 17]

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

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

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

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[ \ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S^\bullet_a}{R} \right] - \frac{\Delta H^\bullet_a}{RT} \dots \dots \dots \text{(III.14)}$$

La variation du  $\ln \frac{V_{corr}}{T}$  en fonction de l'inverse de la température  $\frac{1}{T}$  est une droite (Figure III.8) avec une pente de  $-\frac{\Delta H^\bullet_a}{R}$  et une ordonnée à l'origine égale  $\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S^\bullet_a}{R}$ .

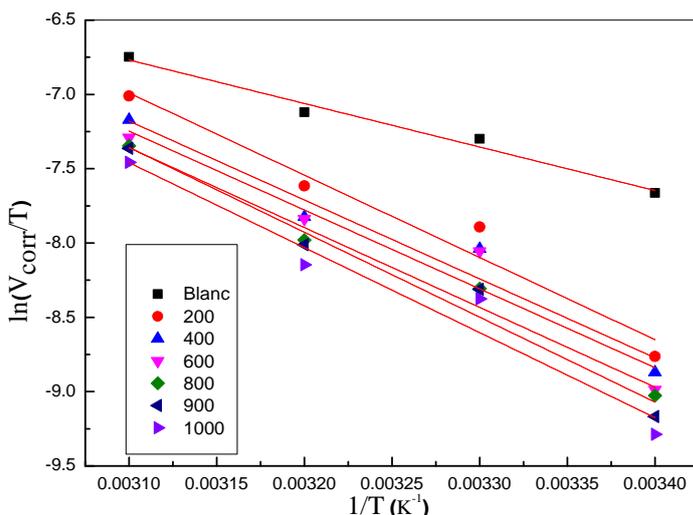


Figure III.8: La variation de  $\ln \frac{V_{corr}}{T}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$

## Chapitre III : Résultats et discussions

Les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation sont données dans le tableau III.5:

**Tableau III.5:** Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution **HCl 1M** en absence et en présence de l'**EDMG** à différentes température.

Concentration (ppm)	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ_a$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ_a$ (J/mol.K)
<b>Blanc</b>	27.05	24.34	-178.34
<b>200</b>	48.74	46.02	-112.98
<b>400</b>	46.85	44.15	-120.37
<b>600</b>	46.83	44.13	-120.99
<b>800</b>	47.36	44.67	-120.25
<b>900</b>	50.13	47.50	-111.44
<b>1000</b>	50.26	47.56	-112.11

D'après les résultats obtenus, on conclure que:

- Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H^\circ_a$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier **API 5L-X60** [18].
- Les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ_a$  impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il ya diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [19, 20].

### III.2.2. Méthodes électrochimique

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule équipée d'un montage à trois électrodes:

- Electrode de travail : Un cube d'acier **API 5L-X60** est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode avec surface exposé de **0.9 cm<sup>2</sup>**.
- Electrode auxiliaire : Fil en platine.
- Electrode de référence : Electrode au calomel saturé (**ECS**).

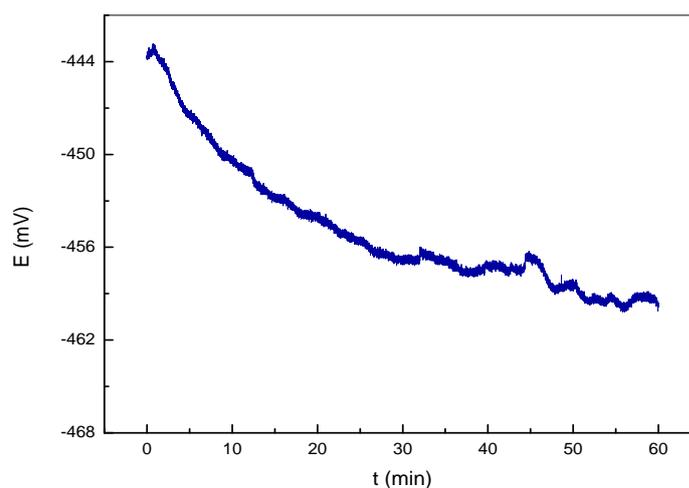
Les mesures électrochimique son réalisées avec un montage comprenant un potentiostat type PZG301 (Voltalab), piloté par logiciel Voltmaster 4 (Figure III.9).



*Figure III.9:* Dispositif des mesures électrochimiques.

### III.2.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Cette technique consiste à mesurer le potentiel à circuit ouvert (Open Circuit Potential  $E_{ocp}$ ) de l'électrode de travail en fonction du temps, pour cela l'électrode de travail est immergé dans la solution sans et avec l'ajout l'EDMG, sans agitation, pendant une durée de **60 min**. Cette mesure permet également d'obtenir un potentiel relativement stable indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.



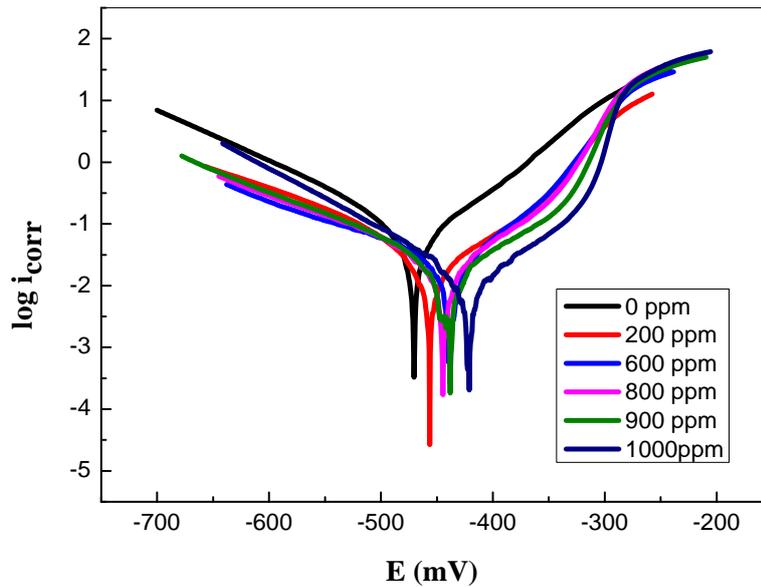
**Figure III.10:** Evolution du potentiel d'abandon en présence de l'EDMG à 20°C.

L'inspection de la figure (III.10) montre qu'en présence de l'extrait le potentiel libre de corrosion débuté à **-443 mV** et diminue jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de **-459 mV**. Ceci traduit par une dissolution du métal, qui rend le potentiel de moins en moins noble [21].

### III.2.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation  $E=f(I)$  consiste à balayer un potentiel dans un domaine varie de  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel en circuit ouvert ( $E_{ocp}$ ) avec une vitesse de balayage du potentiel de **1 mV/s**. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon ( $E_{ocp}$ ) pendant **60** minutes.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'EDMG, à différentes concentration à une température **20 °C** sont présentées par la figure III.11.



**Figure III.11:** Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier API 5L-X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du l'EDMG.

Une première constatation de ces courbes montre que l'ajout de différentes concentrations de l'EDMG induit un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus nobles, aussi les branches anodiques et cathodiques sont affectées par l'addition de l'extrait qui induit la diminution du courant partiel anodique et cathodique correspondant à la réaction de dissolution du métal et la réaction de dégagement de l'hydrogène respectivement, et sont décrites par les réactions ci-dessous :



Les valeurs de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , les pentes de Tafel cathodique et anodiques ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) et l'efficacité d'inhibition EI(%) sont présentés dans le tableau III.6.

## Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau-III.6:** Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'**EDMG**.

Concentration (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$	$-\beta_c$	$\theta$	EI (%)
0	470	0.0992	84.8	124.4	-	-
200	458	0.0348	75.6	131.8	0.6492	64.92
600	438	0.0243	58.9	166.9	0.7550	75.50
800	444	0.0219	57.3	140.7	0.7792	77.92
900	439	0.0208	56.9	135.8	0.7903	79.03
1000	421	0.0155	47.5	104.5	0.8437	84.37

L'inspection du tableau III.6 révèle que:

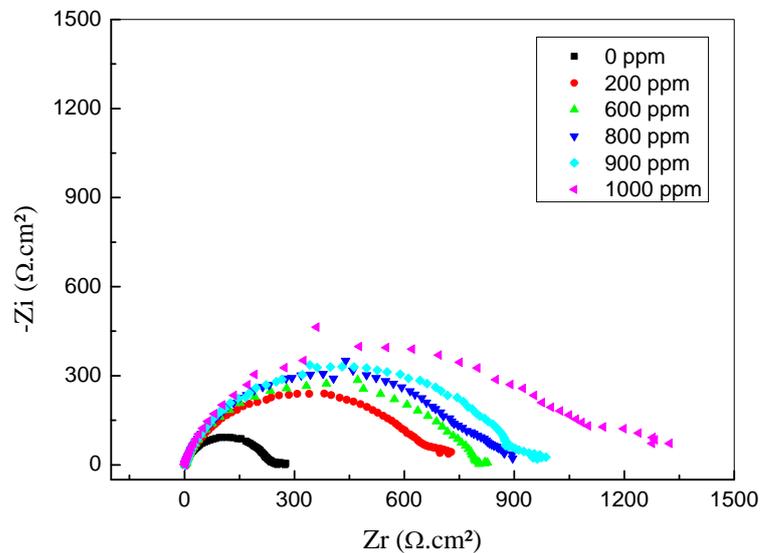
- L'action de l'**EDMG** se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de l'extrait réduit la dissolution anodique du l'acier et retarde le dégagement de l'hydrogène [22].
- L'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration de l'**EDMG** et atteint une valeur maximale de l'ordre de **84.37%**, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [23].
- D'après la littérature [24, 25], si la différence entre les valeurs de potentiel de corrosion  $E_{corr}$  en présence et en absence de l'inhibiteur est supérieure à **85 mV/ECS**, l'inhibiteur peut être classé comme type cathodique ou anodique, par contre si cette différence est inférieur à **85 mV/ECS** l'inhibiteur est de type mixte. Dans le présent travail, le décalage maximal de la valeur du potentiel est de l'ordre de **49 mV/ECS**, ce qui suggère que l'**EDMG** est un inhibiteur de type mixte.
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation confirment l'effet positif de l'**EDMG** pour la protection contre la corrosion de l'acier **API 5L-X60** en milieu **HCl 1M**. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

### III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique à différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier **API 5L-X60** dans le milieu choisi.

Les diagrammes d'impédance selon la représentation de Nyquist sont illustrés par la figure (III.12) dans les conditions expérimentales suivantes:

- Gamme de fréquence: **10 mHz à 100 KHz**.
- Température: **20°C**.
- Potentiel de mesure est le potentiel de corrosion.



**Figure III.12:** Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations du l'**EDMG**.

L'examen de ces courbes permet de conclure les points suivants:

- Ces diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges. La forme de la boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [26-28].
- Le diamètre de la boucle capacitive en présence de l'**EDMG** est plus grand que celui de la solution blanc, et augmente avec la concentration de

l'inhibiteur indiquant l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

- Ces diagrammes ont une forme similaire dans toutes les concentrations testés, indiquant que presque aucun changement dans le mécanisme de corrosion ne se produit en raison de l'ajout de l'inhibiteur [14].

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

**Tableau-III.7:** Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier **API 5L-X60** sans et avec l'ajout de l'EDMG.

Concentration (ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$\theta$	EI (%)
Blanc	234	-	-
200	659.4	0.6451	64.51
600	806	0.7097	70.97
800	887.2	0.7362	73.62
900	954.2	0.7548	75.48
1000	1168	0.7997	79.97

Les données d'impédance listés dans le tableau III.7 indiquent que:

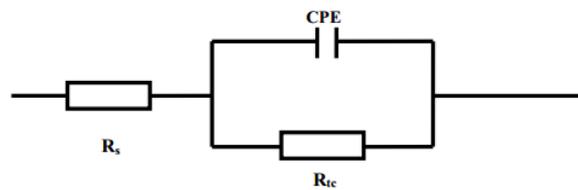
- L'addition de l'EDMG augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge, cette augmentation est attribuée à la formation du film protecteur sur l'interface métal/solution [29].
- L'augmentation de la concentration mène à une augmentation de l'efficacité inhibitrice qui atteint une valeur maximale de l'ordre de **79.97%**. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les deux méthodes: la gravimétrie et les courbes de polarisation.

### III.2.2.4. Circuit électrique équivalent

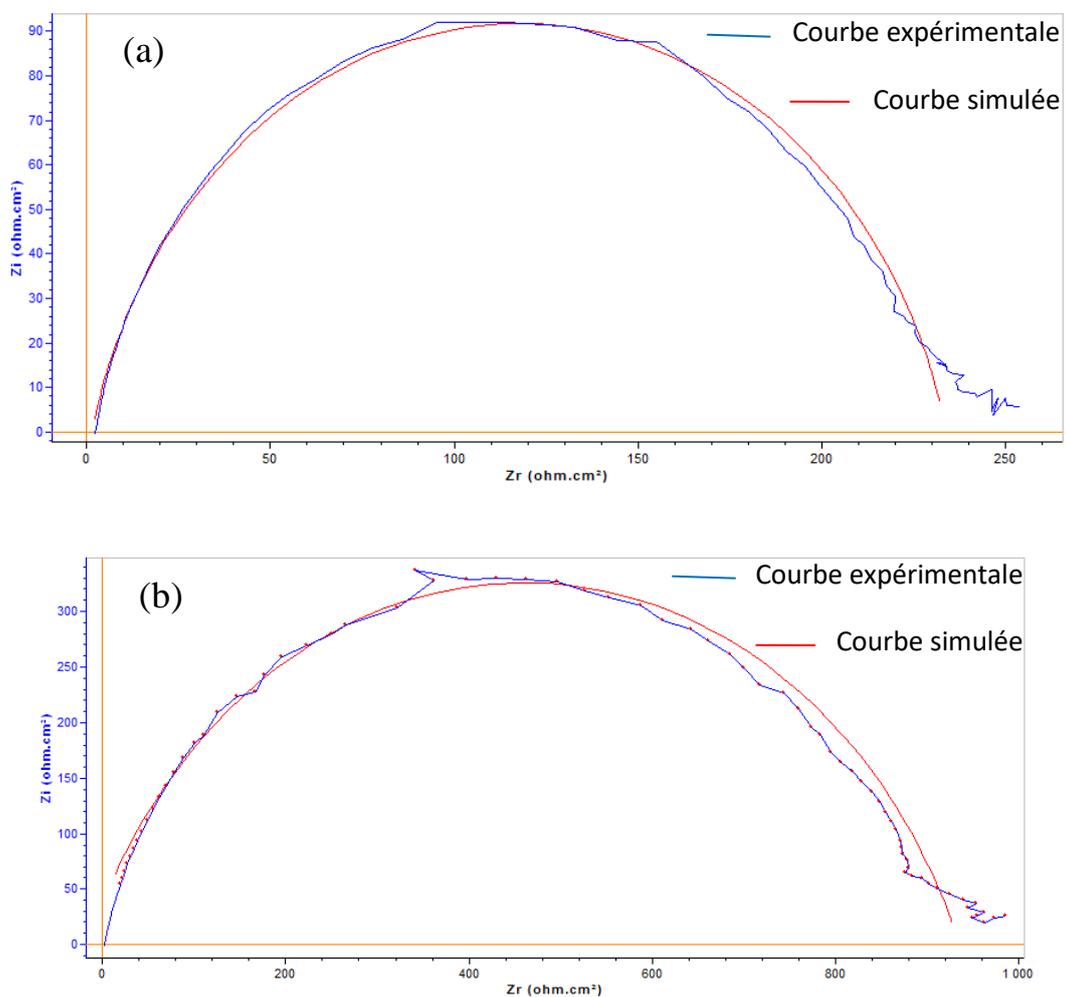
Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab.V10.02, nous avons opté pour le circuit équivalent présenté dans la figure III.13 où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale figure III.14, ce circuit est constitué d'une résistance de la solution ( $R_s$ ), résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et

## Chapitre III : Résultats et discussions

un élément à phase constant (CPE). Ce circuit simulé s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédance électrochimique.



**Figure III.13 :** CEE de l'acier **API 5L-X60** dans une solution **HCl 1M** sans et avec l'ajout de l'**EDMG**.



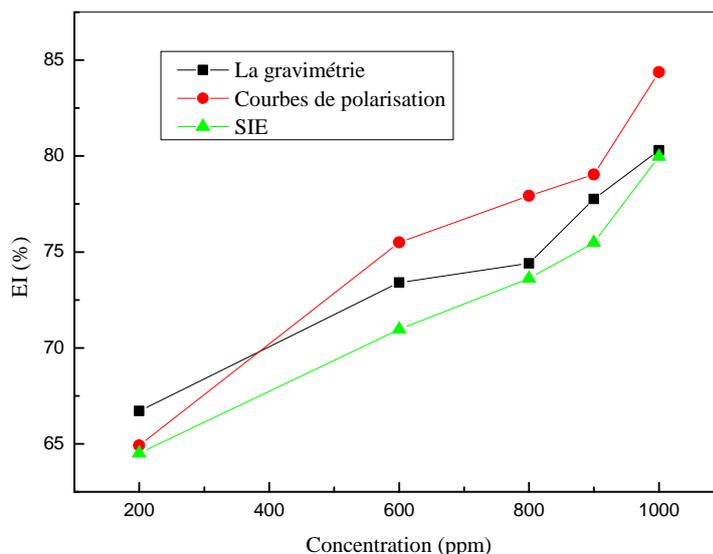
**Figure III.14:** Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier **API 5L-X60** dans la solution **HCl 1M**

(a) sans l'ajout de l'extrait

(b) avec l'ajout de l'extrait

### III.2.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes

Les variations de l'efficacité inhibitrice déterminée par les trois méthodes (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) en fonction de la concentration de l'EDMG sont présentées sur la figure III.15.



**Figure III.15:** Comparaison entre EI% déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de l'EDMG.

D'après la figure III.15 on a constaté qu'il ya une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenus à partir des trois méthodes, ce qui dévoile la fiabilité des résultats.

### III.2.4 Détermination du potentiel de charge nulle

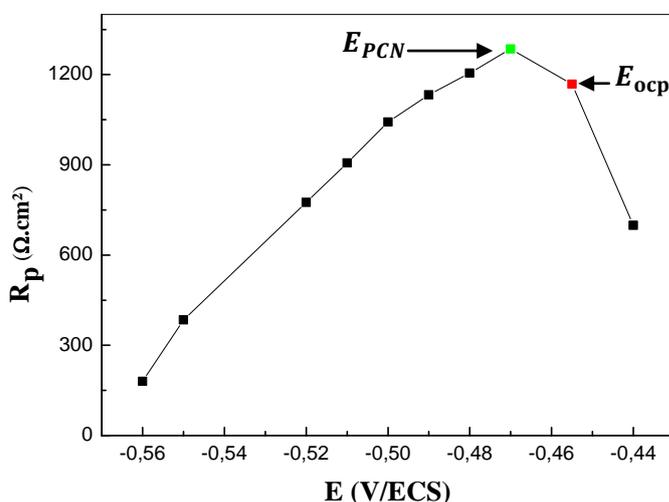
Le processus d'adsorption des inhibiteurs organiques dépend essentiellement de la nature, de la charge et de la structure chimique de l'inhibiteur, ainsi de la composition chimique de la solution existante, et de la charge de la surface métallique [30]. Cette dernière peut être déterminée par la comparaison du potentiel en circuit ouvert ( $E_{ocp}$ ) par rapport au potentiel de charge nulle ( $E_{PCN}$ ) selon la relation suivante [31, 32]:

$$E_r = E_{OCP} - E_{PCN} \dots\dots\dots (III.14)$$

Où  $E_r$  : Est le potentiel de corrosion rationnel d'Antropov.

D'après l'équation III.14 la valeur du potentiel d'Antropov ( $E_r$ ) peut être négative, dans ce cas l'adsorption des cations sur le métal est favorisée. Par contre dans le cas où elle est positive, les anions s'adsorbent en premier [31, 33].

Pour déterminer le potentiel de charge nulle ( $E_{PCN}$ ), des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à différents potentiels, une courbe de  $R_p$  en fonction du potentiel appliqué a été obtenue (figure III.16).



**Figure III.16:** Variation de la résistance de polarisation en fonction du potentiel dans 1000 ppm de l'EDMG.

La courbe obtenue apparaît sous forme parabolique, avec un maximum de  $-0.470 \text{ V/ECS}$ , cette valeur peut être appelée le potentiel de charge nulle de l'acier dans une solution de **HCl 1M** en présence de **1000 ppm** de l'EDMG [34]. Le potentiel du circuit ouvert de l'acier **API 5L-X60** dans les mêmes conditions était de l'ordre de  $-0.455 \text{ V/ECS}$ .

$$E_r = E_{oci} - E_{PCN}$$

$$E_r = -0.455 - (-0.470) = + 0.015 \text{ V/ECS}$$

Le signe positif de  $E_r$  (+0.015 V/ECS) montre que la surface de l'acier est chargée positivement [30].

### III.2.5. Mécanisme d'inhibition

La composition chimique compliquée des plantes explique la difficulté dans l'attribution de l'effet inhibiteur à l'adsorption de n'importe quel constituant particulier, puisque certains de ces constituants comprennent des tanins, des flavonoïdes, des alcaloïdes...etc. Dans le milieu acide, l'effet inhibiteur des extraits des plantes est attribué par plusieurs auteurs à la protonation de la majorité des molécules organiques de ces extraits, ce qui les rend chargés positivement [35].

Et puisque la surface métallique est, aussi, chargée positivement des forces de répulsions entre les molécules protonées et la surface métallique peuvent avoir lieu ce qui n'a pas été confirmé par les résultats obtenus par les techniques citées ci-dessus.

Dans ce cas les anions  $Cl^-$  de la solution chlorhydrique seront les premiers à s'adsorber à la surface métallique. Cette première adsorption rend la surface négative, ensuite l'adsorption des molécules inhibitrices induite par l'attraction électrostatique entre les charges négatives de la surface et les charges positives de l'EDMG, entraînant une réduction de la dissolution de l'acier [30].

### III.4. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'EAMG sur la corrosion de l'acier API 5L-X60

#### III.4.1. Méthode gravimétrique

En utilisant les mêmes conditions opératoires citées lors de l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait dichlorométhane, nous avons testés l'action inhibitrice de l'extrait acétate d'éthyle de la plante *Margotia gummifera* (EAMG) sur la corrosion de l'acier API 5L-X60.

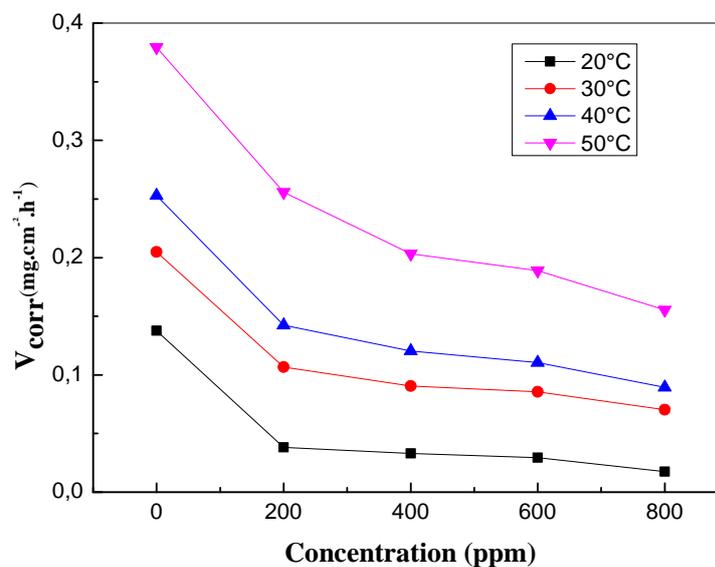
Le tableau III.8 présente les valeurs de la vitesse de corrosion, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie à différentes températures et concentrations de l'EAMG au milieu HCl 1M.

**Tableau-III.8:** L'influence de la concentration de l'EAMG sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

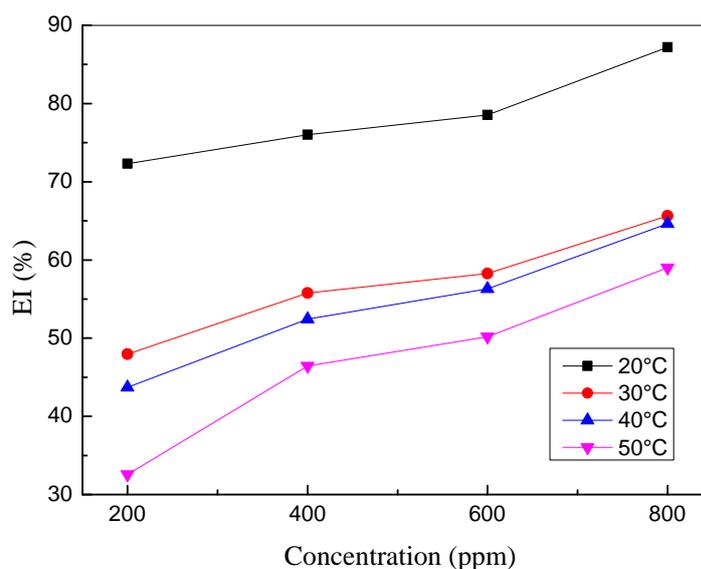
$C_{ppm}$ (ppm)	20 °C			30 °C			40 °C			50 °C		
	$V_{corr}$ ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	$\theta$	EI (%)									
<b>Blanc</b>	0.1376	-	-	0.2049	-	-	0.2530	-	-	0.3793	-	-
<b>200</b>	0.0381	0.7231	72.31	0.1066	0.4797	47.97	0.1424	0.4371	43.71	0.2557	0.3257	32.57
<b>400</b>	0.0330	0.7602	76.02	0.0906	0.5578	55.78	0.1203	0.5245	52.45	0.2032	0.4643	46.43
<b>600</b>	0.0295	0.7856	78.56	0.0855	0.5827	58.27	0.1105	0.5632	56.32	0.1889	0.5019	50.19
<b>800</b>	0,0176	0,8721	87,21	0.0704	0.6564	65.64	0.0895	0.6462	64.62	0.1555	0.59	59

Les résultats présentés dans le tableau III.8 nous permettent de remarquer que l'ajout de l'EAMG influe sur la vitesse de corrosion qui diminue en augmentant la concentration de cet extrait, par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmentent.

L'effet de la température sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité en fonction de la concentration est illustré par les figures III.17 et III.18 respectivement. Dans le domaine de température étudié, ces figures montrent clairement que la vitesse de corrosion décroît avec l'augmentation de la concentration, mais elle croît lorsque la température augmente.



*Figure-III.17:* La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EAMG à différentes températures.



**Figure-III.18:** La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EAMG à différentes températures.

La constatation de ces résultats montre que:

- L'EAMG possède une bonne propriété inhibitrice, cela due probablement à l'adsorption des molécules de cet extrait sur la surface de l'acier **API 5L-X60**, dont l'efficacité maximale atteint une valeur de **87.21%** correspond à une concentration **800 ppm**.
- La température accélère le processus de dissolution du l'acier, cela indique que la température est un facteur susceptible de modifier l'interaction entre le métal et le milieu acide en absence et en présence de l'inhibiteurs [2].

#### III.4.1.1 Modèle d'isotherme

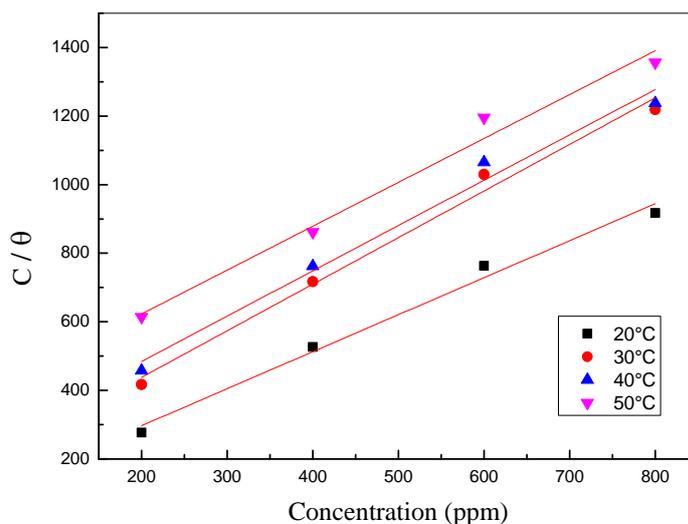
Pour identifier le modèle d'adsorption correspond à la présente étude, on a testé les types d'isothermes de: Langmuir, Temkin et Freundlich.

Après le tracé des différentes isothermes à différente température qui sont présentés dans les figures III-19, III-20 et III-21, les valeurs de coefficients de régressions sont présentées dans le tableau III.9.

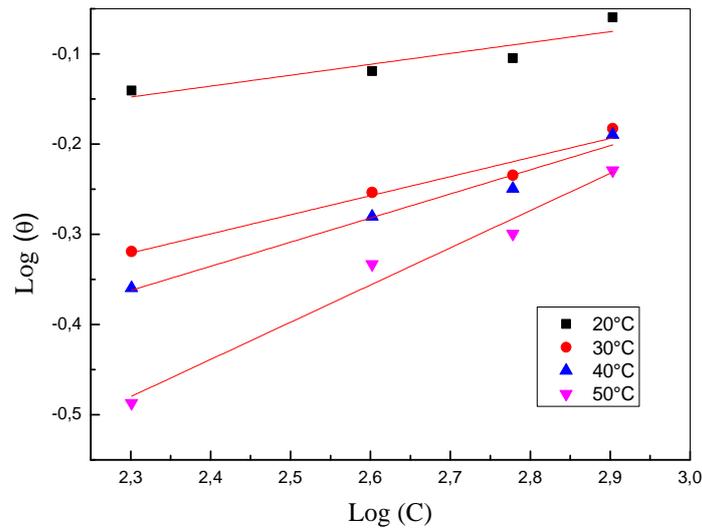
**Tableau –III.9:** Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes température.

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	<b>0,98406</b>	<b>0,98389</b>	<b>0,97802</b>	<b>0,97625</b>
Temkin	0,72974	0,92266	0,93635	0,9644
Freundlich	0,76099	0,94572	0,96395	0,96499

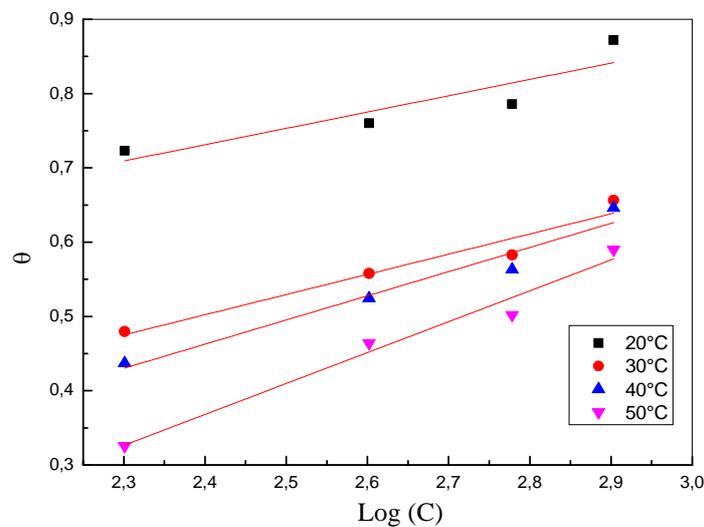
Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation pour l'isotherme de Langmuir sont proches de l'unité par rapport aux autres isothermes. Ce qui nous permet de dire que l'adsorption de l'EAMG obéit à l'isotherme de Langmuir dans le domaine de concentration et température étudié.



**Figure III.19:** L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EAMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.



**Figure III.20:** L'isotherme d'adsorption de Freundlich de l'EAMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.



**Figure-III.21:** L'isotherme d'adsorption de Temkin de l'EAMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

#### III.4.1.2. Mécanisme d'adsorption de l'EAMG

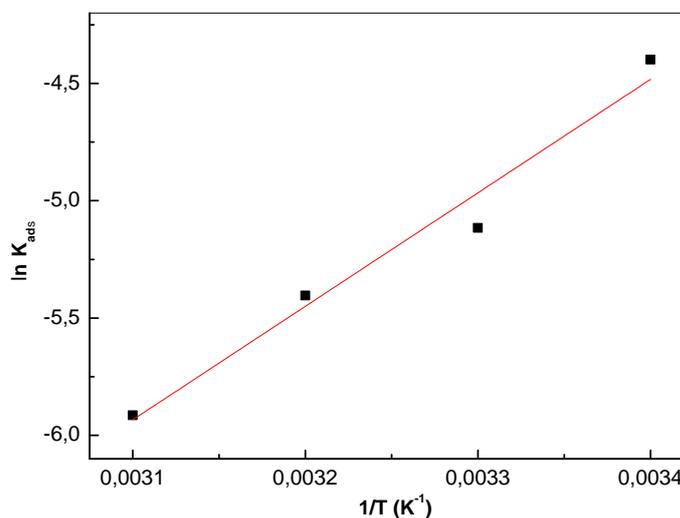
Le tableau III.10 présente les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EAMG sur la surface de l'acier API 5L-X60 à différentes températures, où la constante d'adsorption  $K_{ads}$  est tirée à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir.

**Tableau-III.10:** Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EAMG sur la surface de l'acier API 5L-X60.

Température (K)	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub>	ΔG° <sub>ads</sub> (KJ/mol)
293	0,98406	0.0123	-22.94
303	0,98389	0.0060	-21.92
313	0,97802	0.0045	-21.89
323	0,97625	0.0027	-21.22

Dans le présent travail les valeurs de ΔG°<sub>ads</sub> varient entre **-22.94** et **-21.22 KJ/mol**. Les signes négatives de ces valeurs indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'EAMG sur la surface métallique [18]. Ces valeurs sont voisine de **-20 KJ/mol**, ce qui indique que l'adsorption des molécules de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique aux différentes températures [9].

La variation de **ln K<sub>ads</sub>** en fonction de l'inverse de la température  $\frac{1}{T}$  est une droite avec une pente  $-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$ , dont on déduit la valeur de **ΔH°<sub>ads</sub>**.



**Figure III.22:** La variation de **ln K<sub>ads</sub>** en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs des énergies d'adsorption ΔG°<sub>ads</sub>, l'enthalpie ΔH°<sub>ads</sub> et l'entropie ΔS°<sub>ads</sub> sont regroupés dans le tableau III.11:

**Tableau III.11:** Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EAMG sur la surface de l'acier API 5L X-60.

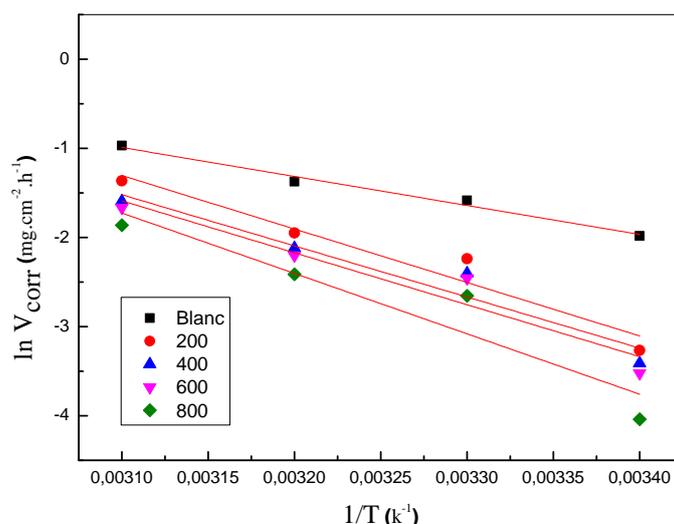
Température (K)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/mol.K)
293	-22.94	-40.21	-58.94
303	-21.92		-60.36
313	-21.89		-58.53
323	-21.22		-58.79

D'après les résultats du tableau ci-dessus, on peut conclure que:

- ✓ La valeur de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  (-40.21 KJ/mol) suggère le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique [23] Ce qui confirme le résultat précédent (adsorption physique de l'EAMG sur la surface de l'acier). Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température [13].
- ✓ Le signe négatif de l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ce ci peut être expliqué comme suit: avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de cet extrait est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées à la surface, il y a une diminution de désordre [37].

#### III.4.1.3. Energie d'activation apparente

Le tracé  $\ln V_{corr}$  en fonction de l'inverse de la température de la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de l'EAMG donne des droites linéaire comme le montre la figure III.23 d'où la pente de chaque droites d'Arrhenius donne une valeur de  $-\frac{E_a}{R}$  à partir de laquelle on peut tirer la valeur de l'énergie d'activation.



**Figure III.23:** La variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température.

La comparaison des valeurs des énergies d'activations présentées dans le tableau III.12 obtenues en absence et en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

Dans la présente étude, les valeurs des énergies d'activation obtenues en présences de l'EAMG à différents concentrations varient de **47.89 KJ/mol** et **56.34 KJ/mol**, ces valeurs sont supérieures à la valeur obtenues en absence d'inhibiteur qui égale à **27.05 KJ/mol**.

L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est attribuée par nombreux auteurs [38, 39] à sa physisorption sur la surface de l'acier.

La variation du  $\ln \frac{V_{corr}}{T}$  en fonction de l'inverse de la température  $\frac{1}{T}$  est une droite (Figure III.24) avec une pente  $-\frac{\Delta H^*_a}{R}$  et une ordonnée à l'origine égale  $\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S^*_a}{R}$  d'où on peut tirer les valeurs d'enthalpie et d'entropie d'activation.

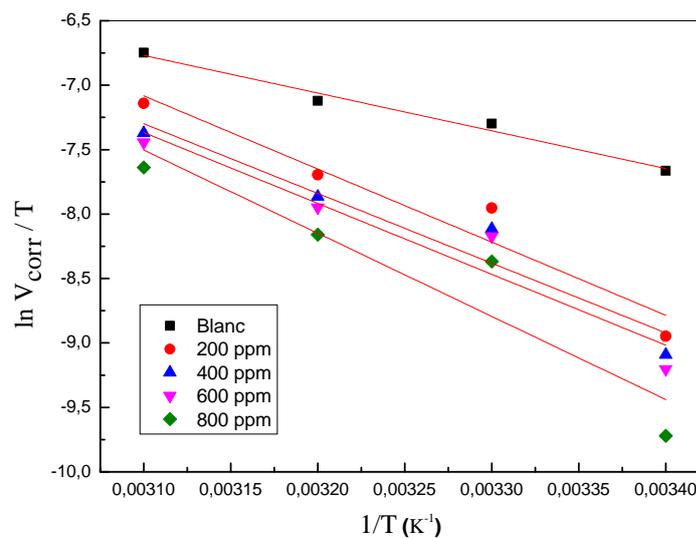


Figure III.24: la variation de  $\ln \frac{V_{corr}}{T}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$

Les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation sont données dans le tableau III.12:

**Tableau III.12:** Paramètre d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution HCl 1M en absence et en présence de l'EAMG à différentes température.

Concentration (ppm)	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_a$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_a$ (J/mol.K)
Blanc	27.05	24.34	-178.34
200	49.89	47.19	-110.14
400	47.69	44.99	-118.74
600	48.45	45.74	-116.98
800	56.34	53.64	-93.61

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que:

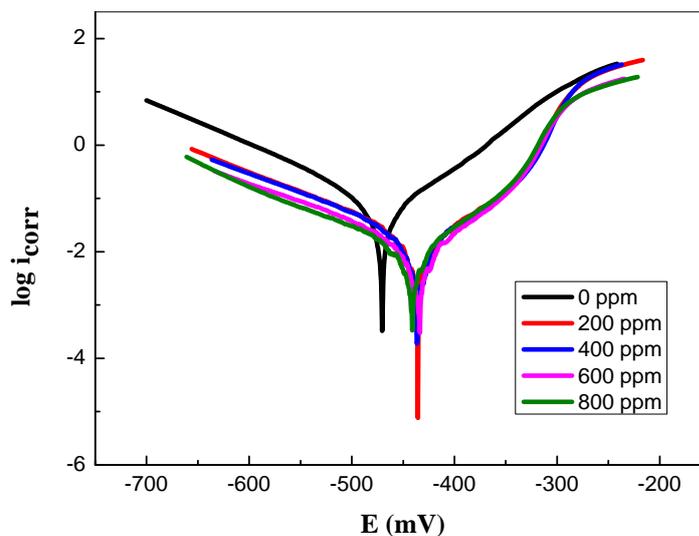
- ✓ Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H^{\circ}_a$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier API 5L-X60 [18].
- ✓ Les valeurs élevés et négatives de  $\Delta S^{\circ}_a$  impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il ya diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [40].

### III.4.2. Méthodes électrochimiques

Les mêmes essais électrochimiques ont été utilisés pour évaluer l'effet inhibiteur de l'EAMG sur la protection contre la corrosion de l'acier **API 5L-X60** dans le milieu **HCl 1M**.

#### III.4.2.1. Courbes de polarisation

La figure III.25 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'EAMG dans une solution de **HCl 1M** à **20 °C**.



**Figure III.25:** Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations du l'EAMG.

Le tableau III.13 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation.

**Tableau-III.13:** Paramètres électrochimique, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EAMG.

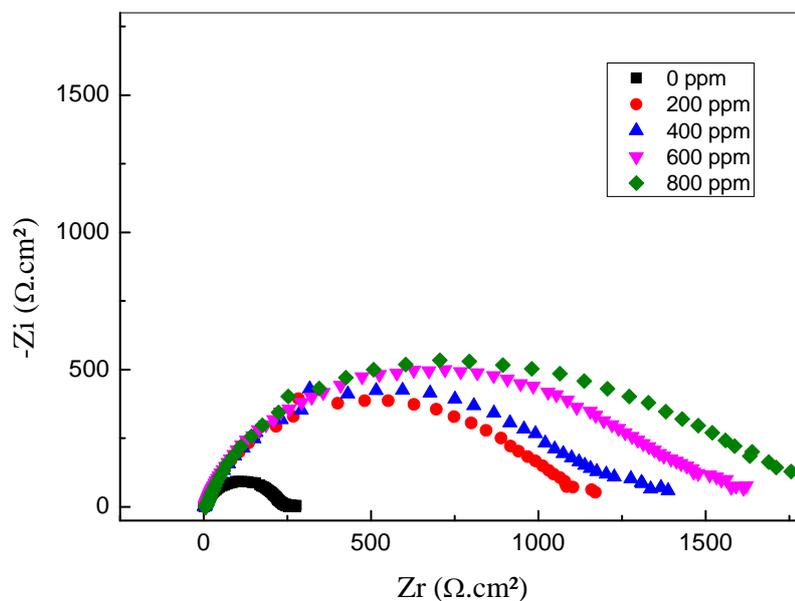
Concentration (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$	$-\beta_c$	$\theta$	EI (%)
0	470	0.0992	84.8	124.4	-	-
200	470.6	0.0187	55.2	135.2	0.8115	81.15
400	435.4	0.0186	55.3	137.1	0.8125	81.25
600	436.4	0.0122	54	139.9	0.8770	87.70
800	434	0.0064	69.4	112.4	0.9355	93.55

A partir de ces résultats, nous pouvons constater que :

- ✓ L'action de l'extrait acétate d'éthyle se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de l'EAMG réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions  $H^+$  [23].
- ✓ La diminution de la densité du courant de corrosion est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [41].
- ✓ Le déplacement dans le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur n'était pas supérieur à  $85\text{mV/ECS}$ , ce qui suggère que l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de type mixte, inhibe à la fois les réactions anodiques et cathodiques en bloquant les sites actifs de l'acier [42].
- ✓ Les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  ne varient pas d'une manière régulière, ce qui confirme le mode mixte d'inhibition de l'EAMG [43].

#### III.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus sont enregistrés après une heure d'immersion pour différentes concentrations de l'EAMG. Les diagrammes de Nyquist sont représentés par la figure III.26.



**Figure III.26:** Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier **API 5L-X60** dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations du l'EAMG.

Les paramètres d'impédance pour différentes concentrations sans et avec l'ajout de l'EAMG sont mentionnés dans le tableau III.14.

**Tableau III.14** : Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier **API 5L-X60** sans et avec l'ajout de l'EAMG.

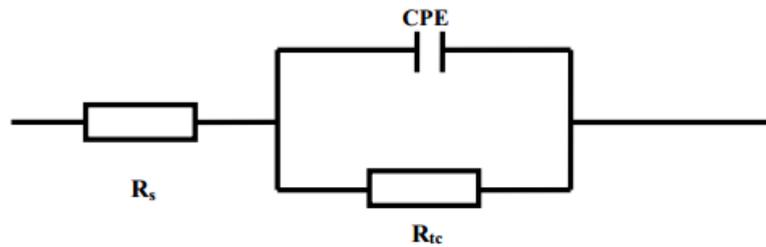
Concentration (ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu F/cm^2$ )	$\theta$	EI (%)
Blanc	234	121	-	-
200	1089	73.04	0.7851	78.51
400	1209	65.79	0.8064	80.64
600	1624	61.91	0.8559	85.59
800	1735	115.5	0.8651	86.51

D'après les diagrammes et les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques, nous pouvons faire les remarques suivantes:

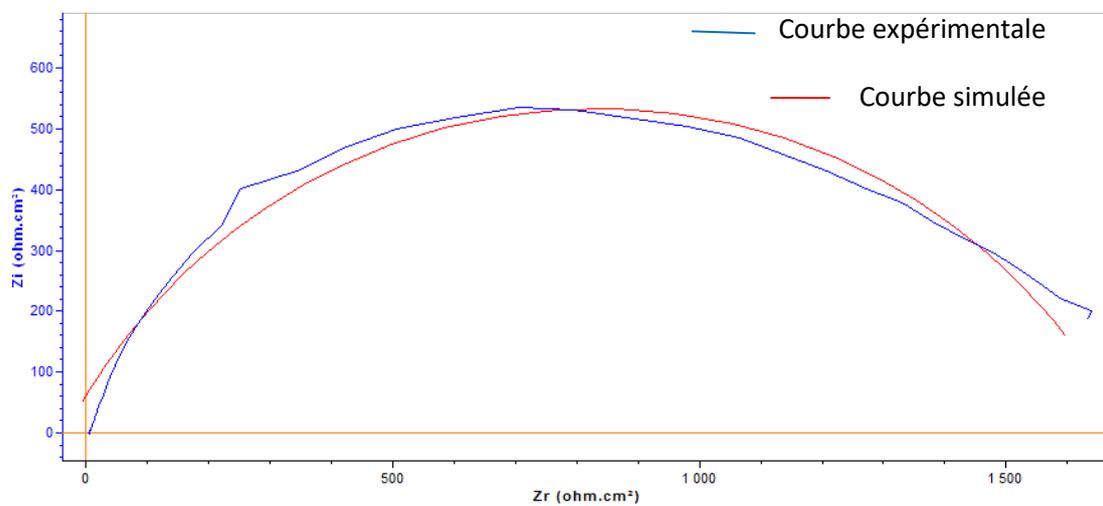
- Les boucles capacitives obtenues ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela peut être attribué à l'effet de dispersion de fréquence du fait de la rugosité et de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [13]
- Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent en augmentant la concentration de l'EAMG. Ceci suggère que le film inhibiteur formé a été renforcé par l'addition de l'extrait de la plante [44].
- L'addition de l'EAMG se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et de la diminution de la capacité de la double couche  $C_{dc}$ .
- Les valeurs de  $R_{tc}$  qui augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'EAMG peuvent suggérer la formation d'un film protecteur sur l'interface électrode/solution [45].

### III.4.3. Circuit électrique équivalent

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab.V10.02, nous avons opté pour le circuit équivalent présenté dans la figure III.27 où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale (figure III.28), ce circuit est constitué d'une résistance de la solution ( $R_s$ ), résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et un élément à phase constant (CPE). Ce circuit simulé s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédance électrochimique.



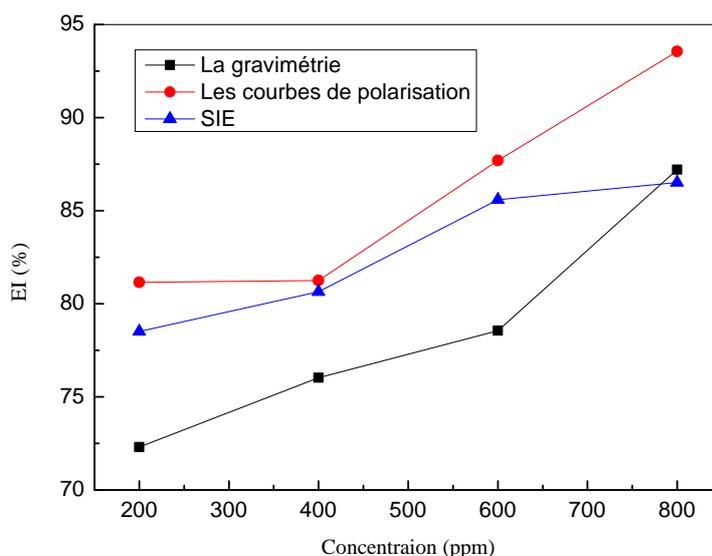
**Figure III.27:** CEE de l'acier **API 5L-X60** dans une solution **HCl 1M** sans et avec l'ajout de l'**EAMG**.



**Figure III.28:** Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier **API5 L-X60** dans la solution **HCl 1M**

#### III.4.4. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes

Les variations de l'efficacité inhibitrice déterminée par les trois méthodes (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) en fonction de la concentration de l'**EDMG** sont présentées sur la figure III.29.



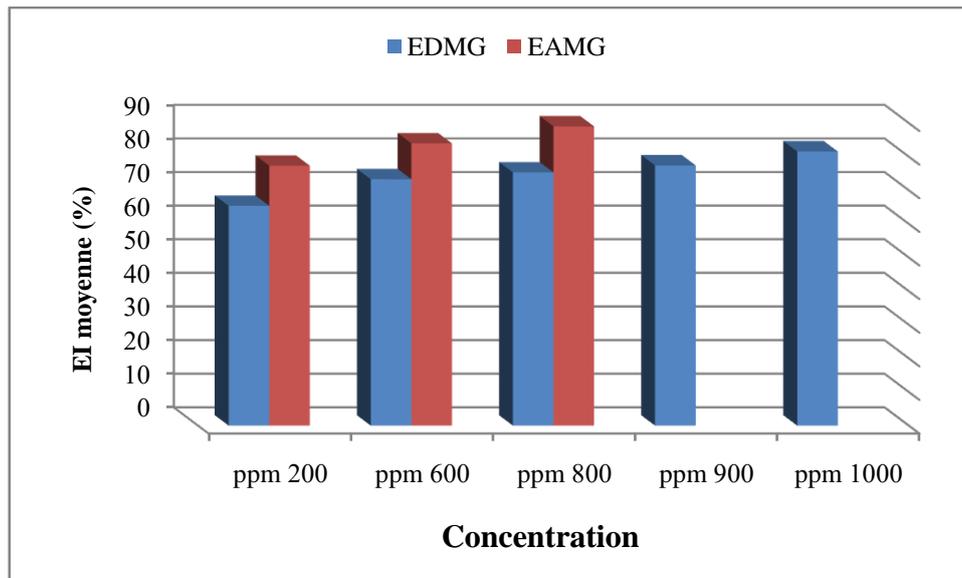
**Figure III.29:** Comparaison entre **EI%** déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance pour différentes concentrations de l'**EAMG**.

D'après la figure III.29 on peut conclure qu'il ya une bonne concordance des valeurs l'**EI (%)** obtenus à partir des trois méthodes, ce qui dévoile la fiabilité des résultats.

### III.5 Etude comparative entre les deux extraits de la plante *Margotia gummifera*

L'étude du pouvoir inhibiteur des deux extraits de la plante *Margotia gummifera* (l'**EDMG** et l'**EAMG**) par les trois méthodes (La gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique), nous permet de remarquer que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de ces extraits. Néanmoins, pour les mêmes concentrations, l'extrait acétate d'éthyle a un pouvoir inhibiteur plus marqué que celle de l'extrait dichlorométhane.

La figure III.30 expose l'efficacité inhibitrice moyenne à différentes concentration des deux extraits, déduites à partir des différentes méthodes utilisés dans le cadre de cette étude.



**Figure III.30:** Histogramme comparatif des efficacités inhibitrices moyennes pour différentes concentrations des deux extraits de la plante *Margotia gummifera*.

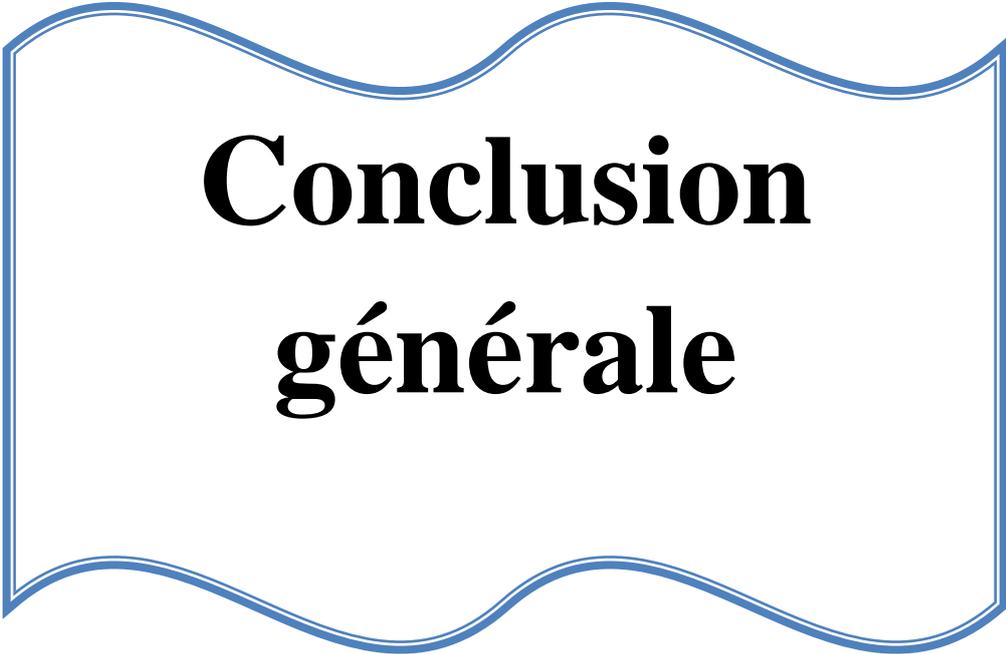
Cet histogramme montre clairement que l'extrait acétate d'éthyle de la plante *Margotia gummifera* a un pouvoir protecteur mieux que l'extrait dichlorométhane.

## Références

- [1] Uwah, I., P. Okafor, and V. Ebiekpe, Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions and their adsorption characteristics. *Arabian journal of chemistry*, 2013. **6**(3): p. 285-293.
- [2] Daoud, D., et al., Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. *Corrosion Science*, 2015. **94**: p. 21-37.
- [3] Kalla, A., et al., Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by *Thapsia villosa* extracts. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2016. **7**(4): p. 419-429.
- [4] Faustin, M., et al., Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies. *Corrosion Science*, 2015. **92**: p. 287-300.
- [5] Deng, S. and X. Li, Inhibition by *Ginkgo* leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, 2012. **55**: p. 407-415.
- [6] Djeddi, N., et al., Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. *Research on Chemical Intermediates*, 2015. **41**(7): p. 4595-4616.
- [7] Benahmed, M., et al., *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2016. **7**(2): p. 109-120.
- [8] Li, L., et al., Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel. *Corrosion Science*, 2012. **63**: p. 82-90.
- [9] Kumar, C.P. and K. Mohana, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014. **45**(3): p. 1031-1042.
- [10] Umoren, S., et al., Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. *Arabian journal of chemistry*, 2016. **9**: p. S209-S224.
- [11] Muthukrishnan, P., B. Jeyaprabha, and P. Prakash, Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. **10**: p. S2343-S2354.
- [12] Tebbji, K., et al., The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 2007. **106**(2-3): p. 260-267.
- [13] Li, X., S. Deng, and H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by *bamboo* leaf extract. *Corrosion Science*, 2012. **62**: p. 163-175.
- [14] El Ouadi, Y., et al., Evaluation of *Pelargonium* extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties. *Research on Chemical Intermediates*, 2015. **41**(10): p. 7125-7149.
- [15] Bommersbach, P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, 2005, INSA Lyon.
- [16] Putilova, I.N., *Metallic corrosion inhibitors*. 1960: Pergamon Press.
- [17] Patel, N. and D. Šnita, Ethanol extracts of *Hemidesmus indicus* leaves as eco-friendly inhibitor of mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. *Chemical Papers*, 2014. **68**(12): p. 1747-1754.
- [18] Behpour, M., et al., Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **131**(3): p. 621-633.

- [19] Martinez, S. and I. Stern, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/*mimosa tannin*/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*, 2002. **199**(1-4): p. 83-89.
- [20] Muthukrishnan, P., B. Jeyaprabha, and P. Prakash, Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of *Hyptis suaveolens* leaves. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2014. **5**(1): p. 5.
- [21] E. Bayol , A.A.G., M. Dursun, K. Kayakırılmaz., *Acta physico-Chimicasinica*, and 24(12), 2236-2242.
- [22] Goulart, C.M., et al., Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 2013. **67**: p. 281-291.
- [23] Nouredine, D., M. Hadji, and M. Benahmed. Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux. in *Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'14*. 2014. Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).
- [24] Zarrouk, A., et al., New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies. *Corrosion Science*, 2015. **90**: p. 572-584.
- [25] Verma, C.B., M. Quraishi, and A. Singh, 2-Aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015. **49**: p. 229-239.
- [26] Singh, P., et al., Expired atorvastatin drug as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2017. **8**(4): p. 363-372.
- [27] Bouyanzer, A., B. Hammouti, and L. Majidi, Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Materials Letters*, 2006. **60**(23): p. 2840-2843.
- [28] El-Haddad, M.N. and K.M. Elattar, Synthesis, characterization and inhibition effect of new antipyrinyl derivatives on mild steel corrosion in acidic solution. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2015. **6**(2): p. 105-117.
- [29] Singh, M.R., P. Gupta, and K. Gupta, The litchi (*Litchi Chinensis*) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.
- [30] El-Lateef, H.M.A., Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 2015. **92**: p. 104-117.
- [31] Solmaz, R., Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine. *Corrosion Science*, 2014. **79**: p. 169-176.
- [32] Yıldız, R., An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corrosion Science*, 2015. **90**: p. 544-553.
- [33] Hussin, M.H. and M.J. Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 2011. **125**(3): p. 461-468.
- [34] Solmaz, R., Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution. *Corrosion Science*, 2013. **81**: p. 75-84.

- [35] Oguzie, E.E., et al., Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. *Journal of Colloid and interface Science*, 2010. **349**(1): p. 283-292.
- [36] Yaro, A.S., A.A. Khadom, and R.K. Wael, *Apricot juice* as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexandria Engineering Journal*, 2013. **52**(1): p. 129-135.
- [37] Li, X., et al., Synergistic inhibition effects of *bamboo* leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. *Corrosion Science*, 2014. **78**: p. 29-42.
- [38] El-Haddad, M.N., Hydroxyethylcellulose used as an eco-friendly inhibitor for 1018 c-steel corrosion in 3.5% NaCl solution. *Carbohydrate polymers*, 2014. **112**: p. 595-602.
- [39] Muthukrishnan, P., et al., Anticorrosive activity of *Kigelia pinnata* leaves extract on mild steel in acidic media. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014. **45**(10): p. 4510-4524.
- [40] Nazeer, A.A., K. Shalabi, and A. Fouda, Corrosion inhibition of carbon steel by *Roselle* extract in hydrochloric acid solution: electrochemical and surface study. *Research on Chemical Intermediates*, 2015. **41**(7): p. 4833-4850.
- [41] Soudani, K., et al. Etude électrochimique et thermodynamique de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante *Hippomarathrum libanotis* sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide. in Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, IC-WNDT-MI'14. 2014. Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).
- [42] Saravanamoorthy, S. and S. Velmathi, Physiochemical interactions of chiral Schiff bases on high carbon steel surface: Corrosion inhibition in acidic media. *Progress in Organic Coatings*, 2013. **76**(11): p. 1527-1535.
- [43] Kumar, K.V., M.S.N. Pillai, and G.R. Thusnavis, *Seed* extract of *Psidium guajava* as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011. **27**(12): p. 1143-1149.
- [44] Chauhan, L. and G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion Science*, 2007. **49**(3): p. 1143-1161.
- [45] Bammou, L., et al., Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2014. **16**: p. 83-90.



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale:

L'objectif principale de ce travail était d'évaluer le pouvoir inhibiteur des deux extraits de la plante *Margotia gummifera* vis-à-vis la corrosion d'un acier de type **API 5L-X60** dans un milieu **HCl 1M**.

Les résultats obtenus, permet d'aboutir aux conclusions suivantes:

- Les deux extraits sont des bons inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier dans une solution de **HCl 1M**, avec la constatation que l'**EAMG** est plus efficace que l'**EDMG**.
- L'efficacité inhibitrice de ces extraits croît avec l'accroissement de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température.
- L'efficacité d'inhibition élevée, a été expliquée par l'adsorption des molécules de ces extraits sur la surface de l'acier en formant un film protecteur.
- Les données thermodynamiques obtenues montrent que les deux extraits sont physisorbés sur la surface de l'acier **API 5L-X60**.
- L'adsorption des extraits sur la surface de l'acier à partir d'une solution de **HCl 1M** suit l'isotherme de Langmuir.
- Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité de courant en fonction de la concentration, révélant que l'**EDMG** et l'**EAMG** sont des inhibiteurs mixtes.
- Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré que l'inhibition de la corrosion est liée au processus de transfert de charge. La résistance de transfert de charge augmente en augmentant la concentration des extraits. Ceci est expliqué par la formation d'un film protecteur.

## **Perspectives:**

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

- L'étude de l'effet de synergie
- Refaire la même étude en considérant d'autres conditions opératoires.
- L'évaluation de l'efficacité de l'extrait butanolique.