

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



**MEMOIRE DE MASTER**

Domaine : Sciences de la matière  
Filière : Chimie  
Option : Chimie Organique et Matériaux Organiques  
Thème :

**Utilisation de l'extrait aqueux de la plante *Schinus molle* comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide**

**Présenté Par :**

**BACHA hadia**

**Devant le jury**

<b>HANINI Karima</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Président</b>
<b>MESSAI laid</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>HAOUAM Chahrazed</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Examineur</b>

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

**Note : .....**

**Mention : .....**

## ملخص

تم اختيار مستخلص نبات schinos molle كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمض كلور الهيدروجين (1M HCl). باستعمال التقنيات التالية:  
فقدان الوزن- الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية.  
ينخفض معدل التآكل تدريجيا تبعا لتركيز المستخلص و يؤدي هذا النقصان إلى تكوين طبقة على سطح العينة التي يحمي المادة ضد التأثير ( العدوانى للكهارل).  
يزداد معدل الاسترداد و الفعالية المثبطة مع زيادة تركيز المستخلص و قد وجد أيضا أن الكفاءة المثبطة تنقص بزيادة درجة الحرارة  
تشير تقنية فقدان الوزن إلى أن امتصاص جزيئات المثبط على سطح المعدن يتم وفقا لمقياس Temkin.

**Abstract :**

The extract of berries of the *schinos molle* has been tested as a corrosion inhibitor for carbon steels in a 1N hydrochloric acid medium. Mass loss measurement, electrochemical impedance spectroscopy, and potentiodynamic polarization curves are used to evaluate the corrosion inhibition power of the extract in 1 N HCl medium. The rate of corrosion decreases gradually as a function of concentration of the extract, this decrease is due to the formation of a passive film on the surface of the sample which protects the material against the aggressive effect of the electrolyte. Recovery rate and inhibitory efficacy increase with increasing concentration of the extract. It has also been found that the inhibitory efficiency increases with increasing inhibitor concentration and decreases with increasing temperature. Gravimetric measurements indicate that the absorption of inhibitor molecules on the metal surface is done according to the Temkin isotherm.

## Résumé :

L'extrait des baies de la plante *schinos molle* a été testé comme inhibiteur de corrosion des aciers de carbone dans un milieu d'acide chlorhydrique 1 N. la mesure de perte en masse, la spectroscopie d'impédance électrochimique, et les courbes de la polarisation potentiodynamique sont utilisés pour évaluer le pouvoir d'inhibition de corrosion de l'extrait dans le milieu HCl 1 N. La vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction de concentration de l'extrait, cette diminution est due à la formation d'un film passif à la surface de l'échantillon qui protège le matériau contre l'effet agressif de l'électrolyte. Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. On a trouvé aussi que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et diminue en augmentant la température. Les mesures gravimétriques indiquent que l'absorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal se fait selon l'isotherme de Temkin.

## Dédicace

Au nom du tout puissant DIEU le clément et le miséricordieux  
à qui je m'incline Et je remercie pour son aide sans oublier sa  
générosité ; je dédie ce travail :

A mes très chers parents,

Mon frère,

Mes adorables sœurs

A ma grande et aimable famille.

A tous mes amis, mes camarades de la promotion

A tous les personnes que j'aime.

## Remerciement

Je tien tout d'abord à remercier dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

En second lieu, je tiens à remercier mon, encadreur Mr : MESSAI LAID Maitre conférence à l'université de Tébessa, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Je voudrai exprimer mes vifs remerciements à madame HANINI Karima, Maitre-assistant classe A à l'université de Tébessa, pour l'intérêt et l'honneur qu'elle me fait de présiderce jury.

Mes sincères remerciements vont également à madame HAOUAM Chahrazed , Maître-assistant classe A à l'Université de Tébessa, pour avoir accepté d'évaluer et d'être l'examinatrice de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de laboratoire RAFIK, FAWZI et Monsieur Abdelmadjid.

Je remercie tous mes chers amies qui j'aime sans exception.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**Liste des tableaux**

<b>Tableaux N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>IV.1</b>	Composition chimique de l'acier API5 L-X60	45
<b>IV.2</b>	Influence de la concentration de l'extrait sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.	48
<b>IV.3</b>	Coefficient de corrélation ( $R^2$ ) des différentes isothermes.	51
<b>IV.4</b>	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier API 5 LX60 à différentes températures.	52
<b>IV.5</b>	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier API 5 L X60 dans la solution de 1M HCl.	54
<b>IV.6</b>	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'inhibiteur.	56
<b>IV.7</b>	Paramètre électrochimique, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L-X60 dans la solution à 1N HCl et à différentes concentration d'extrait à la température 20 C°.	60
<b>IV.8</b>	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1N HCl et à différentes concentration de l'extrait à la température 20 C°.	63
<b>IV.9</b>	Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'extrait.	64
<b>IV.10</b>	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'extrait.	66

**Liste des figures**

<b>Figure N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Corrosion uniforme.	4
<b>I.2</b>	corrosion Localisée.	5
<b>I.3</b>	corrosion sélective.	5
<b>I.4</b>	corrosion par piqûre.	6
<b>I.5</b>	corrosion sous contrainte.	6
<b>I.6</b>	corrosion du fer en milieu acide.	7
<b>I.7</b>	Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C.	8
<b>I.8</b>	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [7]	15
<b>I.9</b>	Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs.	17
<b>I.10</b>	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.	17
<b>I.11</b>	Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	20
<b>II.1</b>	Plante de <i>Schinus-Molle</i> (SM.)	27
<b>II.2</b>	Description botanique du Schinus-Molle	29
<b>III.1</b>	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	36
<b>III.2</b>	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	37
<b>III.3</b>	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist.	39
<b>III.4</b>	Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.	41
<b>III.5</b>	Dispositif de mesure électrochimique.	42
<b>III.6</b>	Photo du dispositif de mesures électrochimiques.	42
<b>IV.1</b>	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.	47
<b>IV.2</b>	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'extrait dans la solution 1M HCl à différentes température	48
<b>IV.3</b>	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait dans la solution 1M HCl à différentes températures.	49
<b>IV.4</b>	Isotherme d'adsorption de Temkin.	51

<b>IV.5</b>	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température.	53
<b>IV.6</b>	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température	55
<b>IV.7</b>	Tracé d'Arrhenius de $\ln (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de T en absence et en prés de l'inhibiteur	56
<b>IV.8</b>	Evolution du potentiel d'abandon dans la solution à 1M de HCl sans et avec l'ajout de l'extrait.	58
<b>IV.9</b>	Courbes de polarisation de l'acier API5 L-X60 dans la solution á HCl 1N et á différentes concentration de l'SM à 20 C°.	60
<b>IV.10</b>	Impédance électrochimique de l'acier API 5 L X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait de la plante (SM) (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C	61
<b>IV.11</b>	Courbes de polarisation obtenues pour différentes températures dans La solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'SM	64
<b>IV.12</b>	Courbes d'E.I.S obtenues pour les températures (20, 30 et 40) °C dans la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'SM.	65
<b>IV.13</b>	Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait SM et à 20 °C	67

**Liste des abréviations**

<b>Abréviation</b>	<b>Signification</b>
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
NACE	National Association of Corrosion Engineers
O, N, S, P	oxygène, azote, soufre, phosphore
HCl	Acide chlorhydrique
1.0M	Une fois molaire
SM	Schinus molle
°C	Dégré Celsius
K	Kelvin
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ECS	Electrode au Calomel Saturé
OCP	Potentiel Circuit Ouvert
R <sup>2</sup>	Coefficient de la corrélation
E <sub>R</sub>	Électrode de référence
E <sub>T</sub>	Électrode de travail
C <sub>E</sub>	Contre électrode
CEE	Circuit ÉlectriqueÉquivalent

## Liste des symboles

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
C	Concentration	mol/L ou (ppm)
EI	Efficacité inhibitrice	%
$\theta$	Taux de recouvrement	-
$E_{\text{corr}}$	Potentiel de corrosion	V/ECS
$R_p$	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$I_{\text{corr}}$	Densité du courant de corrosion	$\text{mA}/\text{cm}^2$
$\beta_a$	Coefficients de TAFEL anodique	mV
$\beta_c$	Coefficients de TAFEL cathodique	mV
$V_{\text{corr}}$	Vitesse de corrosion	mm/an
$R_{\text{tc}}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_s$	Résistance de la solution	$\Omega$
$C_{\text{dc}}$	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$K_{\text{ads}}$	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
$\Delta G^0_{\text{ads}}$	Energie d'adsorption libre	KJ/mol
T	Température	K
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
S	Surface	$\text{cm}^2$
t	Temps	h
$\Omega$	Fréquence angulaire ou pulsation	$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$
E	Potentiel	V
m	masse	mg

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$	L'entropie standard d'adsorption	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Ea	L'énergie d'activation apparente	KJ/mol
E	potentiel	V
K	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg

**Table de matières**

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Liste des abréviations	III
Liste des symboles	IV
<b>Introduction générale</b>	1
Références bibliographique	2
<b>Chapitre I Généralité sur la corrosion et inhibiteurs</b>	
I.1.Définition	3
I.1.1. L'origine de la corrosion	3
I.2. Différents types de la corrosion	3
I.2.1 Corrosion humide	3
I.2.2. Corrosion chimique	3
I.2.3. Corrosion bactérienne	4
I.3. les facteurs de corrosion	4
I.4. Les forme de corrosion	4
I.4.1. La corrosion uniforme	4
I.4.2 La corrosion localisée	5
I.4.3 La corrosion sélective	5
I.4.4 La corrosion par piqure	5
I.4.5 La corrosion sous contrainte	6
I.5.Réaction de la corrosion	6
I.5.1. Diagramme potentiel-pH	8
I.6.Différentes classifications	9
I.6.1.Anciennes normes françaises	9
I.6.2. Aciers non alliés	10
I.6.2.1. Aciers non alliés à usage général (types S, E, ...)	10
I.6.2.2. Aciers spéciaux (type C)	10
I.6.2.3. Aciers inoxydables	10
I.6.3. Autres aciers alliés	11

I.6.3.1. Aciers faiblement alliés	11
I.6.3.2. Aciers fortement alliés	11
I.6..Aciers multi phases	11
I.6.4. Propriétés des aciers	12
I.7. Les inhibiteurs de la corrosion	12
I I.7.1. Définitions	13
I.7.2. Propriétés	13
I.7.3. Utilisation industrielles courantes	14
I.7.4. Classes d'inhibiteurs	14
I.7.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	15
I.7.4.1.1. Inhibiteurs organiques	15
I.7.4.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)	16
I.7.4.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique	16
I.7.4.3. Selon le domaine d'application	17
I.7.5. Mécanismes d'action interfaciale	18
I.7.5.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	18
I.7.5.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	18
I.7.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	19
I.7.6.1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	19
I.7.6.2 Mécanismes d'action	19
I.7.7. Isotherme d'adsorption	21
I.7.7.1. Isotherme de Langmuir	21
I.7.7.2 Isotherme de Freundlich	21
I.7.7.3. Isotherme de Temkin	22
Références bibliographique	23

## Chapitre II bibliographique sur la plante

II.1. Présentation de la plante étudiée : <i>Schinus Molle</i>	27
II.1.2 Définition	28
II.1.3. Classification et description botanique du « <i>Schinus molle</i> »	28
II.1.3.2. Description botanique	28
II.1.3.3. Utilisation thérapeutique	29

II.1.3.4.Toxicité de Schinus Molle	29
II.2. Définition des huiles essentielles	30
II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles	30
II.2.1.1. Propriétés physiques	30
II.2.1.2.Composition chimique	31
Références bibliographique	32

### **Chapitre III Méthodes et Techniques électrochimique**

III.1.Introduction	34
III.2. <b>Les méthodes d'évaluation de la corrosion</b>	34
III.2.1.Méthode Gravimétrie	34
III.2.2.Méthodes électrochimiques	35
III.2.2.1. Méthodes stationnaires	36
III.2.2.1.1.Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)	36
III.2.2.1.2 courbes de polarisation de Tafel	37
III.2.2.2. Méthodes non stationnaires	38
III.2.2.2.1.Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)	38
III.3.Montage expérimental	40
III.3.1.Cellule électrochimique à trois électrodes	40
III.3.2. Un potentiostat-galvanostat PGZ301	42
Références bibliographique	43

### **Chapitre IV Partie pratique**

IV.1.introduction	44
IV. 2. Protocole expérimentale	44
IV.2.1. Extrait de la plante Schinus Molle(SM)	44
IV.2.2. Matériau	45
IV. 2.3. Solution corrosive	46
IV.2.4.Préparation des solutions de travail	46
IV.2.5. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion	46

---

IV.3. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait de la plante <i>Schinus Molle</i>	47
IV.3.1. Méthode gravimétrique	47
IV. 4. Modèles d'isothermes d'adsorption	49
IV. 4.1. Mécanisme d'adsorption de l'extrait	51
IV. 4.2. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L X60 dans la solution 1M HCl	54
IV.5. Techniques électrochimiques	57
IV.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	57
IV. 5.2. Les courbes de polarisations	58
IV.5.3 Impédance électrochimique	61
IV.5.3.1. Impédance électrochimique	61
IV. 6. Effet de la température	63
Références bibliographique	68
<b>Conclusion Générale</b>	70

## **Introduction générale**

Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques dans diverses industries impliquant un nettoyage acide [1]. En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion [2]. Cependant, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion non toxiques et biodégradables devient un enjeu primordial. Les extraits de plantes sont devenus importantes comme source d'inhibition écologiquement acceptable, facilement disponible et utilisable pour une vaste gamme de prévention de la corrosion [3].

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'action inhibitrice d'un extrait de plante, sur le comportement à la corrosion de l'acier au carbone de type API5 L-X60, dans HCl 1M, en utilisant différentes techniques électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que l'inhibiteur est doté d'un pouvoir inhibiteur appréciable, et le caractère dominant dans notre cas traduit une cinétique de physisorption.

Référence :

[1]. A. Ongun Yüce, B.Dogru Mert, G.Kardas, B.Yazici, Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Corrosion Science* 83 (2014) 310–316.

[2]. P.Mourya, S.Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corrosion Science* 85 (2014) 352–363.

[3]. A.Khadraoui, A.Khelifa, H.Boutoumi, Y.Karzazi, B.Hammouti, S. Al-Deyab, The oil from *Mentha rotundifolia* as green inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid, *Chemical Engineering Communications*, DOI: 10.1080/00986445.2014.993469

# CHAPITRE I

*Généralité sur la corrosion  
et inhibiteurs*

## **I.1. Définition :**

Diverses sont les définitions du terme corrosion que l'on peut rencontrer étymologiquement, le mot provient de latin corroder qui signifie ronger, attaquer [1], la corrosion est définie selon la norme ISO 8044, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [2].

### **I.1.1.L'origine de la corrosion :**

La corrosion d'un matériau correspond à sa dégradation. Les différents paramètres qui influencent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal ;
- Composition chimique de l'environnement ;
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation,....) ;
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,....) [3].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [4].

## **I.2 Différents types de la corrosion :**

La corrosion peut se développer suivant différents processus dont chacun définit un type de corrosion :

### **I.2.1 Corrosion humide :**

La corrosion humide est de nature électrochimique, elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source externe, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique [5].

### **I.2.2 Corrosion chimique :**

Se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte, il y'a donc pas de flux d'électron ni de passage de courant électrique, néanmoins, attaque du métal par une réaction chimique nécessite, généralement des températures élevées [6].

### I.2.3 Corrosion bactérienne :

Est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes, ce type de corrosion n'a pas été à notre connaissance, rencontré dans l'industrie laitière, ou l'on observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer [7].

## I.3 les facteurs de corrosion :

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que [8] :

- Milieu.
- Nature du métal.
- Condition d'emploi.
- Indice du temps.

## I.4 Les forme de corrosion :

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales, il existe une large classification des diverses formes de corrosion dont on peut citer les types suivants :

### I.4.1 La corrosion uniforme :

Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface, on trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [9].

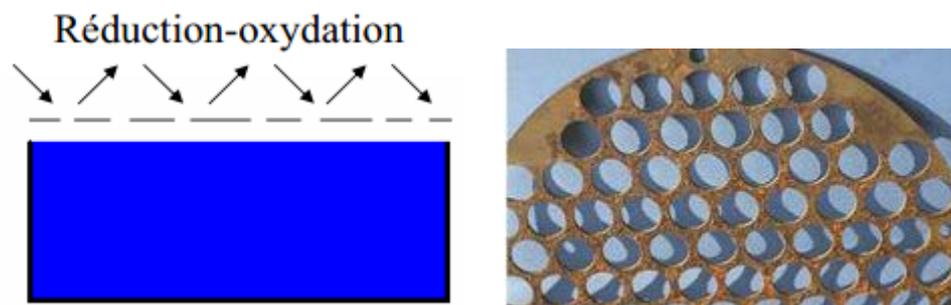


Figure I.1. : Corrosion uniforme.

#### I.4.2 La corrosion localisée :

Un certain nombre de plages qui vont s'étaler et en se creusant avec ou sans accroissement du nombre des points attaqués.

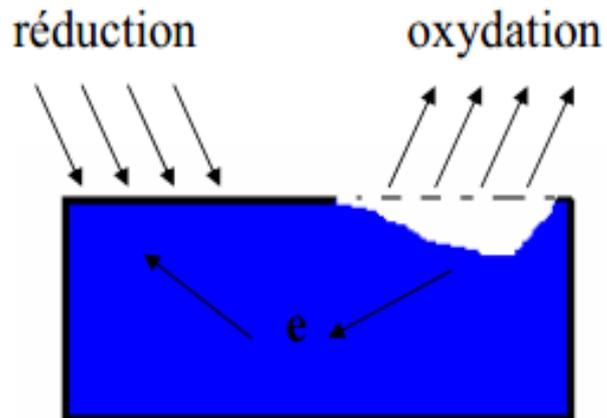


Figure I.2: corrosion Localisée.

#### I.4.3 La corrosion sélective :

La corrosion ne s'effectue pas de façon uniforme même si toute la surface du matériau est attaquée par la corrosion [10].



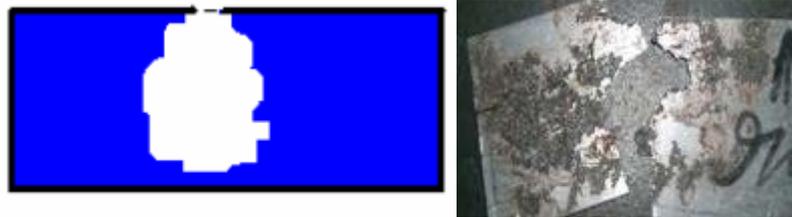
Figure I.3: corrosion sélective.

#### I.4.4 La corrosion par pique :

Cette forme de corrosion est particulièrement dissimulée. L'attaque se limite à des piques, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste

de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelque jour sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.

C'est une dissolution localisée produite par certains anions agressifs notamment le chlore, sur les surfaces protégées [11].



**Figure I.4:** corrosion par piqûre.

#### **I.4.5 La corrosion sous contrainte :**

Est une fissure du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.



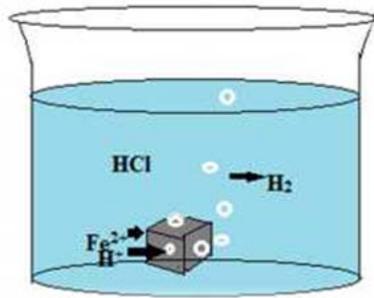
**Figure I.5:** corrosion sous contrainte.

### **I .5.Réaction de la corrosion :**

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

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

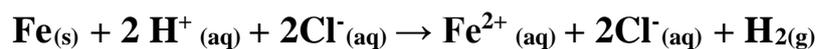
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivant :



**Figure I.6** : corrosion du fer en milieu acide.

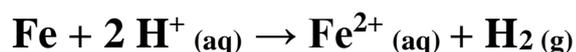
En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique.

On peut donc écrire :

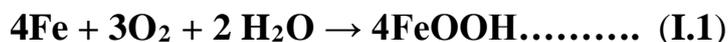


L'agent oxydant est, dans ce cas, est le proton solvaté,  $\text{H}^+_{(aq)}$ .

Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté,  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et l'hydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$ . Les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut donc simplifier la réaction :



On milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et donne une forme particulière de la rouille ( $\text{FeOOH}$ ).



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (I.1) fait également apparaître l'eau car, en absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température [12].

### I.5.1. Diagramme potentiel-pH :

Pourbaix a défini, sous forme de diagramme potentiel-pH. Ce diagramme représente en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

La figure(I.7) présente le diagramme potentiel-pH du fer avec une concentration de Fe égale à  $1\text{mol.l}^{-1}$ .

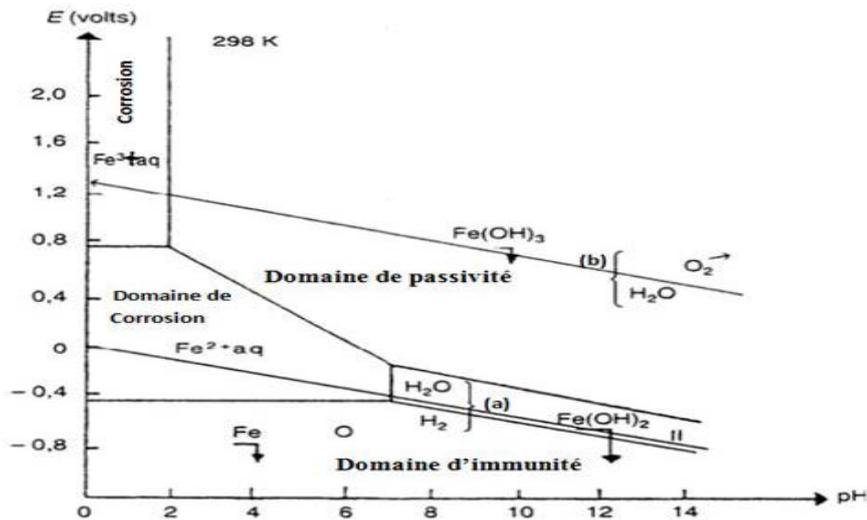


Figure I.7: Diagramme potentiel-pH du fer à 25°C.

Dans ce diagramme les zones délimitées par des traits plein indiquent les couples de valeurs (E, pH) pour les quelles est stable. Il met en évidence plusieurs domaines :

- ✓ **Domaine d'immunité** : le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer.
- ✓ **Domaine de corrosion** : le fer est soluble sous forme ( $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+3}$ ).
- ✓ **Domaine de passivation** : le métal est protégé. Le produit de corrosion est un solide insoluble tels que  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

## I.6. Différentes classifications :

### I.6.1. Anciennes normes françaises :

En France, les aciers ont d'abord été classés selon leur ductilité : acier extra doux, doux (Adx), demi-doux, demi-dur...

Puis, on les a classés selon leur résistance à la rupture,  $R_{max}$ , exprimée en  $\text{kg/mm}^2$ , sous la dénomination " A  $R_{max}$  " (par exemple, l'acier " A 33 " avait une résistance à la rupture de 33  $\text{kg/mm}^2$ ).

Puis, on les a classés selon leur limite élastique  $R_e$ , sous la dénomination " E  $R_{max}$  " (par exemple, l'acier " E 24 " avait une limite élastique de 24  $\text{kg/mm}^2$ ). On peut établir les équivalences entre les deux normes

À l'époque, la principale préoccupation était donc mécanique. On a créé d'autres normes selon les domaines. Par exemple, pour les tubes, on parlait d'acier " Tu 37 a " (" Tu " pour tube, " 37 " est le module à la rupture en  $\text{kg/mm}^2$ , " a " indiquent la pureté) [13].

Au fur et à mesure, la composition de l'acier, l'alliage, est devenu de plus en plus importante. On a donc abandonné les propriétés mécaniques pour indiquer la teneur en différents éléments. Pour les aciers non alliés, on distinguait la série CC de la série XC ; cette dernière avait un contrôle plus important sur la composition, et notamment une teneur en soufre et en phosphore (éléments fragilisant) plus basse. On indiquait la teneur en carbone en pourcentage massique multiplié par 100 :

✓ série CC :

✓ CC 10 : teneur moyenne en carbone de 0,10 %.

✓ série XC :

✓ XC 10 : teneur moyenne en carbone de 0,09 %.

Pour les aciers faiblement alliés, on indiquait la teneur en carbone comme ci-dessous, puis la liste des éléments d'alliage par ordre de teneur décroissante, suivi d'un coefficient de

teneur pour l'élément le plus concentré, la teneur étant obtenue en divisant le coefficient par un facteur de 4 ou 10 selon les éléments [14].

Par exemple, l'acier 35 NCD 16 est un acier ayant environ 0,35 % de C, contenant environ 4 % de Ni, ainsi que du Cr et du Mo en plus faible teneur. En l'occurrence, la norme indique :

- ✓ C : 0,30 – 0,37 % ;
- ✓ Ni : 3,70 – 4,20 % ;
- ✓ Cr : 1,60 – 2 % ;
- ✓ Mo : 0,3 – 0,5 %

Les aciers fortement alliés commencent par " Z ", suivi de la teneur en carbone (comme ci-dessous), et de la liste des éléments avec leur teneur sans facteur multiplicatif. Par exemple, l'acier Z 6 CN 18-09 contient environ 0,06 % de C, environ 18 % de Cr et 9 % de Ni [15].

## **I.6.2. Aciers non alliés :**

### **I.6.2.1. Aciers non alliés à usage général (types S, E, ...)**

Ils ont une faible teneur en carbone et sont les plus utilisés, leurs qualités pouvant varier. Leurs applications vont de la construction soudée à l'ameublement en passant par l'électroménager.

### **I.6.2.2. Aciers spéciaux (type C)**

Leur composition est plus précise et plus pure et correspond à des usages définis à l'avance. Leurs applications courantes sont les forets (perceuses), ressorts, arbres de transmission, matrices (moules), ...

### **I.6.2.3. Aciers inoxydables**

L'acier inoxydable est une des trois grandes familles d'aciers qui présente une grande résistance à la corrosion, à l'oxydation à chaud et au fluage (déformation irréversible). C'est un acier allié au nickel et au chrome. Ses applications sont multiples: chimie, nucléaire, mais

aussi couteaux et équipements ménagers. Ces aciers contiennent au moins 12% de chrome [16].

### **I.6.3. Autres aciers alliés : on distingue :**

#### **I.6.3.1. Aciers faiblement alliés :**

Aucun élément d'addition ne dépassant 5 % en masse, ils sont utilisés pour des applications nécessitant une haute résistance. Un exemple de désignation normalisée: 35 NiCrMo16. Le premier chiffre (35) représente le pourcentage de carbone multiplié par 100, les lettres qui suivent sont les éléments d'addition (Ni, Cr et Mo) et leurs pourcentages respectifs multipliés par un coefficient dépendant de sa nature définie par le tableau dessous [17].

#### **I.6.3.2. Aciers fortement alliés :**

Au moins un élément d'addition dépasse les 5 % en masse, destinés à des usages bien spécifiques, on y trouve des aciers à outils, réfractaires, *Maraging* (très haute résistance, utilisés dans l'aéronautique), *Hadfields* (très grande résistance à l'usure), à roulements.

Un exemple de désignation normalisée: X2CrNi18-9 où X est la lettre représentant les aciers fortement alliés, le premier chiffre (2) représente le pourcentage de carbone multiplié par 100, les lettres qui suivent sont les éléments d'addition (Cr et Ni) et leurs pourcentages respectifs donc ici on a un acier fortement allié avec 0,02 % de carbone allié avec du chrome à hauteur de 18 % et de nickel à hauteur de 9 % [18].

Les aciers rapides (HS) font partie de cette famille et sont décrits par les lettres HS suivies de la teneur des éléments d'alliages suivants: W, Mo, V, Co [19].

#### **I.6.3.3. Aciers multi phases :**

Ces aciers sont conçus suivant le principe des composites: par des traitements thermiques et mécaniques, on parvient à enrichir localement la matière en certains éléments d'alliage. On obtient alors un mélange de phases dures et de phases ductiles, dont la combinaison permet l'obtention de meilleures caractéristiques mécaniques. On citera, par exemple:

- les aciers damassés où des couches blanches ductiles pauvres en carbone absorbent les chocs, et les noires, plus riches en carbone, garantissent un bon tranchant.
- les aciers Dual Phase qui sont la déclinaison moderne de l'acier damassé, mais où la distinction entre phase dure (la martensite) et phase ductile (la ferrite), se fait plus finement, au niveau du grain [20].
- les aciers TRIP (Transformation Induced Plasticité), où la ferrite se transforme partiellement en martensite après une sollicitation mécanique. On débute donc avec un acier ductile, pour aboutir à un acier de type Dual Phase [21].

#### **I.6.4. Propriétés des aciers :**

Ils ont un module de Young d'environ 210 GPa indépendamment de leur composition. Les autres propriétés varient énormément en fonction de leur composition, du traitement thermo-mécanique et des traitements de surface auxquels ils ont été soumis.

Le traitement thermo-mécanique est l'association :

- d'un traitement thermique, sous la forme d'un cycle chauffage-refroidissement (trempe, revenu...).
- d'un traitement mécanique, une déformation provoquant de l'écaillage (laminage, forgeage, tréfilage...).

Le traitement de surface consiste à modifier la composition chimique ou la structure d'une couche extérieure d'acier. Cela peut être :

- une réaction en phase liquide (chromatation, carburation, nitruration en bain de sel, galvanisation...);
- une réaction en phase gazeuse (nitruration en phase liquide);
- une projection d'ions (implantation ionique);
- un recouvrement (peinture, zingage) [22].

#### **I.7. Les inhibiteurs de la corrosion :**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement.

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs de ce domaine.

### **I.7.1. Définitions :**

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

**Définition1 :** Le mot « inhiber » est dérivé du latin inhibere qui signifie arrêté, retenir. Le mot « inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [23].

**Définition 2 :** Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [24].

**Définition 3 :** La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par NACE (la National Association of Corrosion Engineers) qui est la suivante :

“Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [25].

### **I.7.2. Propriétés :**

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- être stable en présence d'autres constituants.
- être stable dans le domaine de températures utilisé.
- être efficace à faible concentration.
- être efficace dans les conditions d'utilisation.
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [26].

### **I.7.3. Utilisation industrielles courantes :**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- l'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc.
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- la protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

### **I.7.4. Classes d'inhibiteurs :**

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

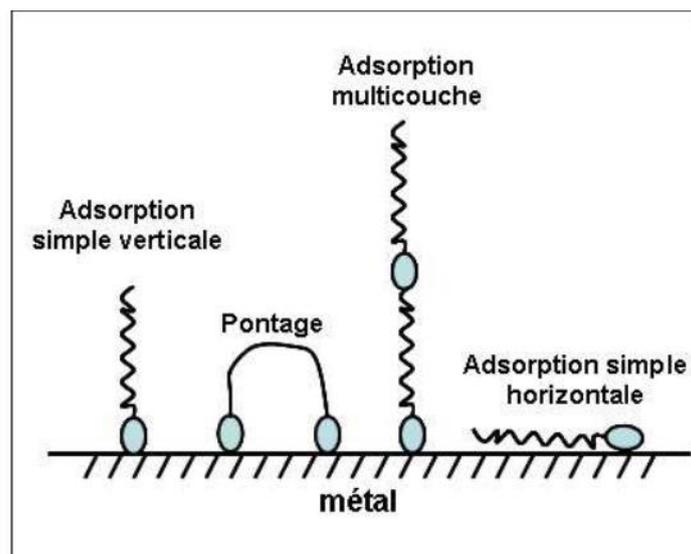
- \* leur composition chimique :
  - inhibiteurs organiques.
  - inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- \* leur mode d'action :
  - inhibiteurs d'adsorption.
  - inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- \* la nature électrochimique du processus :
  - inhibiteurs anodiques.
  - inhibiteurs cathodiques.
  - inhibiteurs mixtes.[27]

**I.7.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur :** il existe deux types d'inhibiteurs :**I.7.4.1.1. Inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. Leur efficacité est liée à la structure [28], à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

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

- Le radical amine (-NH<sub>2</sub>).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).



**Figure I.8 :** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [29]

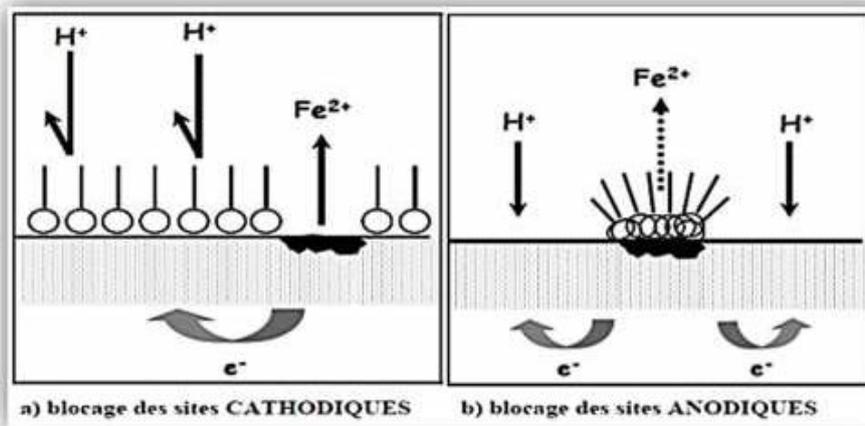
#### I.7.4.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates. Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $OH^-$ ). Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [8]. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [30].

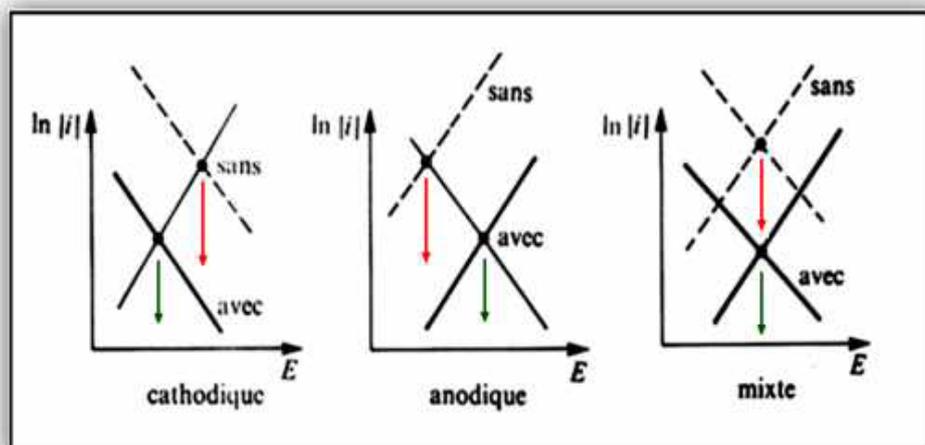
#### I.7.4.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [31]:

- Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.



**Figure I.9:** Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs.



**Figure I.10:** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

#### I.7.4.3. Selon le domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application:

➤ **En milieu aqueux**, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage ou de détartrage. Les inhibiteurs pour milieux neutres / alcalin servent surtout à protéger les conduites des circuits de refroidissement.

➤ **En milieu organique**, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence et dans les peintures tels que les pigments inorganiques ou les tanins. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.

➤ Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (Instrument de précision, composants électroniques, machines, etc...) Il s'agit le plus souvent des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. [32]

### **I.7.5.Mécanismes d'action interfaciale :**

Selon le type d'adsorption on distingue :

#### **I.7.5.1.Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :**

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués :

1. La physisorption (formation de liaisons faibles).
2. La chimisorption.

La première (physisorption), encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

La deuxième (chimisorption), au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [33].

#### **I.7.5.2.Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :**

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) [34].

#### **I.7.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :**

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

##### **I.7.6.1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide :**

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

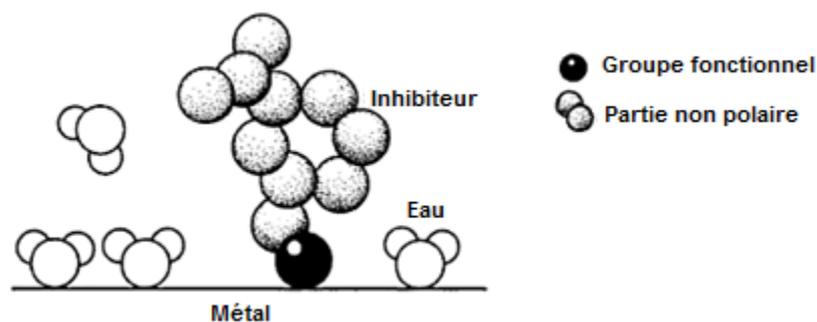
##### **I.7.6.2 Mécanismes d'action :**

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption. D'après Bockris, l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante [35] :



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.



**Figure .I.11** : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- -L'étude des isothermes d'adsorption ;
- -L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons. La connaissance des facteurs

qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

### I.7.7. Isotherme d'adsorption :

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption, mais les deux importants qui sont rattachés à l'inhibiteur de corrosion sont isothermes de Langmuir et isothermes de Freundlich.

#### I.7.7.1. Isotherme de Langmuir :

A partir de l'hypothèse sur la formation des couches mono-moléculaire d'adsorbat, Langmuir a établi (1916) que la quantité de substance (adsorbat) fixé sur le solide (adsorbant) était donné par :

$$\theta = \frac{\alpha C}{1 + bC} \dots\dots\dots (I.2)$$

$\theta$  : la quantité de substance fixée par l'unité de surface du solide (mg .g<sup>-1</sup>).

$C$  : la concentration de la solution en adsorbat (mg. l<sup>-1</sup>).

$a, b$  : sont des constante d'adsorption

#### I.7.7.2 Isotherme de Freundlich :

En 1962, Freundlich à proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètre ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorptions à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées il peut être décrit par l'équation suivant :

$$\theta = K_f C^n \dots \dots \dots (I.3)$$

$\theta$  : la quantité d'adsorbat fixé par unité de surface d'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).

$C$  : la concentration de la solution en adsorbat (mg.l<sup>-1</sup>).

$K_f, n$  : sont des constantes dépendant à la fois de l'adsorbat et de l'adsorbant. [36]

### I.7.7.3. Isotherme de Temkin

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement, les constantes de vitesse chimique sont fonction de, il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [37].

Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement ( $\theta$ ) varie linéairement avec la concentration ( $C$ ) de l'inhibiteur. Selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption est inversement proportionnelle à  $\theta$  :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K) \dots \dots \dots (I.4)$$

$R$  : 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>

$T$  : Température en Kelvin.

$C_{solvant}$  : la concentration de l'eau dans la solution en mg L<sup>-1</sup> est 10<sup>6</sup>.

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = 1/\alpha \log K + 1/\alpha \log C \dots \dots \dots (I.5)$$

**Références :**

- [1] V. N. Pujol lesueur, « étude du mécanisme d'action du mono fluoro phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des Armatures Métalliques dans le béton », université Pierre et Marie Curie, thèse de doctorat (2004).
- [2] A. Sylvain, G. Béranger, F. Derrien, G. Moran, « anti corrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industrielles », P 27, presses polytechniques et universitaire romandes, METIS, Ed. Lyon tech, (2010).
- [3] H. El bakouri. Mémoire pour du DESA, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Université Mohammed 1 – oujde, (2000).
- [4] R. Mehibil, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, (2008).
- [5] fiche technique « Aspects électrochimique de la corrosion », matériaux métalliques phénomène de corrosion.
- [6] H. Boutracheh « Bulletin d'information technologique chimie/ parachimie », (2013).
- [7] G. Daufin, J. Talbot « étude de quelque problème de corrosion dans l'industrie laitière », archive submitted (1971).
- [8] métallisation thermal spray équipement and consommables.
- [9] L. Dieter, « corrosion et chimie de surfaces des métaux » Vol 12, PUR- collection : traité des Matériaux-3<sup>eme</sup> édition (2003).
- [10] N. Simon « Durabilité de la protection anti corrosion par galvanisation des structures métalliques », écoles poly technique fédérale de Lausanne, projet inter disciplinaire.
- [11] K. Mansouri, « inhibition de la corrosion par des ions dithiolylium synthétisés », université Kasdi Merbah. Ouargla, mémoire de magister (2009).
- [12] Dieter Landolt, traité des matériaux corrosion et chimie de surface des métaux, édition Alden Press, Oxford(GB), (1993), 2-4. 489.
- [13] . Ashby, Michael F; David RH Jones (1992). *Génie des Matériaux 2* (édition avec corrections). Oxford:. Pergamon Press ISBN 0-08-032532-7 .

[14]. Les sources divergent sur cette valeur de sorte qu'il a été arrondi à 2,1%, toutefois la valeur exacte est plutôt académique que de l'acier brut de carbone est très rare faite avec ce niveau de carbone. Voir:

- Smith & Hashemi 2006 , p. 363 à 2,08%.
- Degarmo, Black & Kohser 2 003 , p. 75 -2,11%.
- Ashby & Jones 1 992 -2,14%.
- ^ Wagner, Donald B. "de fer précoce en Chine, en Corée et au Japon" . L'a informé sur 2007-02-28 .

[15]. "alliage des aciers" . Consultants métallurgiques. 2006-06-28 . L'a informé sur 2007-02-28 .

[16]. "pièce Quincaillerie Unearthed de la Turquie jugée la plus ancienne acier" . L'a informé sur 2009-03-27 .

[17]. "civilisations en Afrique: Le âge du fer au sud du Sahara" . Washington State University . L'a informé sur 2007-08-14 .

[18]. "Noricus Ensis,« Horace , Odes, i. 16,9

[19]. Needham, Joseph (1986) *Sciences et civilisation en Chine: Volume 4, partie 3, du génie civil et Nautisme* . Taipei: Caves Livres, Ltd Page 563.

[20]. Wagner, Donald B. (1993). *fer et de l'acier dans la Chine ancienne: Deuxième impression, avec des corrections* . Leiden: EJ Brill. Page 243. ISBN 9004096329 .

[21]. Gernet, 69.

[22]. Wagner, Donald B. (1993). *fer et de l'acier dans la Chine ancienne: Deuxième impression, avec des corrections* . Leiden: EJ Brill. Page 243. ISBN 9004096329 .

[23] Christian Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.

[2] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp 245-266.

[24] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, 4, 79.

[25] Magaly HENRIQUEZ GONZALEZ thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub> » l'Institut National Polytechnique de Toulouse 2011.

[26] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).

[27] Ing. Florina CONSTANTIN thèse de doctorat : « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », institut national des sciences appliquées de Lyon-France, pp 27.

[28] Christian. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).

[29] P. Bommersbach, thèse de doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, présentée devant L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).

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

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

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

[33] A. Fiala, thèse de doctorat, synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides ; Université Mentouri Constantine, (2007).

[34] J.B.Cambon, thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie solgel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2012).

[35] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1965) 736.

[36] W. Jahouach, « décollation des huiles végétal sur des argiles étude de la stabilité physico-chimique des huiles décolorées », Université de SFAX, thèse de doctorat, (2002).

[37]: W. J. Weber, P, Mc. Mc Ginlet, L, E, KTL, Sorption in subsurface systems concept, *Water Research*, Vd 25,1291.

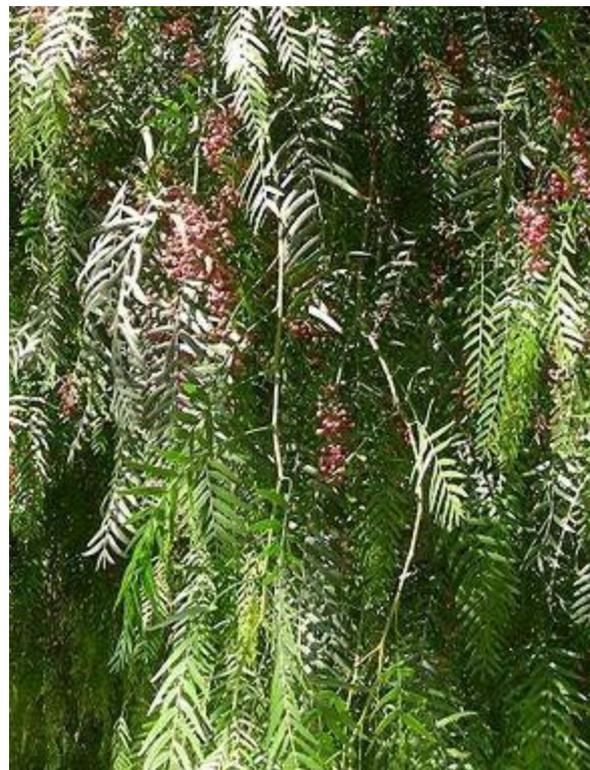
*CHAPITRE II*  
*DESCRIPTION SUR LA*  
*PLANTE*

**II.1.Présentation de la plante étudiée : *Schinus Molle* :**

Dans les Andes péruviennes, où elle est nommée « *Molle* » (prononcer « Moyé »), elle sert comme combustible, comme barrière dans les champs et les Pâturages, elle est plantée le long des murets de pierre sèche pour les soutenir.

Son écorce et sa résine ont des vertus médicinales très efficaces, connues depuis des temps reculés, elle rejette immédiatement sans dommage, c'est pourquoi, elle est utilisée comme le saule têtard d'Europe par les paysans andins, toujours à la recherche de bois et de combustible [1].

On fabrique encore de nos jours dans les Andes une bière (*Chicha*) à partir des fruits du *Molle*. L'espèce est également cultivée pour son caractère ornemental en Amérique du sud et centrale et dans les jardins méditerranéens [1].



**Figure II.1 :** Plante de *Schinus-Molle (SM.)*

**II.1.2 Définition:**

Schinus Molle(SM) (Faux-poivrier) est une espèce végétale appartenant à la famille des Anacardiacees (sous-famille des Anacardioidées) originaire des zones arides des Andes, et plus particulièrement des Andes péruviennes.

On le trouve dans les déserts andins du Pérou, mais aussi dans le centre du Chili et de l'Argentine [2].

**II.1.3. Classification et description botanique du « *Schinus molle* » :****II.1.3.1. Classification taxonomique :**

- Embranchement: Spermaphytes
- Sous embranchement: Angiospermes
- Classe: Dicotylédones
- Sous classe: Rosidae
- Ordre: Spinales
- Famille: Anacardiacees ou Térébinthaceae
- Genre: Schinus
- Espèce: Schinus Molle.

**II.1.3.2. Description botanique :**

Le *Schinus Molle* a un feuillage persistant à odeur de térébinthe qui explique son appartenance à la famille botanique des Anacardiacees (Anacardiaceae ou Terebinthaceae). Ses feuilles sont alternes de couleurs vert sombre, composées de 15 à 20 paires de folioles étroites dentées, la foliole terminale est plus grande (4 à 9 cm de long sur 1.5 à 3.5 cm de large). Ses rameaux sont en grêles retombantes vers le sol [3]. Sa floraison est sous forme de longues grappes pendantes au printemps. Les fleurs sont petites, unisexuées, couleur Jaune verdâtre [4]. Les fruits sont de petites drupes rougeâtres qui ont une grosseur et une saveur rappelant celles du grain de poivre, sont en grappe de 4 à 6 mm de diamètre contenant une seule graine de couleur brune [5].



**Figure II.2 : Description botanique du Schinus-Molle.**

#### **II.1.3.3. Utilisation thérapeutique :**

Les médecines traditionnelles pratiquées de part et d'autre des rives de la méditerranée utilisent les huiles essentielles du *Schinus-Molle* comme analgésique, anti inflammatoire, anti tumoral, anti bactérien et insecticide [6].

Les études expérimentales effectuées sur le S.molle ont mis en évidence différentes activités biologiques et pharmacologiques de S.molle qui montrent que cette plante est un hypotenseur [7], anti-tumorale [8], antibactérien [9], antifongique, anti-inflammatoire [10], analgésique [11], et antidépresseur [12], mais aucune étude n'a été menée contre les agents pathogènes des plantes. Des extraits de ses feuilles de ont montré un niveau élevé d'effet anti microbien contre l'Agrobacterium, les tumefaciens et Bacillus subtilis [13]. Cet extrait est aussi utilisé pour traiter l'ophtalmie et les rhumatismes. Autre effets médicaux des huiles de l'écorce sont connus pour traiter l'ulcère, l'urétrite, les verrues, les plaies et les maladies vénériennes [14].

Bien que plusieurs études aient déterminé les activités biologiques de ces plantes, toutes ont été menées en Amérique du Sud d'où elles sont originaires et aucune n'a été menée sur le continent africain.

#### **II.1.3.4. Toxicité de Schinus Molle [15]:**

- Plante toxique à haute dose (fruits).

- Propriétés médicinales : anti-inflammatoires, antiseptiques, antispasmodiques, expectorantes.

## **II.2. Définition des huiles essentielles :**

Chaque fois que, après avoir écrasé un pétale de fleur, une branchette, ou une quelconque partie d'une plante, un parfum se dégage, cela signifie qu'une huile essentielle s'est libérée.

Les huiles essentielles, appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatiques produites par les nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois. Elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse du végétal : elles sont odorantes et très volatiles, c'est –à-dire qu'elles s'évaporent rapidement dans l'air [16].

Il est important de distinguer entre les huiles essentielles, les huiles fixes et les graisses contenues dans les végétaux. En effet :

- Seules les huiles essentielles sont volatiles ce qui les différencie des huiles fixes et des graisses.
- Elles se distinguent des huiles fixes par leurs compositions chimiques et leurs caractéristiques physiques.
- Elles sont fréquemment associées à d'autres substances comme les gommes et les résines.
- D'ailleurs elles tendent elles-mêmes à se résinifier par exposition à l'air.

### **II.2.1. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles :**

#### **II.2.1.1. Propriétés physiques :**

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques [17] :

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160° C à 240°C.
- Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de saffran, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles sont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode le soufre le phosphore et réduisent certains sels.
- Ce sont des parfums, et sont conservation limitée.
- Sont très altérables et sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas).
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides voire rétinoides, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement liquides, incolores ou jaunes pâles, il existe, cependant quelques exceptions.
- Ce sont des produits stimulants, employé à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelque fois purs. Généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté.

#### **II.2.1.2.Composition chimique [18-19] :**

La détermination de la composition chimique a intéressée de nombreux chercheurs et les méthodes d'analyse chimique de plus sophistiquées ont permis d'identifier un très grand nombre de constituants des huiles essentielles.

Les huiles essentielles sont des mélanges plus ou moins complexes dont les constituants jouent du point de vue parfum des rôles d'inégale importance : les uns contribuent puissamment à l'arôme de l'essence, certains participent simplement à l'harmonie du mélange, d'autres sont complètement inodores ou peu odorants. Les Constituants des huiles essentielles appartiennent de façon quasi exclusive, à deux Groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des Terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du Phénylpropane, beaucoup moins fréquents, d'autre part.

**Référence :**

[1] : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Faux-poivrier\\_odorant](http://fr.wikipedia.org/wiki/Faux-poivrier_odorant).

[2]: [www.starrenvironmental.com](http://www.starrenvironmental.com) - License CC BY 3.0.

[3]: Madhu Babu Kasimala, bikshal babu kasimala (2010), a review on Brazilian Pepper plant: *Schinus molle*, journal of atoms and molecules an international online journal ISSN – 2277 – 1247.

[4]: Patrick Anderson, (1992), Anacardiaceae (cashew family) *Schinus huingan* Mol., *Schinus molle* L. var. *Huingan* (Mol.), *Schinus molle* var. *areira* (L.) DC, Peace Corps, Bolivia.

[5]: Leslie Taylor, 2002, Brazilian Peppertree, from *Herbal Secrets of the Rainforest*, Published and copyrighted by Sage Press, Preprinted 2nd edition © 2002-2003. ue, p266-295.

[6]: Dikshit A, Naqvi AA, Husain A (1986). *Schinus molle*: a new source of natural Fungitoxicant. *Appl. Environ. Microbiol.* 51(5): 1085 – 88.

[7]: Marongiu, B., Porcedda, A.P.S., Casu, R., Pierucci, P. (2004) Chemical composition of the oil and supercritical CO<sub>2</sub> extract of *Schinus molle* L. *Flavour and Fragrance Journal*, 19, pp.554–558.

[8]: Diaz C, Quesada S, Brenes O, Aguilar G, Ciccio JF (2008). Chemical composition of *Schinus mole* essential oil and its cytotoxic activity on tumour cell lines. *Nat.Prod.Res.* 22(17): 1521-1534.

[9] : Erazo S, Delporte C, Negrete R, Garcia R, Zaldivar M, Ittura G, Caballero E, Lopez JL, Backhouse N (2006). Constituents and biological activities, of *Schinus polugamus*. *J. Ethnopharmacol.*, 107(3):395-400.

[10] : Yuequin Z, Recio MC, Manez S, Giner RM, Cerda-Nicolas M, Rios JL (2003). Isolation of two terpenoids, and a biflavanone with anti-Inflammatory activity from *Schinus molle* fruits. *Planta. Med.*, 69(10): 893-898.

[11]: Abdel-Sattar, E., Zaitoun, A.A., Farag, M.A., El Gayed, S.H., Harraz, F.M. (2010) Chemical composition, insecticidal and insect repellent activity of *Schinus Molle* L. leaf and fruit essential oils against *Trogoderma granarium* and *Tribolium castaneum*. *Nat. Prod. Res*, 3, pp. 226–235.

[12]: Machado D.G., Kaster M.P., Binfaré R., Dias M., Santos A.R.S., Pizzolatti M.G., Brighente I.M.C., Rodrigues A.L.S., 2007. Antidepressant-like effect of the extract From leaves of *Schinus molle* L. in mice: Evidence for the involvement of the monoaminergic system. *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological*

Psychiatry 31: 421-428.

[13]: Rhouma A, Ben Daoud H, Ghanmi S, Ben Salah H, Romdhane M, Demak M (2009). Antimicrobial activity of leaf extracts of Pistacia and Schinus species against Some plant pathogenic fungi and bacteria. J. Of Plant Pathol. 91(2): 339 – 345.

[14]: Orwa ET, 2007, Mutua A, Kindy R, Jamnadass R, Simons A (2009). Agroforestry, Database: a tree reference and selection guide version 4.0.

[15]: M. Gundidza<sup>1</sup>, N. Gweru<sup>1</sup>, M. L. Magwa, and V. Mmbengwa and A. Samie, The chemical composition and biological activities of essential oil from the Fresh leaves of Schinus terebinthifolius from Zimbabwe. African Journal of Biotechnology Vol. 8 (24), pp. 7164-7169, 15 December, 2009.

[16] :L'office des Publication Universitaires, (Padrini et Lucheroni, 1996)

[17] : L'office des Publication Universitaires (Bardeau, 1976 ; Legrand, 1978 ; Lemberg, 1982 ; Bruneton, 1999).

[18]: DE AQUIS. PJ. K. STANICH et Al, (2002). Antimicrobial activity of Individual and mixed fraction of dill, cilantro, coriander and eucalyptus Essential oils. Int. J. Food Microbiol.

[19] : TALEB.A., (2009). Tentative de corrélation entre l'étude pédologique des sols a Artemisia herba alba des différentes stations situées Nord-Sud de tlemcen

# CHAPITRE III

*Méthodes et techniques  
électrochimique*

### III.1. Introduction :

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal.

En plus de la méthode gravimétrique qui repose sur la détermination de la perte de masse au cours du temps et qui reflète mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Nous décrivons ci-dessous les méthodes et les techniques expérimentales à utiliser dans le cadre de cette étude [1].

### III.2. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

- La méthode de la perte de poids (la gravimétrie)
- Mesure du potentiel de corrosion
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel
- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du potentiel de corrosion
- La spectroscopie d'impédance électrochimique

#### III.2.1.Méthode Gravimétrie :

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite juste une balance électronique très sensible aux faibles mesures de la perte de poids. Son but est la détermination de la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice en présence de l'inhibiteur. Elle est basée sur la mesure de la perte de masse ( $\Delta_m$ ) subie par un échantillon

de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de la corrosion est calculée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

$$\text{Avec : } \Delta m = m_i - m_f$$

Où :

$m_i$  : masse initiale de l'échantillon avant immersion dans la solution (mg).

$m_f$  : masse finale de l'échantillon après immersion dans la solution (mg).

$S$  : surface de l'échantillon en (cm<sup>2</sup>).

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

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI\% = \left( \frac{1 - V_{corr}^{inhib}}{V_{corr}} \right) \cdot 100$$

Où :

$V_{corr}^{inhib}$

$V_{corr}^{inhib}$  et  $V_{corr}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

### III.2.2.Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

- Les méthodes stationnaires.

- Les méthodes non stationnaires.

### III.2.2.1. Méthodes stationnaires :

#### III.2.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P) :

Le potentiel en circuit ouvert désigné aussi par potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus facile à mesurée. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est référée par rapport à un potentiel de référence (une électrode au calomel saturée). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation... [2]. Les courbes de la figure (III.1) illustrent les différents cas [3].

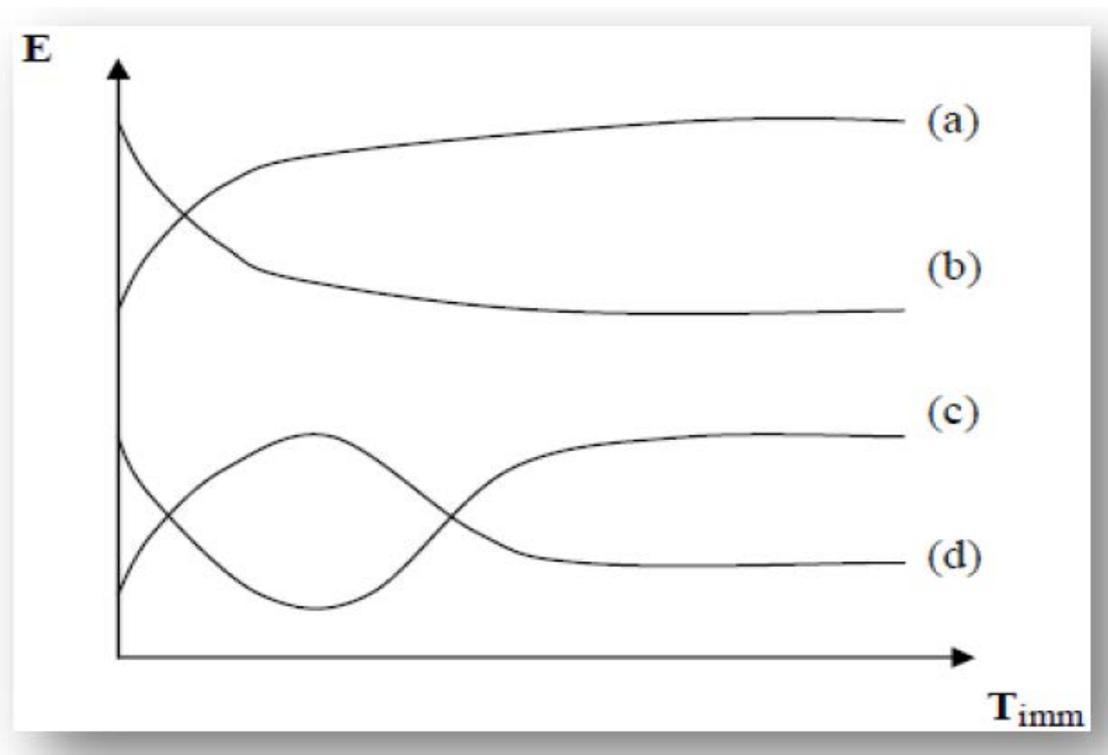


Figure III .1.Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

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

(b) : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal ;

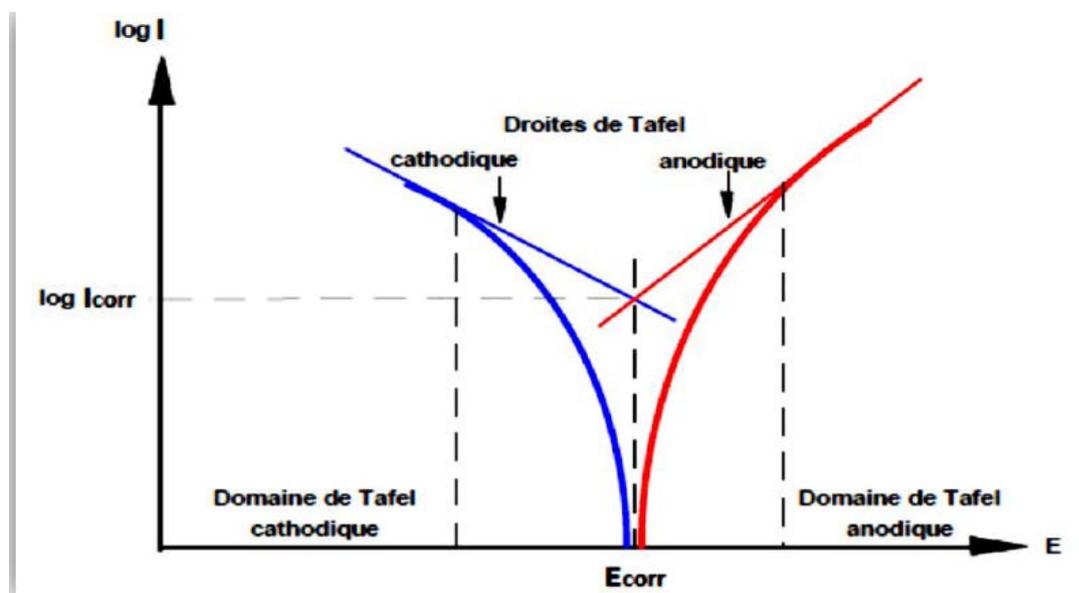
(c) : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaqué suivie de passivation ;

(d) : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

### III.2.2.1.2 courbes de polarisation de Tafel :

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer la courbe  $\log(I)=f(E)$ . Cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif [4].

Le tracé en coordonnées semi-logarithmiques laisse apparaître, loin de l'état d'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel (figure III. 2). Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel  $\beta_a$  et  $\beta_c$  ainsi que la densité de courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [5].



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

Cette méthode nécessite le montage suivant :

- Une électrode de travail ;
- Une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturée : ECS) ;
- Une électrode auxiliaire.

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

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

#### III.2.2.2. Méthodes non stationnaires :

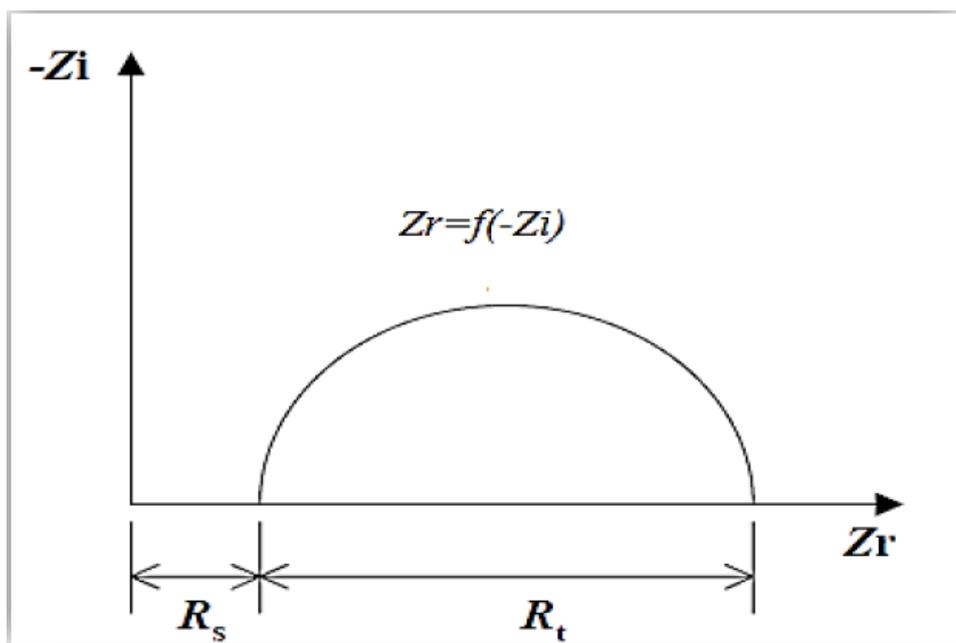
##### III.2.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La mesure d'impédance électrochimique (dite transitoire) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La puissance de cette technique réside dans son aptitude de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la

contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [6].

Les mesures dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs réelles de l'impédance en abscisse et la partie complexe (imaginaire) en ordonnée (figure II. 3). Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que :

- La résistance de la solution ( $R_s$ ) ;
- La résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) ;
- La capacité de double couche ( $C_{dc}$ ).



**Figure III. 3. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist.**

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

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

### **III.3.Montage expérimental :**

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

#### **III.3.1.Cellule électrochimique à trois électrodes :**

Les tests électrochimiques ont été mettre en œuvre dans une cellule cylindrique à double paroi de capacité 100mL. La cellule est maintenue, par l'intermédiaire d'un bain thermostat, elle est surmontée d'un couvercle rodé, ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, en position fixe et reproductible, des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE.

##### **• L'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE) :**

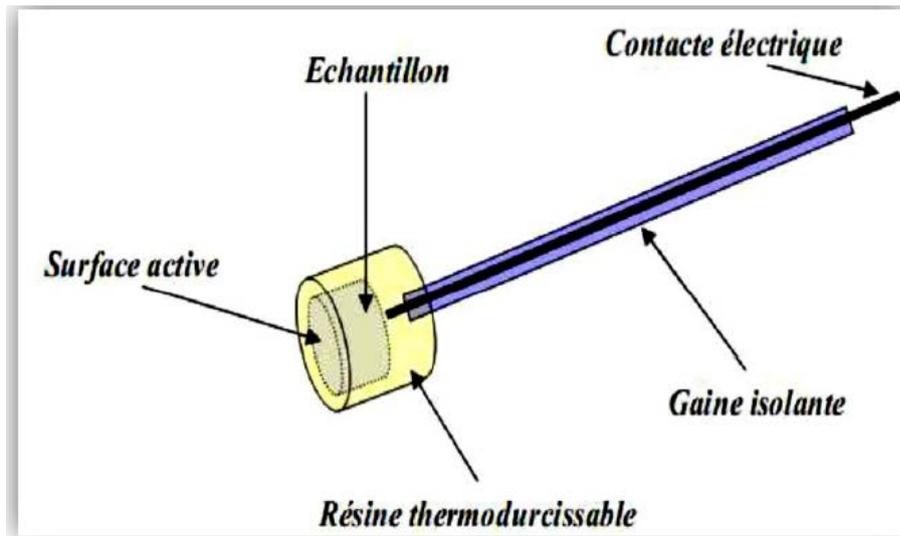
Est une plaque de platine de forme carrée polie de dimension 0.5cm, et surface de 0.25 cm<sup>2</sup>, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique (fermeture de circuit électrique).

##### **• L'électrode de référence (ER) :**

Electrode le plus utilisée dans les laboratoires est une électrode au calomel saturée (ESC), schématisée par la séquence électrochimique Hg /Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

##### **• L'électrode de Travail (ET) :**

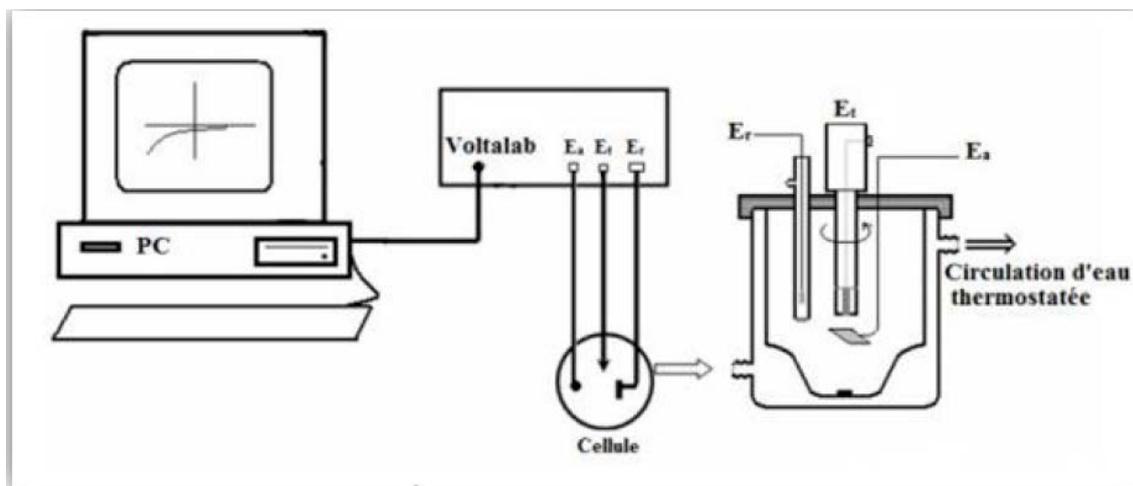
Électrode de travail est un acier au carbone, coupé à l'aide d'une tronçonneuse à froid, sous forme cylindrique, par la suite raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de  $0,785 \text{ cm}^2$  (figure.III.4).



**Figure. III.4. Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.**

Les courbes intensités potentielles sont obtenues en mode potentiodynamique ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. Le domaine de balayage du potentiel varie de  $-250\text{mV}$  à  $+250\text{mV}$  par rapport au potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps varié entre 20 et 30min à température  $30^\circ\text{C}$ .

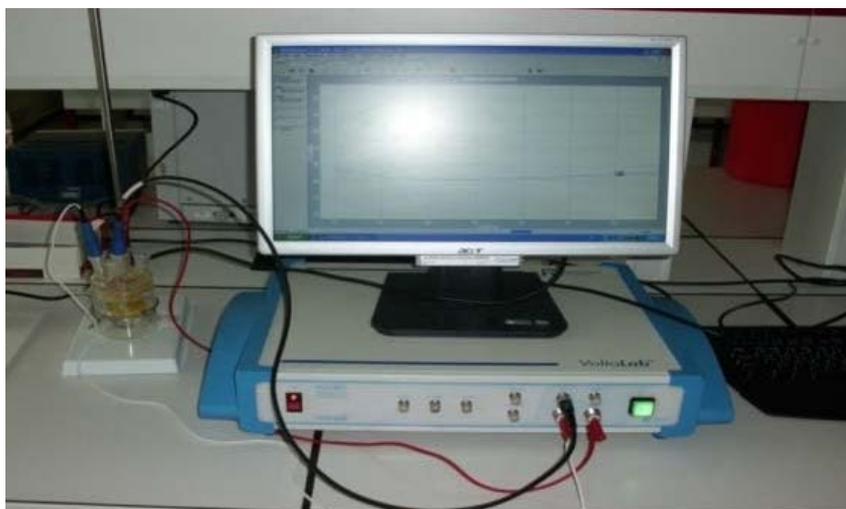
Le système de trois électrodes est relié avec un voltalabPGZ301 model potentiostat piloté par un logiciel Voltmaster4. La figure(III.5) présente le système utilisé pour les mesures électrochimiques :



**Figure.III.5. Dispositif de mesure électrochimique.**

### III.3.2. Un potentiostat-galvanostat PGZ301 :

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



**Figure -III.6. Photo du dispositif de mesures électrochimiques.**

**Référence :**

- [01]: M.M Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, Corros. Sci, 2010,1317.
- [2] F. Constantin, Thèse de doctorat, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion utilisés dans les liquides de Refroidissement, Université de Pitești-Roumanie, (2011).
- [3] E. L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion, NACE, Houston, (1986), 85-122.
- [4] B.Idir, Mémoire de magister, Protection d'une fonte de synthèse (Fe-Ti-C) contre la corrosion dans divers milieux acides inorganiques, Universités Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), (2011).
- [5] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou, (1975).
- [6] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [7]: R. Mehibel, thèse de magister, Rtude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium.

# CHAPITRE IV

*Partie pratique*

#### IV. 1. Introduction

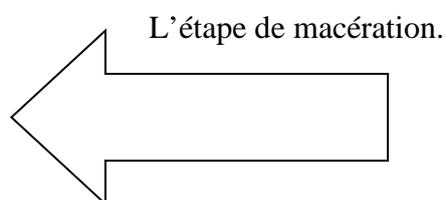
Dans le présent travail nous avons utilisé trois techniques expérimentales (la technique gravimétrique, les impédances électrochimiques et la technique potentiostatique) afin d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante *Schinus Molle*.

L'utilisation de ces deux dernières nécessite la préparation des échantillons en acier, l'électrolytique (1 M HCl) ainsi que des solutions inhibitrices (contenant différentes concentration de l'extrait).

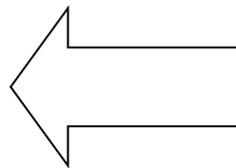
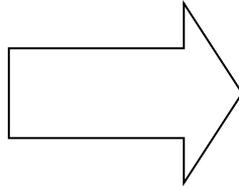
#### IV. 2. Protocole expérimentale

##### IV. 2.1 Extrait de la plante *Schinus Molle*(SM)

La récolte des feuilles et des fruits (les Baies) de la plante qui a été effectuée pendant le mois de décembre 2017 au jardin de l'université. Les deux parties ont été séchées séparément à l'ombre pendant plusieurs semaines, puis on passe à la seconde étape qui est « la macération » dans laquelle on effectue une immersion des Baies broyées en poudre dans un mélange (7:3) en volume, (70% l'eau distillé et 30% méthanol) pendant 24 heures, après la filtration on a évapore le filtrat jusqu'à l'obtention d'un extrait sous forme gel de couleur marron foncé. A défaut de temps nous avons été obligés de travailler seulement avec l'extrait des baies.



L'étape de filtration.



L'étape d'évaporation.



#### IV.2.2. Matériau

L'acier utilisé dans ce travail est un acier au carbone de type API5 L-X60, sa composition chimique est illustrée dans le tableau suivant :

Elément	Carbone	Manganèse	Phosphore	Soufre
%	0.26	1.35	0.030	0.030

Tableau (IV.1) Composition chimique de l'acier API5 L-X60.

Les échantillons sont des cubes d'environ 2cm de dimensions. Avant chaque essai, ces échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries : 200, 400, 800, 1000, 1200, et 2000 afin d'obtenir un état de surface uniforme. Ensuite, ces derniers sont lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

#### IV. 2.3. Solution corrosive

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire (**1M HCl**), obtenue par dilution, de l'acide commercialisé (AR) grade 37%(Merck).

#### IV.2.4.Préparation des solutions de travail

Nous avons préparé un litre d'une solution mère dont la concentration en extrait est 5000ppm, à partir de cette solution nous avons préparé pour chaque essai 50 ml de chaque solution fille en prenant le volume nécessaire pour obtenir les concentrations suivantes : 100,200, 300, 400ppm. Les volumes des solutions filles sont complétés par la solution d'acide chlorhydrique 1M.

#### IV.2.5. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion

Afin d'avoir une idée sur le temps adéquat d'immersion de l'acier sujet d'étude (API 5 LX60) on a effectué l'expérience suivante :

Trois échantillons ont été totalement immergés dans une solution 1M HCl aérée, pour différentes périodes d'immersion 2h ,4h et 6h, chaque fois on calcule la vitesse de corrosion par l'équation suivante :

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

Où :

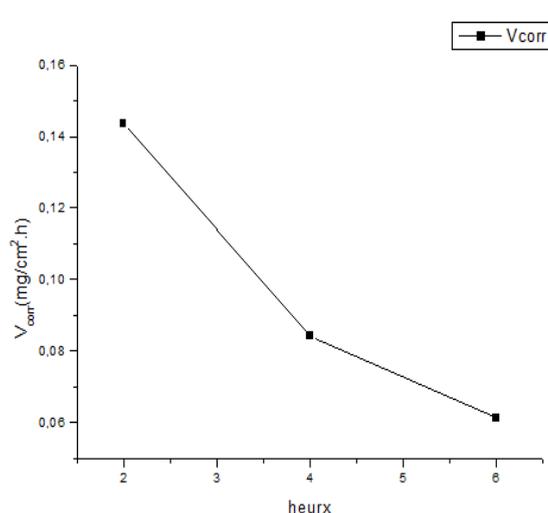
$V_{\text{corr}}$  et  $V_{\text{corr}}^{\text{inhib}}$  sont les vitesses de corrosion sans et en présence de l'extrait.

$\Delta m$  : Est la perte en masse (mg).

$t$  : est le temps d'immersion des échantillons (heurs).

s : est la surface des échantillons en  $\text{cm}^2$ .

La figure (IV. 1) montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier API 5 LX60 dans la solution 1M HCl, en fonction du temps d'immersion. On constate que la vitesse de corrosion atteint une valeur maximale de l'ordre de  $0.5 \text{ mg/cm}^2.\text{h}$  après une durée d'immersion de deux heures, donc on a opté pour un temps d'immersion de deux heures pour tous les essais gravimétriques.



**Figure (IV. 1)** Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.

### IV.3. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait de la plante *Schinus Molle*

#### IV.3.1. Méthode gravimétrique

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

Les échantillons d'acier API 5 L X60 sont totalement immergés dans des solutions 1 M HCl dont les concentrations en extrait des baies de la plante *Schinus Molle* (SM) sont : 0, 100, 200, 300, 400 ppm. Après deux(02) heures d'immersion sous les différentes températures (20, 30, 40, et 50 °C), on mesure la perte en masse des différents échantillons et on calcule la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ), le taux de recouvrement ( $\Theta$ ) et l'efficacité inhibitrice (EI%) de l'extrait de (SM), à partir des formules suivantes :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t}$$

$$\theta = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inhi}}{V_{corr}}$$

$$EI\% = \frac{V_{hcl} - V_{inh}}{V_{hcl}} \cdot 100$$

$\theta$  est le taux de recouvrement de la surface par SM.

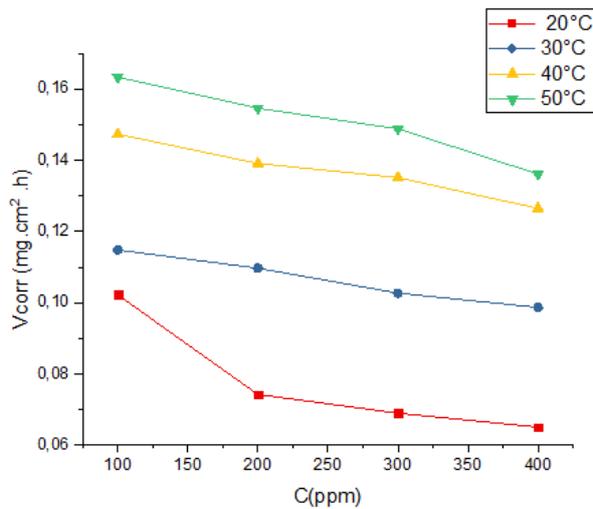
**EI %** : est l'efficacité inhibitrice.

Les valeurs calculées de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont regroupé dans le tableau (IV. 2).

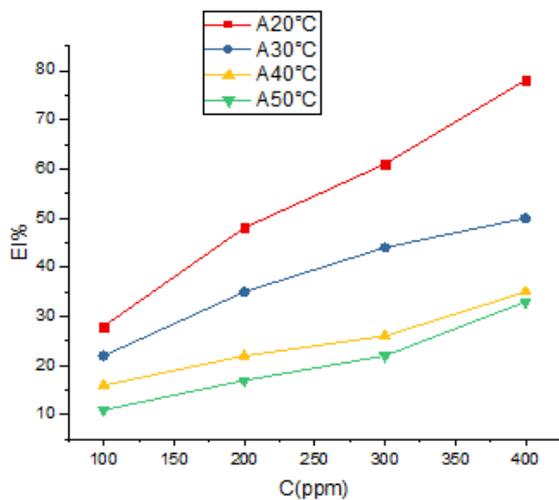
T (°C)	20			30			40			50		
	V <sub>corr</sub> (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\theta$	EI %	V <sub>corr</sub> (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\theta$	EI %	V <sub>corr</sub> (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\theta$	EI %	V <sub>corr</sub> (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\theta$	EI %
blanc	0,1438	-	-	0,1488	-	-	0,1709	-	-	0,1820	-	-
100	0,1022	0,2892	28	0,1148	0,2284	22	0,1473	0,1602	16	0,1633	0,1148	11
200	0,0743	0,4833	48	0,1097	0,3564	35	0,1391	0,2286	22	0,1546	0,1772	17
300	0,0558	0,6119	61	0,1027	0,4488	44	0,1351	0,2649	26	0,1488	0,2231	22
400	0,0305	0,7878	78	0,0987	0,5075	50	0,1265	0,3509	35	0,1361	0,3372	33

**Le tableau (IV. 2)** : Influence de la concentration de l'extrait sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

A partir des valeurs du tableau (IV. 2) on peut tracer les courbes suivantes :



**Figure (IV. 2) :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'extrait dans la solution 1M HCl à différentes température



**Figure (IV. 3) :** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait dans la solution 1M HCl à différentes températures.

D'après les résultats illustrés dans le tableau (IV.2) Et l'interprétation des courbes (IV.2) et (IV. 3) On constate que :

- ✓ L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier

API 5 LX60 en milieu HCl 1 M.

✓ L'augmentation de la concentration de l'extrait conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est probablement due à l'adsorption des composés photochimiques de cet extrait sur la surface métallique [1].

✓ L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur s'accompagne par une augmentation de l'efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d'inhibition à 400ppm de l'extrait. Cette valeur correspond à la concentration critique de l'inhibiteur dans la solution 1 M d'HCl.

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

#### IV. 4. Modèles d'isothermes d'adsorption :

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

➤ **Langmuir** :  $C/\theta = 1/K + C$ .....IV.4

➤ **Temkin** :  $\theta = \frac{1}{\alpha} \text{Log KC}$ .....IV.5

➤ **Freundlich** :  $\text{Log}\theta = \text{logK} + \alpha \text{logC}$ .....IV.6

Où :

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

$K$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

A partir de ces isothermes on détermine les grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier API 5 LX60.

$K_{ads}$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) par la relation [4-5] :

➤  $\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \text{Ln} (C_{\text{solvant}} \cdot K_{ads})$ .....IV.7

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

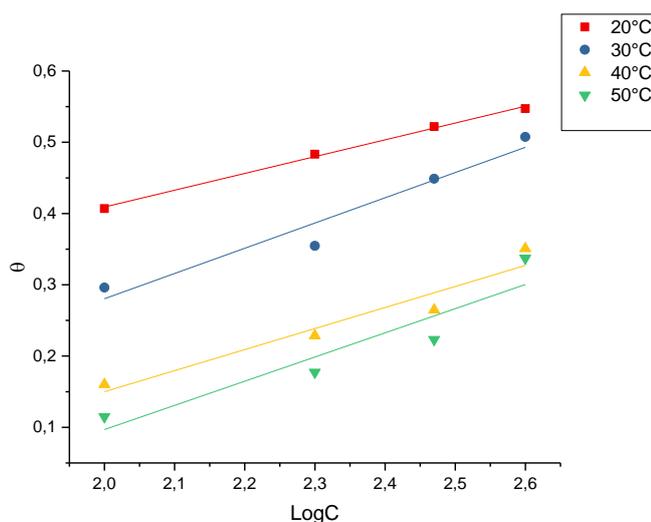
$T$  : est la température en Kelvin.

$C_{\text{solvant}}$  : est la concentration de l'eau dans la solution en (ppm) ou ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) =  $10^6$  [6]

Modèle D'isothermes	Température (°C)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
Langmuir	0,9997	0,9655	0,8999	0,5801
Temkin	0,9971	0,9443	0,9293	0,8776
Freundlich	0,9891	0,9674	0,6559	0,9648

**Tableau (IV. 3) :** Coefficient de corrélation ( $r^2$ ) des différentes isothermes.

Le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) est utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (tableau (IV.3)). Néanmoins le  $R^2$  pour l'isotherme de Temkin est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier API 5 LX60 obéit au modèle de Temkin dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.



**Figure (IV. 4) :** Isotherme d'adsorption de Temkin.

#### IV. 4.1. Mécanisme d'adsorption de l'extrait

Le tableau (IV. 4) présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier API 5 LX60 à différentes températures, où la constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ) est tirée directement à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Temkin et l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) est calculée d'après l'équation(IV. 7) à partir du quelle on peut juger le mécanisme d'adsorption [7-8].

Température(C°)	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (L/mg)	ΔG° <sub>ads</sub> (KJ/mol)
20C°	0,9971	0,2042	-26,29
30C°	0,9443	0,1322	-27,70
40C°	0,9293	0,1070	-24,13
50C°	0,8776	0,0888	-24,59

**Tableau (IV. 4) :** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier API 5 LX60 à différentes températures.

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

L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) peut être calculée en utilisant la relation de Van't Hoff [10] :

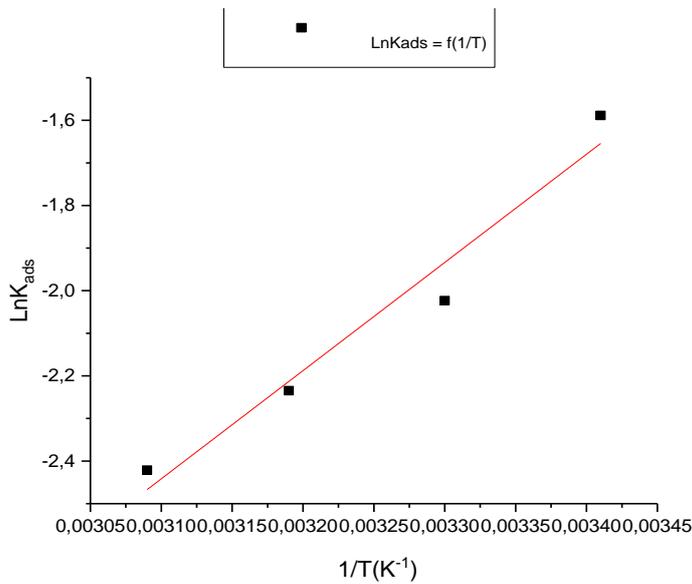
$$\frac{d \ln K_{ads}}{dt} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \dots\dots (IV.9)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + A \dots\dots (IV .10)$$

A : constante d'intégration.

Le tracé de la variation de Ln k<sub>ads</sub> en fonction de l'inverse de la température (1/T) donne une droite avec une pente  $\left[-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}\right]$  (Figure IV. 6), dont on déduit la valeur de ΔH°<sub>ads</sub>.



**Figure (IV. 5) :** Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température.

L'entropie standard d'adsorption (ΔS°<sub>ads</sub>) peut être calculée par l'équation de **Gibbs-Helmholtz** :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \dots\dots\dots (IV.11)$$

Alors :

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta G_{ads}^{\circ} - \Delta H_{ads}^{\circ}}{T}$$

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG°<sub>ads</sub>), des enthalpies (ΔH°<sub>ads</sub>) et des entropies (ΔS°<sub>ads</sub>) sont regroupées dans le tableau (IV. 5).

Température(C°)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (KJ/mol)
<b>20</b>	<b>-26,29</b>	<b>-30,89</b>	<b>-154,36</b>
<b>30</b>	<b>-27,70</b>		<b>-105,28</b>
<b>40</b>	<b>-24,13</b>		<b>-215,97</b>
<b>50</b>	<b>-24,59</b>		<b>-195,04</b>

**Tableau (IV. 5) :** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier API 5 L X60 dans la solution de 1M HCl.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 0$ ) est attribué à la chimisorption, par contre le processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$ ) peut impliquer l'adsorption physique [11]. L'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  déduite l'équation de Van't Hoff est égale à  $-30,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  prouvant que l'extrait est physisorbé sur la surface métallique avec un processus exothermique.

Les valeurs de l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  en présence de l'inhibiteur sont négatives, impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [12].

#### IV. 4.2. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L X60 dans la solution 1M HCl

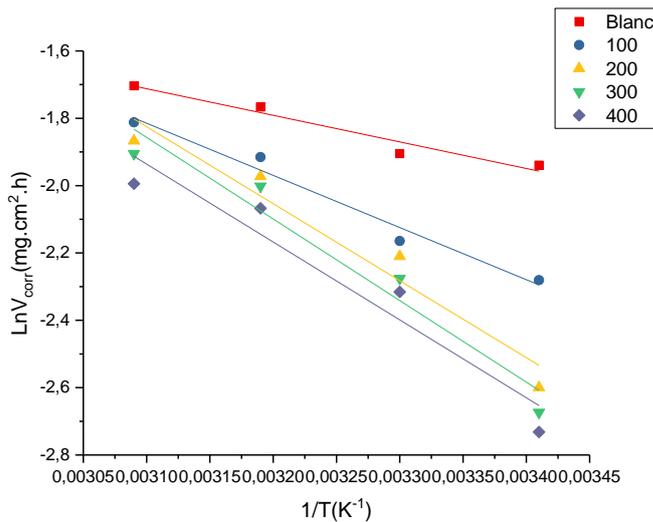
La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [2-13], qui considère que la variation du logarithme de la vitesse de

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

$$\text{Ln } V_{\text{corr}} = - E_a/RT + \text{LnA} \dots \dots \dots \text{(IV.12)}$$

Dans cette équation  $\Delta E$  est l'énergie d'activation apparente et A le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues pour les différentes concentrations de l'extrait et à différentes températures sont regroupées dans le tableau (IV. 6).



**Figure (IV.6) :** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température

**Tableau (IV. 6) :** Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'inhibiteur.

C (ppm)	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H_a$ (KJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol.K <sup>-1</sup> )
0	06,56	4,44	-149,53
100	12,88	10,75	-167,79
200	19,01	16,89	-186,74
300	20,14	18,02	-189,97
400	21,72	22,09	-190,64

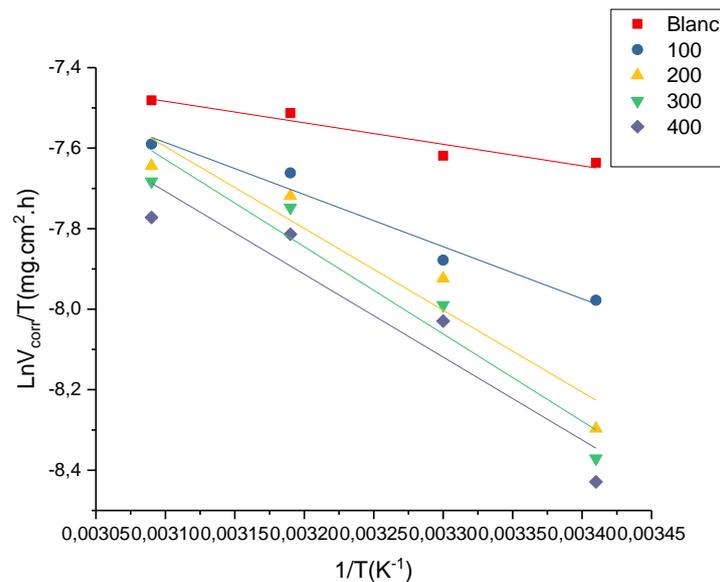
D'après les résultats listés dans le tableau (IV.6), on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration.

Pour le calcul de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a^\circ$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a^\circ$ ), on utilise l'équation suivante [14-15] :

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[ \frac{\ln R}{N_a \cdot h} + \frac{\Delta S_a^{\mu^\circ}}{R} \right] + \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \quad \text{.....(IV.13)}$$

$N_a$  : Nombre d'Avogadro =  $6,02310^{23}$  atomes mol<sup>-1</sup>

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



**Figure (IV. 7) :** Tracé d'Arrhenius de  $\ln(V_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $T$  en absence et en présence de l'inhibiteur

Les valeurs des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) et des entropies  $\Delta S_a^\circ$  sont données dans le tableau (IV. 6). Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier API 5 L X60. Les valeurs de  $\Delta S_a^\circ$  sont négatives en présence de l'inhibiteur, signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activée dans la solution.

#### IV.5. Techniques électrochimiques

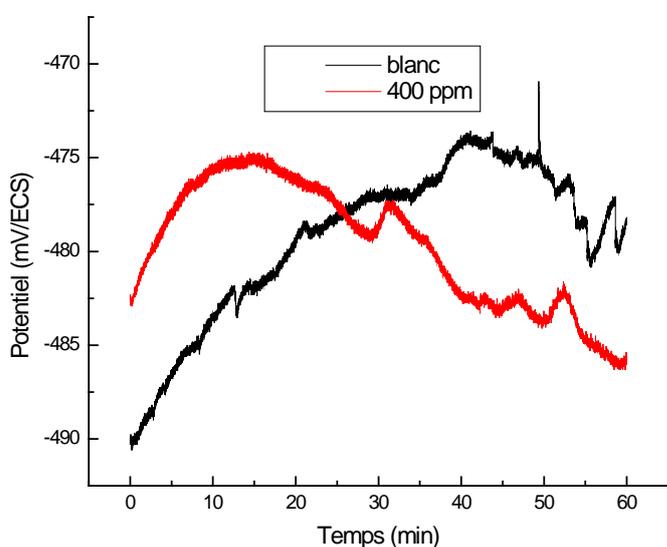
L'efficacité inhibitrice, déterminée par gravimétrie, ne permet pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu. D'autres techniques électrochimiques représentent une méthode plus complète puisqu'elles permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion.

L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction (vitesse de corrosion) et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du

système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film protecteur,...).

L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance a pour objectif d'apporter une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion et d'inhibition.

#### IV.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert



**Figure(IV.8) :** Evolution du potentiel d'abandon dans la solution à 1M de HCl sans et avec l'ajout de l'extrait.

On observe que sans l'ajout de l'extrait, le potentiel libre de corrosion débute à  $-492$  mV/ECS et diminue jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de  $-477$  mV/ECS. Ceci est traduit par une dissolution du métal, qui rend par la suite le potentiel tend vers des valeurs moins nobles jusqu'à une stabilité relative qui est due probablement à la formation de dépôt de corrosion à la surface se comportant comme une couche protectrice. Avec l'ajout de l'inhibiteur, le potentiel de corrosion de l'acier API 5 L X60 dans la solution 1M de HCl devient encore plus cathodique suite à une formation d'un film inhibiteur à la surface de l'acier [16].

#### IV. 5.2. Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation  $i_{\text{corr}} = f(E)$  en l'absence et en présence de l'extrait de la plante *Schinus Molle* à différentes concentrations, en milieu HCl 1N, présentées sur la figure IV.10, se traduit systématiquement par une diminution des densités de courants anodiques et cathodiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes cathodiques et anodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et le pourcentage d'efficacité d'inhibiteur ( $EI_p$ ) pour les différentes concentrations sont regroupés dans le tableau (IV.7)

<b>C(mg/l)</b>	<b>-E<sub>corr</sub></b> <b>(m.v)</b>	<b>i<sub>corr</sub></b> <b>(Ma/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ba</b> <b>(m.v)</b>	<b>-β<sub>c</sub></b> <b>(m.v)</b>	<b>θ</b>	<b>EI%</b>
Blanc	470.6	0.0861	72.6	117.9	-	-
100	<b>382,8</b>	<b>0,0648</b>	<b>104</b>	<b>101</b>	<b>0,2473</b>	<b>24,73</b>
200	<b>281</b>	<b>0,0433</b>	<b>103,8</b>	<b>96,3</b>	<b>0,4970</b>	<b>49,70</b>
300	<b>220</b>	<b>0,0320</b>	<b>103,6</b>	<b>96,3</b>	<b>0,6283</b>	<b>62,83</b>
400	<b>141,5</b>	<b>0,0198</b>	<b>75</b>	<b>113,9</b>	<b>0,7700</b>	<b>77</b>

**Tableau (IV.7)** Paramètre électrochimique, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L-X60 dans la solution à 1N HCl et à différentes concentration d'extrait à la température 20 C°.

D'après les résultats obtenus dans le Tableau IV.7, nous pouvons conclure que :

- Les densités de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) diminuent au fur et à mesure que la concentration de l'extrait croît.

- L'addition de l'extrait modifie légèrement les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), et nous remarquons que l'efficacité inhibitrice  $EI(\%)$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur d'après l'équation de l'efficacité :

$$EI\% = \frac{i_{hcl} - i_{inh}}{i_{hcl}}$$

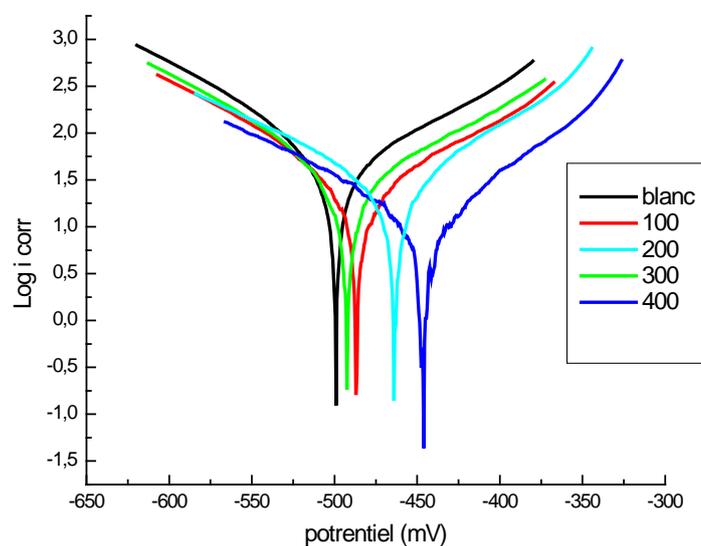
- Le taux de recouvrement croît avec la concentration de l'inhibiteur, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se réduit et un film est adsorbé à la surface de l'acier [17].
- La figure IV.10, présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait dans une solution HCl 1N dans les conditions :

✚ Température 20 C°.

✚ Vitesse de balayage : 1mV/S.

✚ Pression atmosphérique.

✚ Potentiel de balayage :  $E_{ocp} \pm 200Mv$ .



**Figure (IV.9) :** Courbes de polarisation de l'acier API5 L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration de l'SM à 20 C°.

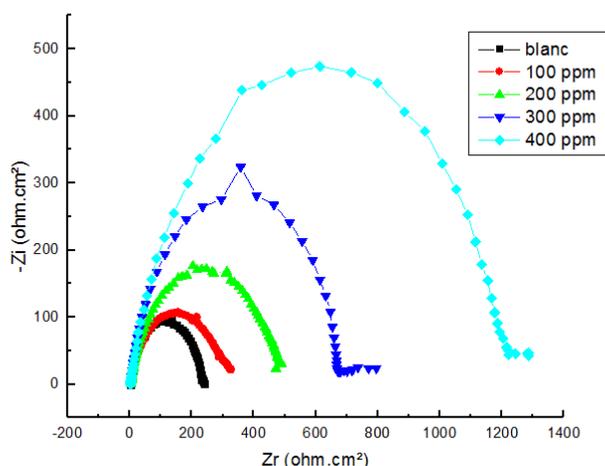
L'analyse de ces courbes prouve que :

- ✚ les valeurs de potentiel de corrosion deviennent plus anodiques et l'ajout de l'inhibiteur en solution induit une diminution de la densité du courant de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice.
- ✚ Le déplacement du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) avant et après l'ajout de l'extrait est de l'ordre de 67 mV, d'après la littérature, ceci nous a permis de classer l'inhibiteur dans la case des inhibiteurs mixtes [18]. Cet extrait modifie à la fois la branche anodique relative à la dissolution de l'acier et la branche cathodique relative au dégagement d'hydrogène.

### IV.5.3 Impédance électrochimique

#### IV.5.3.1. Impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait sont présentés dans la figure IV.11. Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [19].



**Figure (IV.10) :** Impédance électrochimique de l'acier API 5 L X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait de la plante (SM) (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C

Ces diagrammes sont caractérisés chacun par une seule constante de temps (boucle capacitive) déformée, dont sa taille croit lorsque la concentration de l'extrait augmente. Ce qui est confirmé par l'augmentation de la résistance de polarisation.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (EI%) pour différentes concentrations de l'extrait obtenues par E.I.S sont réunies dans le Tableau-IV.8 Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité inhibitrice, l'expression la plus courante est donnée par l'équation suivante :

$$EI\% = [R_{inh} - R_{hcl} / R_{inh}].100$$

$R_{inh}$  et  $R$  sont des résistances de transfert de charge de l'acier après l'immersion en présence et en absence de l'inhibiteur respectivement.

T	C(mg/l)	R ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu f.cm^{-2}$ )	$\theta$	EI (%)
20°C	Blanc	234	142,5	-	-
	100	318	81	0,2641	26,41
	200	486	77	0,5185	51,85
	300	644	67	0,6366	63,66
	400	1200	66	0,8050	80,50

**Tableau-IV.8.** Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1N HCl et à différentes concentrations de l'extrait à la température 20 C°.

Ces valeurs montrent que :

L'augmentation de la résistance de polarisation caractérisant la bonne tenue à la corrosion de l'extrait est confirmée déjà par la diminution de la densité de courant de corrosion.

L'augmentation de la concentration entraîne la réduction de la capacité du double couche  $C_{dc}$ . Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier API 5 LX60 formant une couche protectrice diminuant par conséquent le transfert de charge de la surface métallique vers la solution [20]. En effet, plus l'extrait s'adsorbe sur la surface de l'acier, plus l'épaisseur du film formé à la surface de l'acier augmente et plus la capacité de la double couche diminue.

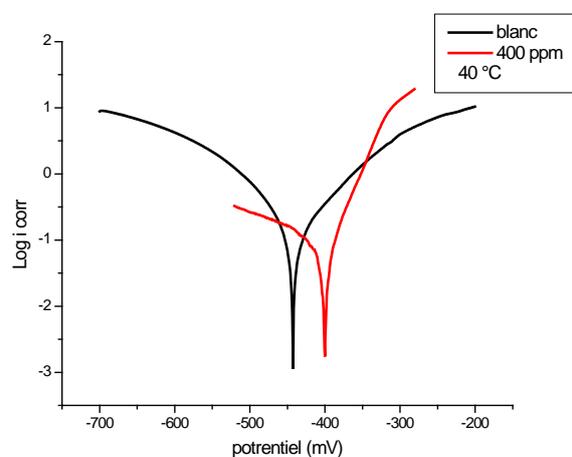
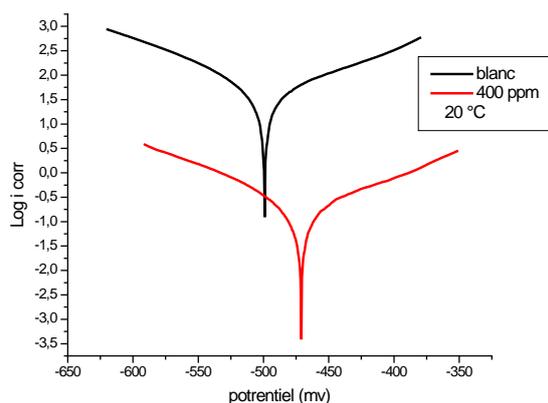
Les résultats des essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont comparables aux résultats obtenus par les essais de polarisation et de la gravimétrie.

#### **IV. 6. Effet de la température :**

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené les mêmes essais électrochimiques de l'acier API5 L-X60 dans la solution HCl 1 M en absence et en présence de 400 ppm de l'SM et à différentes températures. L'ensemble des valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes courbes de polarisations potentiodynamique et des différentes courbes d'impédance électrochimique sont reportées sur le tableau-IV. 9 et le tableau-IV. 10.

T(C°)	C (ppm)	-E <sub>corr</sub> (m.v)	i <sub>corr</sub> (mA .cm <sup>-2</sup> )	θ	EI%
20	blanc	470,6	0,0861	-	-
	400	141,5	0,0198	0,7700	77
40	blanc	442,7	0,1368	-	-
	400	400,2	0,0683	0,5007	50

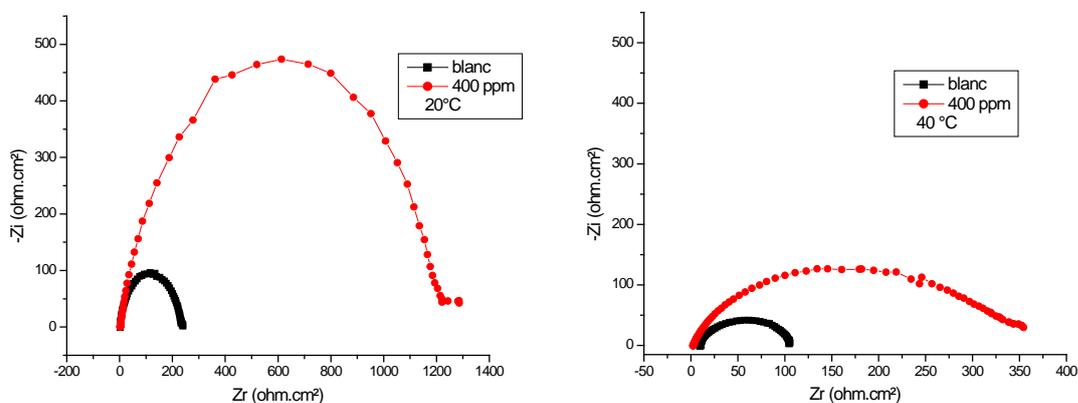
**Tableau-IV. 9** : Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'extrait.



**Figure-IV. 11** : Courbes de polarisation obtenues pour différentes températures dans La solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'SM

T(C°)	C (ppm)	R ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	C ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\theta$	EI%
20	Blanc	234	142,5		
	400	1200	66	0,805	80
40	Blanc	96,53	90,5		
	400	417	67	0,76	76

**Tableau-IV. 10** : Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'extrait.



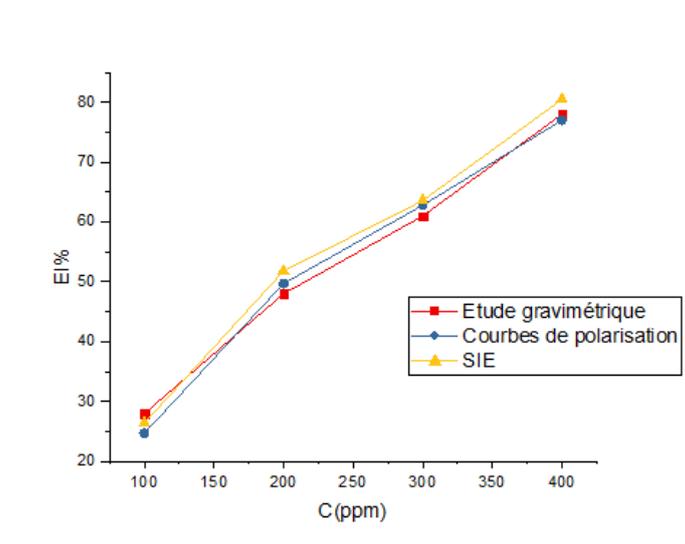
**Figure. IV. 12 :** Courbes d'E.I.S obtenues pour les températures (20 et 40) °C dans la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de 400 ppm de l'SM.

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

- La densité de courant de corrosion croit lorsque la température passe de 20 et 40 °C par contre la résistance de transfert de charge diminue. Ce constat confirme de plus la physisorption des molécules de l'SM. En absence et en présence de l'SM, le comportement électrochimique de l'acier API5 L-X60 dépend de la température de la solution [21].
- A la température de 40 °C, sans l'ajout de l'extrait, on a enregistré une valeur maximale de la densité de courant de corrosion de l'ordre de  $0,1368 \text{ mA cm}^{-2}$ , une résistance de polarisation minimale de l'ordre de  $96,53 \text{ ohms.cm}^2$  et une capacité de double couche maximale de l'ordre de  $90,5 \text{ } \mu\text{F. cm}^{-2}$  par conséquent, l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre 77% à 20 °C à une valeur de l'ordre 50 % à 40 °C.
- La diminution du taux de recouvrement suggère que la destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [22] ce qui est en bon accord avec les valeurs d'entropie d'activation.
- Le potentiel de corrosion est indépendant de la variation de la température, néanmoins selon la Figure-IV. 11, les branches anodiques et cathodiques sont affectées, par conséquent les densités de courant de corrosion augmentent avec la température, confirmant le caractère mixte de l'extrait comme inhibiteur de corrosion [23,24].

La Figure-IV. 12 présente les diagrammes d'impédance obtenus pour les températures (20 et 40) °C, montrant une allure des diagrammes qui ne sont pas modifiée par la température, néanmoins la taille de la boucle capacitive diminue en augmentant la température. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation.

En fin, on conclue qu'il y a une bonne coordinance des valeurs de taux de recouvrement obtenues à partir des trois méthodes (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique) comme le montre la figure suivante :



**Figure-IV. 13** : Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait SM et à 20 °C

#### Référence :

- [1] P.B. Raja, A. Kaleem Qureshi , A. Abdul Rahim , H. Osman , K. Awang , *corros sci* , 69, (2013), 292–301.
- [2] M. Lebrini, F. Robert, P.A. Blandinières, C. Roos, *corr. sci*, 53, (2011), 692.
- [3] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J chem.*, (2011).
- [4] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, *mater. chem. Phys* ,141, (2013), 240.
- [5] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, *Alex. Eng. J*, 52, (2013), 129.
- [6] L. Li, X. Zhang, J. Lei , *corros sci* , 63, 7, (2012), 82-90.

- [7] A. El Bribri, A. M. Tabyaouia, B. Tabyaouia, H. El Attaric, F. Bentiss, *mater chem. phys.* 141 (2013) 240-247.
- [8] A.S. Yaro, Khadom AA, Wael RK, *alex eng j*, 52, (2013), 129-135.
- [9] A. El-Gendy Hamdy Nsh Thermodynamic, *egypt j petrol*, 22, (2013) 17-25.
- [10] M.A. Deyab, S.S. A. El-Rehim, *J tai inst chemeng*, (2013) .
- [11] AK. Singh, Quraishi MA, *corros sci*, doi 2010;52:152–60.
- [12] M.H. Hussin, M.J. Kassim, *mater chem. phys*, 125 (2011) , 461–468.
- [13] A. Hamdy, Nsh El-Gendy, *Egypt. J. Petr.*, (2013), 22-17.
- [14] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61, (2007), 3287.
- [15] M. Behpour, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayat Kashani, N. Soltani, *Mater Chem Phys*, 131 (2012), 621– 633.
- [16] E. Bayol, A. A. Gürten, M. Dursun, K. Kayakırılmaz., *Acta physico-Chimicasinica*, 24(12), (2008), 2236-2242.
- [17] : A. K. Vijh, B. E. Conway, *Chem. Rev*, 1967, 67, 623.
- [18] : A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit., P.V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justiciendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.* vol. 51, 2009, pp 2848-2856.
- [19] : O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti, A. Elidrissi, M. Hamidi, -Difuryl-N Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl. *Port. Electrochim.* 2008, Acta 26, pp 283-289.
- [20] M.A. Quraishib., A. Singh, V. Kumar Singh, D. Kumar Yadav, A. Kumar Singh, *Mat Chem Phys*, 122, (2010), 114–122.
- [21] E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, S.C. Okoro, A.A. Ayuk, E.N. Ejike, *J col inter sci*, 349, (2010), 283–292.
- [22] S.ATHAMENA, thèse de Magistère en biologie, universite el-hadj lakhdar-batna,
- [23] J. C. D. Rocha, J. A. D. C. P. Gomes, And E. D'Elia, *corros. sci.*, 52(2010), 2341-2348.
- [24] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P. Millet, *corros. sci.*, 69, (2013), 389-395.

## Conclusion Générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API5 L-X60 dans l'acide chlorhydrique par l'extrait des baies de la plante *Schinus Molle* biodégradable et respectueux de l'environnement.

Pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante (SM) nous avons utilisé plusieurs méthodes telles que : la mesure de perte en masse (la gravimétrie), la spectroscopie d'impédance électrochimique, et les courbes de la polarisation potentiodynamique.

L'exploitation des résultats de la gravimétrie a montré que :

- L'augmentation de la concentration de l'extrait conduit à la diminution de la vitesse de corrosion.
- l'efficacité inhibitrice augmente avec L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint un maximum d'inhibition à 400ppm de l'extrait.
- l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier API 5 LX60 obéit au modèle de Temkin dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.
- Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , calculées lors de cette étude, sont voisines de  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui confirme que notre extrait est physisorbé sur la surface de l'acier.

Les essais électrochimiques de l'acier API5 L-X60 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 400 ppm de notre extrait et à différentes températures. L'ensemble des valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes courbes de polarisations potentiodynamique et des différentes courbes d'impédance électrochimique, ont permis de faire les constatations suivantes :

- Confirmation de la physisorption des molécules de notre inhibiteur.
- Confirmation du caractère mixte de l'extrait comme inhibiteur de corrosion.

En fin on peut dire que cette étude a montré malgré le facteur temps que l'extrait des baies de la plante *Schinus molle* a un pouvoir inhibiteur contre la corrosion des aciers au carbone dans les milieux acides. Une étude approfondie en utilisant d'autres moyens est souhaitable pour confirmer ces résultats.