

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 : produits naturels
Thème :

Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone dans un milieu acide par les extraits de plante *Cedrus atlantica*

Présenté Par :

HAMAIDIA Hayette

Devant le jury

HANINI Karima	M.A.A	Université de Tébessa	Rapporteur
HARKATI Brahim	M.C.A	Université de Tébessa	Président
LAKHAL Fatima zahra	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de Soutenance : 26/05/2018

ملخص

يهدف هذا العمل إلى اختبار مستخلصات البيوتانول ، ثاني كلور الميثان و اسيتات الايثيل لنبته *Cdruce atlantica (Pinacea)* على تآكل الصلب الكربوني *API 5L-X60* في محلول حمضي (1M HCl) باستعمال ثلاث تقنيات: فقدان الوزن , الاستقطاب ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية، حيث أثبتت دراسة تأثير الحرارة على تآكل الصلب الكربوني زيادة في كفاءة التثبيط مع انخفاض درجة الحرارة ، كما بينت منحنيات الاستقطاب أن المستخلصات لهم سلوك مثبط من النوع المختلط. وأظهر تمثيل نيكويست أن زيادة التركيز يؤدي إلى زيادة المقاومة و نقصان سعة المكثفة. دراستنا أثبتت أن الإمتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق نموذج لونقميربالنسبة للمستخلصين البيوتانول و ثاني كلور الميثان ، أما بالنسبة الى مستخلص اسيتات الايثيل فالإمتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق نموذج فراندليش. وأن الإمتزاز هو امتزاز فيزيائي. مرفولوجية سطح المعدن في غياب وفي وجود المستخلصات تم فحصها بمجهر **Stereozoom SMZ** الذي اظهر انه في وجود المستخلصات يكون سطح المعدن اقل تاكل من عدم وجودهم.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الصلب الكربوني، مستخلصات النبتة، الامتزاز.

Résumé

L'efficacité inhibitrice des trois extraits : dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique de la plante *Cedrus atlantica* (**Pinaceae**) obtenues par le procédé de macération et extraction, pour protéger l'acier **API 5L-X60** contre la corrosion dans un milieu acide, a été évaluée par la méthode gravimétrique et électrochimique. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice a été étudié dans différentes températures **293, 303** et **313 K**, montrant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de l'efficacité inhibitrice des extraits dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique. Les trois extraits sont des inhibiteurs de type mixte. L'adsorption des molécules de l'extrait acétate d'éthyle se fait selon l'isotherme de Freundlich, tandis que l'adsorption des extraits dichlorométhane et butanolique se fait selon l'isotherme de Langmuir qu'ils sont physisorbés sur la surface métallique. Les trois extraits sont des inhibiteurs de type mixte. La morphologie des surfaces en absence et en présence des extraits ont été examinées par **Stereozoom SMZ** qui révèle des surfaces moins endommagées en présence des extraits par rapport à la surface métallique sans l'ajout de l'extrait.

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

Abstract

The inhibition effect of methylene dichloride, ethyl acetat and butanolic *Cedrus atlantica* (**Pinaceae**) obtained by extraction process, to protect steel **API 5L-X60** against corrosion in acidic solution, was evaluated by gravimetric and electrochemical methods. The temperature effect on the corrosion behavior of Carbon Steel and inhibition efficiency were studied in a temperature range of **293 K** to **313 K**, the obtained results showed an increase in corrosion rate and decreased in inhibition efficiency of the methylene dichloride, ethyl acetat and butanolic extracts. Adsorption of molecule in ethyl acetat extract is done according to the Freundlich isotherm, while the adsorption of molecules in methylene dichloride and butanolic extracts is done according to the Langmuir isotherm and are physisorbed on the metallic surface. The three extracts are considered as mixed inhibitors type. The surface morphology in the absence and presence of the extracts were examined by **Stereozoom SMZ** and reveals that the less damaged surfaces in the presence of extracts from the metal surface without the addition of the extract.

Keywords: Corrosion inhibition, carbon steel, plant extracts, adsorption.

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

*Je tiens à remercier très chaleureusement madame **HANINI Karima** Maître-assistant à l'université de Tébessa, pour m'avoir proposé ce thème de recherche, qu'elle m'a consacré beaucoup de temps et d'énergie à l'encadrement de ce mémoire, et pour sa disponibilité, pour m'avoir témoigné sa confiance.*

*Je tiens également à remercier Monsieur **Harkati Brahim** pour l'intérêt qui a accordé à mon travail en acceptant de l'examiner. Je le remercie beaucoup pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être le président de mon jury, je le remercie aussi pour ses remarques judicieuses et sa disponibilité.*

*Mes sincères remerciements vont également à madame **Lakhal Fatima Zahra**, Maître-assistant 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 **Abdelmadjid et Fawzi** dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ces mois de travail.*

J'adresse un vif remerciement à l'ensemble des enseignants qui ont assuré notre formation le long de toutes mes années d'études.

*fin, je tiens à remercier mes amies et collègues de la promotion **2017-2018**, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.*

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace

A mon père que dieu l'accueil en son vaste paradis.

A ma chère et adorable mère en témoignage de ma grande affection.

*A mes sœurs: Faten et Basma, Soumaia, Kawther, Afifa, pour leurs
soutiens morales.*

A mes frères : Bourhan et Walid, Djalal, Houcin.

A tous les membres de ma famille.

*A tous mes amis, mes camarades de la promotion **2017-2018**.*

A tous les personnes que j'aime W.

Je dédie ce travail

Introduction générale	I
Références bibliographiques.....	III

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction	1
I.2 Les aciers au carbone	1
I.3 La corrosion des aciers au carbone	2
I.3.1 Définitions de la corrosion.....	2
I.3.2 L'origine de la corrosion.....	2
I.3.3 Types de corrosion.....	3
I.3.3.1 Corrosion sèche.....	3
I.3.3.2 Corrosion humide.....	3
I.3.4 Les aspects de corrosion.....	3
I.3.4.1 Corrosion généralisée (uniforme).....	3
I.3.4.2 Corrosion localisée.....	4
I.3.4.3 Corrosion par piqûres.....	4
I.3.4.4 Corrosion galvanique.....	4
I.3.4.5 Corrosion sélective.....	5
I.3.4.6 Corrosion cavernueuse.....	5
I.3.4.7 Corrosion érosion.....	5
I.3.4.8 Corrosion intergranulaire.....	6
I.3.4.9 Corrosion bactérienne.....	6
I.3.5 Les facteurs responsables de la corrosion.....	7
I.3.5.1 Facteurs du milieu corrosif.....	7
I.3.5.2 Facteurs métallurgiques.....	7
I.3.5.3 Facteurs définissant les conditions d'emploi.....	7
I.3.5.4 Facteurs dépendant du temps.....	7
I.3.6 Méthode de protection contre la corrosion.....	7
I.3.6.1 Application de revêtements.....	8
I.3.6.2 Emploi d'alliage passivable.....	8
I.3.6.3 Protection par inhibiteur.....	8
I.4 Inhibition de la corrosion des aciers au carbone	9
I.4.1 Définition.....	9
I.4.2 Propriétés d'un inhibiteur.....	9
I.4.3 Utilisation industrielles courantes.....	10
I.4.4 Classes d'inhibiteurs.....	10
I.4.4.1 Selon la nature des produits.....	11
I.4.4.1.1 Inhibiteurs organiques.....	11
I.4.4.1.2 Inhibiteurs minéraux.....	11
I.4.4.2 Selon mécanisme d'action électrochimique.....	11
I.4.4.3 Selon le domaine d'application.....	12
I.4.4.4 Mécanismes d'action interfaciale.....	12
I.4.4.4.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	12
I.4.4.4.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	13
I.5 Rappel botanique de la plante	14
I.5.1 Place dans la systématique.....	14
I.5.2 Description botanique.....	14
I.5.3 L'analyse phytochimique.....	15
Références bibliographiques.....	16

CHAPITRE III : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1 Introduction	19
-------------------------------	----

II.2	La méthode gravimétrique	19
II.3	Techniques électrochimiques	20
II.3.1	Méthodes stationnaires	20
II.3.1.1	Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)	20
II.3.1.2	courbes de polarisation de Tafel	21
II.3.2	Méthodes non stationnaires	22
II.3.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	22
II.3.3	Double couche électrochimique aux électrodes	23
II.3.4	Mesures électrochimiques	24
II.4	Isothermes d'adsorption	25
II.4.1	Isotherme de Langmuir	25
II.4.2	Isotherme de Temkin	26
II.4.3	Isotherme de Freundlich	26
II.5	Caractérisation de surface de l'acier	27
	Références bibliographiques	28

CHAPITRE III :RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1	Introduction	30
III.2	Matériaux, électrolyte et extraits de la plante <i>Cedrusatlantica</i>	30
III.2.1	Matériau	30
III.2.2	Electrolyte	31
III.2.3	Extrait de la plante <i>Cedrusatlantica</i>	31
III.3	Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acierAPI 5L-X60 en milieu HCl 1M par les extraits dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique de la plante <i>Cedrusatlantica</i>	33
III.3.1	Etude gravimétrique	33
III.3.1.1	Influence de la concentration des extraits dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion	33
III.3.1.2	Isotherme d'adsorption	38
III.3.1.2.1	Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des trois extraits (EDCA, EACA et EBCA)	38
III.3.1.2.2	Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des trois extraits	41
III.3.1.2.3	L'énergie d'activation apparente	45
III.3.2	Etude électrochimique	50
III.3.2.1	Potentiel en circuit ouvert	50
III.3.2.1	Les courbes de polarisations	51
III.3.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique et circuit électrique équivalent	54
III.3.2.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	54
III.3.2.3.2	Circuit électrique équivalent (CEE)	58
III.3.3	Caractérisation de surface de l'acier	60
III.3.4	Conclusion partielle	61
III.4	Etude comparative	62
	Références bibliographiques	63
	Conclusion Générale	68

Tableau N°	Titre	page
III. 1	Composition chimique de l'acier API 5L-X60	30
III.2	Influence de la concentration de l'EDCA, l'EACA et l'EBCA sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293, 303, 313) K	34
III.3	Coefficient de corrélation de l'isothermes de Langmuir et Freundlich	39
III.4	Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures	41
III.5	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl	43
III.6	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDCA et l'EACA et l'EBCA à différentes températures	48
III.7	Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDCA, EACA et EBCA) à 293 K	52
III.8	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDCA, EACA et EBCA) à 293 K	56

Figure N°	Titre	page
I.1	Corrosion uniforme	3
I.2	Corrosion par piqûre	4
I.3	corrosion galvanique	4
I.4	corrosion sélective	5
I.5	corrosion caverneuse	5
I.6	corrosion érosion	5
I.7	corrosion intergranulaire	6
I.8	corrosion bactérienne	6
I.9	Métal au contact d'un milieu agressif	9
I.10	Photos de la plante <i>Cedrus atlantica</i>	14
II.1	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	21
II.2	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	22
II.3	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	23
II.4	Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution	24
II.5	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	25
II.6	photo de Stereozoom SMZ	27
III.1	Acier avant polissage	30
III.2	Acier après polissage	30
III.3	Photos représentative d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques	31
III.4	Les étapes de fractionnement des polyphénols	32
III.5	Représente l'estimation de temps d'émersion (t) de l'acier utilisé	33
III.6	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1M HCl à différentes températures	36
III.7	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1 M HCl à différentes températures	38
III.8	Isothermes d'adsorption de Langmuir de EDCA et EBCA sur la surface de l'acier API 5 L-X60 dans la solution à 1 M HCl à différentes températures	40
III.9	Isotherme d'adsorption de Freundlich de EACA sur la surface de	41

	l'acier API 5 L-X60 dans la solution à 1M HCl à différentes Températures	
III.10	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour les trois extraits (EDCA, EACA et EBCA)	42
III.11	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de la concentration maximale des extraits (EDCA, EACA et EBCA)	45
III.12	Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits (EDCA, EACA et EBCA)	48
III.13	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier API 5L-X60 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différente concentration de l'inhibiteur (EDCA, EACA et EBCA)	50
III.14	Courbes de polarisation de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits	51
III.15	Impédance électrochimique de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (Représentation dans le plan de Nyquist)	54
III.16	CEE de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits	58
III.17	Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API5 L- X60 dans la solution à 1N HCl	58
III.18	Photos de SMZ de la surface de l'acier API 5L-X60. à 293 K	60

Symbole	Signification	Unité
C_{dc}	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C	Concentration	mg/l
K	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	V/décade
I_{corr}	Intensité du courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
EI	Efficacité inhibitrice	%
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg ⁻¹
ΔG_{ads}°	Energie d'adsorption libre	J/mol
ΔH_{ads}°	L'enthalpie standard d'adsorption	kJ mol ⁻¹
ΔS_{ads}°	l'entropie standard d'adsorption	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E_a	l'énergie d'activation apparente	kJ/mol
E_a°	Energie d'activation en absence de l'inhibiteur	J mol ⁻¹
E_a^{inh}	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	J mol ⁻¹
ΔH_a°	Enthalpie standard d'activation	J mol ⁻¹
ΔS_a°	Entropie standard d'activation	J mol ⁻¹ K ⁻¹
F	Fréquence	Hz
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad.s ⁻¹
Z	Impédance	Ohm.cm ²
$\text{Re}(Z)$	Partie réelle de l'impédance et imaginaire	$\Omega \text{ cm}^2$
$\text{Im}(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance	$\Omega \text{ cm}^2$
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_s	Résistance de la solution	Ω
θ	Taux de recouvrement	-

T	Température	K
t	Temps	Sec
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	surface de l'électrode	Cm ²
α	paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
ε₀	Permittivité du vide	F m ⁻¹
F	Constante de Faraday	C mol ⁻¹
h	Constante de Plank	J K ⁻¹
N_A	Nombre d'Avogadro	atomes mol ⁻¹

Abréviation	Signification
[1], [2],.....	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
pH	Potentiel d'hydrogène
O,N,S,P	Oxygène, azote, soufre, phosphore
HCl	Acide chlorhydrique
1 M	Une foismolaire
ECS	Electrode au Calomel Saturé
CPE	Elément à Phase Constante
NACE	National Association of Corrosion Engineers
OCP	Potentiel Circuit Ouvert
K	Kelvin
Hz	Hertz
SIE	Spectroscopied'Impédance Electrochimique
EDCA	Extrait Dichlorométhane de la plante <i>Cedeus atlantica</i>
EACA	Extrait acétate d'éthyle de la plante <i>Cedeus atlantica</i>
EBCA	Extrait Butanolique de la plante <i>Cedeus atlantica</i>
CEE	Circuit Electrique équivalent
EI	Efficacité inhibitrice
SMZ	Stereozoom

Dans le monde industrialisé, l'utilisation des aciers comme matériaux de construction est grandement répandu. Un large domaine d'alliages disponibles permet d'obtenir des matériaux adaptés à chacun des usages. De plus, le coût compétitif de l'acier est aussi un facteur important qui encourage son utilisation, et ce, au détriment d'autres métaux tels l'aluminium ou l'acier inoxydable.

Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendent de fait, vulnérables face à la corrosion. Ce phénomène universellement connue par une perte matérielle considérable, directe ou indirecte, pour l'industrie et la collectivité

Grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé comme la pollution et la contamination mais également d'affecter les appareils et structures en services en provoquant de grave altération. Telle que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqures, fissures de corrosion sous tensions dans les zones soudés ou à leurs voisinage toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte contre la corrosion.

Pour protéger la matière contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion)[1].

Ces inhibiteurs sont des produits chimiques qui peuvent être des composés à l'état purs ou mélanges de différentes substances chimiques applicables à des fins multiples. Plusieurs recherche ont montré que les produits à base de synthèse qui contiennent des hétéroatomes électrodonneurs comme l'azote, le soufre, l'oxygène et le phosphore..., ont une bonne efficacité inhibitrice [2-4], néanmoins, leurs coût et leurs toxicité durant la synthèse ou durant leurs applications, aussi ces inhibiteurs ne sont pas biodégradables, tous ces inconvénients empêchent l'utilisation de ces produits. Pour pallier à ces peines, les recherches sont orientées vers l'utilisation des produits biodégradables, non toxiques et économiquement fiables [5].

Concrètement nous avons choisi les extraits de plantes de la famille des Pinaceae, *Cedrus atlantica* pouvant être utilisés en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier au carbone utilisé dans les canaux hydrocarbure.

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

- Le premier a été consacré à une présentation et rappel bibliographique sur la corrosion et la lutte contre ce phénomène nuisible par l'utilisation des inhibiteurs.
- Le second chapitre concerne la présentation des différentes méthodes d'évaluation des extraits que nous avons utilisées, L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par un microscope Stereozoom SMZ.
- Les résultats expérimentaux, exposant l'étude de l'effet des extraits de la plante sont commentés et discutés dans le troisième chapitre.

Enfin, nous clôturons par les principales conclusions de cette étude.

Références bibliographiques

- [1] 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, (2005), L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [2] H. Zarrok, Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion Science, 64, 2012,243-252.
- [3] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corrosion Science, 42, 2000, 127- 146.
- [4] Lubanski Fragoza-Mar, Octavio Olivares-Xometl, Marco A. Dominguez-Aguilar, Eugenio, A. Flores, Paulina Arellanes-Lozada, Federico Jiménez-Cruz, Corrosion Science, 61,2012,171-184.
- [5] M.Faustin, Université des Antilles et de la Guyane, Thèse de Docotorat en Chimie, 2013.



CHAPITRE I



Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie, ces matériaux sont menacés par la corrosion qui provoque des sérieux dégâts sur les plans économiques et écologiques, comme le remplacement du matériel corrodé qui constitue pour l'industrie une charge financière très élevée. Ce phénomène pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation grandissante d'appareillages de ces métaux. Pour lutter contre la corrosion métallique il existe plusieurs façons pratiques. Dans notre cas, nous avons utilisé les inhibiteurs.

La plupart des inhibiteurs connus sont des composés organiques, en particulier les composés azotés, soufrés ou oxygénés ont montré une inhibition efficace contre la corrosion [1,2]. Néanmoins, l'utilisation de ces inhibiteurs chimiques est limitée à cause de leur effet polluant, toxique et inflammable.

Pour cela, l'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche car ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins....) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables [3-5].

I.2 Les aciers au carbone

Les aciers sont des alliages fer – carbone qui comportent aussi une concentration appréciable d'autres éléments. Il existe des milliers d'alliages de ce type dont la composition est différente, ils constituent toujours un montant estimé à 99% des matériaux utilisés dans l'industrie [6]. Les propriétés particulières des aciers sont déterminées par la quantité et les types d'éléments d'alliage qu'ils contiennent.

L'acier le sujet d'étude est de type **API 5L- X60** il est utilisé dans les canaux hydrocarbure Son composition chimique est 0.26% **C**, 1.35% **Mn**, 0.030% **P** et 0.030% **S**.

I.3 La corrosion des aciers au carbone

I.3.1 Définitions de la corrosion :

Plusieurs définitions peuvent être adoptées, retenons les plus référenciées et normalisées :

❖ **Selon ISO8044 :**

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [7].

❖ **Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) :**

La référence mondiale en matière de corrosion, définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est-à-dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles- chimique ou pétrochimique – ou d'extraction pétrolière) [8].

I.3.2 L'origine de la corrosion :

La corrosion d'un matériau correspond à sa dégradation. Les différents paramètres due à 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,....) [9].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [10].

I.3.3 Types de corrosion :

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

I.3.3.1 Corrosion sèche :

Il s'agit ici d'une corrosion par le $O_{2(g)}$, air sec, $SO_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $NO_{3(g)}$,.....

Elle se produit dans une atmosphère agressive non conductrice d'électricité. Mais il y'a du transfert de charge, le «*Fe*» qui présente une grande affinité pour $O_{2(g)}$, se corrode en surface. En fonction de la température il se forme plus au moins rapidement un couche d'oxyde qui n'est pas étanche (poreuse), l' O_2 pénètre alors plus en profondeur et l'attaque se poursuit jusqu'à la destruction total.

I.3.3.2 Corrosion humide :

Le milieu ici est conducteur du courant électrique, on rencontre cette corrosion en milieu naturel (eau douce, eau de mer, pluie) et en milieu artificiel (installation de produits chimiques, d'engrais, de produits alimentaires) [11].

I.3.4 Les aspects de corrosion :

On décrit ci-dessous les grands traits des principales formes de corrosion dont certaines sont illustrées par des figures :

I.3.4.1 Corrosion généralisée (uniforme) :

On parle de corrosion uniforme, lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique, en contact avec l'agent agressif [12].



Figure- I .1 Corrosion uniforme

I.3.4.2 Corrosion localisée :

Ce type de corrosion est dû au comportement sélectif, vis-à-vis du matériau et son environnement, cette sélectivité peut avoir des origines multiples au niveau des matériaux (alliage heterophase, protection d'une surface approximativement corrodé,...). Elle peut être sous forme de piqures et intergranulaire [13].

I.3.4.3 Corrosion par piqûres :

Est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.



Figure- I. 2 Corrosion par piqûre

I.3.4.4 Corrosion galvanique :

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique



Figure- I. 3 corrosion galvanique

I.3.4.5 Corrosion sélective :

Est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.



Figure- I. 4 corrosion sélective

I.3.4.6 Corrosion caverneuse :

Qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.



Figure- I. 5 corrosion caverneuse

I.3.4.7 Corrosion érosion :

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.



Figure- I. 6 corrosion érosion

I.3.4.8 Corrosion intergranulaire :

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.

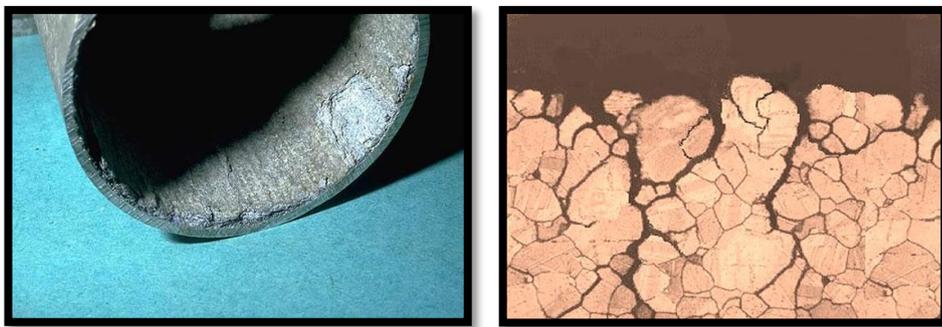


Figure-I. 7 corrosion intergranulaire

I.3.4.9 Corrosion bactérienne :

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. Le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.



Figure-I.8 corrosion bactérienne

I.3.5 Les facteurs responsables de la corrosion [14] :

I.3.5.1 Facteurs du milieu corrosif :

- + Concentration du milieu corrosif.
- + Teneur en oxygène.
- + pH du milieu.
- + Température.
- + Pression.

I.3.5.2 Facteurs métallurgiques :

- + Composition de l'alliage.
- + Procédés d'élaboration.
- + Impuretés.
- + Traitement thermique.
- + Traitement mécanique.

I.3.5.3 Facteurs définissant les conditions d'emploi :

- + Etat de surface.
- + Forme des pièces.
- + Emploi d'inhibiteur.
- + Procédés d'assemblage.

I.3.5.4 Facteurs dépendant du temps :

- + Vieillessement.
- + Tensions mécaniques.
- + Modification des revêtements protecteurs.

I.3.6 Méthode de protection contre la corrosion :

La protection contre la corrosion des métaux peut être distribuée en plusieurs catégories, nous citons [15] :

I.3.6.1 Application de revêtements :

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

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

I.3.6.2 Emploi d'alliage passivable :

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

I.3.6.3 Protection par inhibiteur :

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

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

I.4 Inhibition de la corrosion des aciers au carbone

I.4.1 Définition :

Le mot « inhiber » est dérivé du latin inhibere qui signifie arrêté, retenir. Le mot « inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [16].

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 [17].

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

“ Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [18]. (Figure I.9)



(a)

(b)

(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

Figure-I.9 Métal au contact d'un milieu agressif

I.4.2 Propriétés d'un inhibiteur :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en maintenant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est manifestement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [19]. Il

peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

I.4.3 Utilisation industrielles courantes :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

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

I.4.4 Classes d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de la nature électrochimique du processus, ou de leur mécanisme d'action interfaciale [20].Cependant, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des propriétés propres à chaque groupe de classement. On distingue :

- ✓ Selon la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- ✓ Selon leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- ✓ Selon le domaine d'application ;
- ✓ Selon leur mécanisme d'action interfaciale (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

I.4.4.1 Selon la nature des produits :

I.4.4.1.1 Inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels :

- Amine (-NH₂).
- Hydroxyle (-OH).
- Mercapto (-SH).
- Phosphonate (-PO₃H₂).
- Sulfonate (-SO₃H).
- Carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin [21].

I.4.4.1.2 Inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces au tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates...etc., et parmi les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [22-24].

I.4.4.2 Selon mécanisme d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [25] :

- 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.

I.4.4.3 Selon le domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [26] :

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

I.4.4.4 Mécanismes d'action interfaciale :

I.4.4.4.1 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 (Van der 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 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 [27].

I.4.4.4.2 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) [28].

I.5 Rappel botanique de la plante

I.5.1 Place dans la systématique :

Règne	Plante
Classe	Equisetopsida
Sous classe	Pinidae
Ordre	Pinales
Famille	Pinaceae
Genre	<i>Cedrus</i>
Espèce (nom latin)	<i>Cedrus atlantica</i>
Espèce (nom français)	Cèdre de l'Atlas

I.5.2 Description botanique :

Le cèdre de l'Atlas est une espèce e de l'Atlas marocain, du Rif et de l'Atlas algérien. Il représente en Afrique du Nord une superficie totale de 170 000 hectares et il s'adapte à une large éventail de climats variés, s'étendant du subhumide au per-humide de l'étage montagnard méditerranées, entre 1500 mètres et 2400 mètre d'altitude.



Figure-I.10 Photos de la plante *Cedrus atlantica*

I.5.3 L'analyse phytochimique :

Les constituants chimiques de *Cedrus atlantica* sont regroupés ci-dessous selon Agrawal, 1984 [29] :

- **Simple Cétones :** En 1902, et pour la première fois la cétone et la cadinene sont isolées par Grimal.
- **Terpenoïdes :** Norin et winell (1971) ont reporté que l'extrait d'éther des cônes de *C. atlantica* est composé de cinq acides résiniques déférents qui sont : l'abiétique, le neoabiétique, le dehydroabiétique, le levoperaique et l'acide palustrique.
- **Flavonoïdes :** le bois, l'écorce et les aiguilles de *Cedrus atlantica* contiennent le taxifolin et ses 3'-O-glucoside.

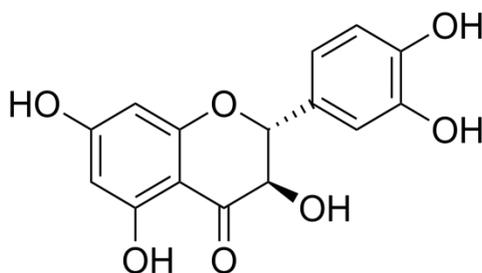


Schéma I.1 La structure chimique de Taxifolin

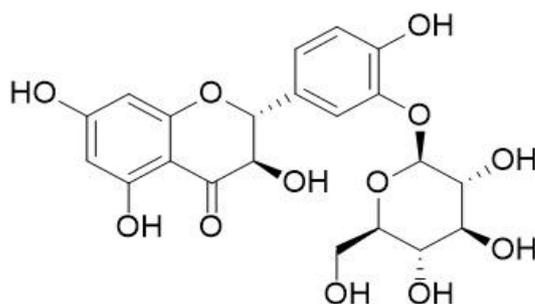


Schéma I.2 La structure chimique de Taxifolin 3'-O-glucoside

Références bibliographiques

- [1] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corros. Sci.*, 2000, 42, 127-146
- [2] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti. New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Corros. Sci.*, 2006, 48, 2470-2479.
- [3] A. Y. El-Etre. Corrosion inhibition of some metals using law sonia extract. *Corros. Sci.*, 2006, 47, 385-395.
- [4] A. Y. El-Etre. Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. *Corros. Sci.*, 2001, 43, 1031-1039.
- [5] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi. Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. *Mater. Lett.*, 2006, 60, 2840-2843.
- [6] M. Kutz, and *Handbook of Materials Selection*, pp. 1486: John Wiley & Sons, Inc., New York., 2002
- [7] C. Fiaud, C. Lemaitre, and N. Pébère, "Corrosion et anticorrosion, chapitre 13," *Lavoisier, Paris*, 2002.
- [8] Nace Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, 4, 79, 1965.
- [9] 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 – oujda, (2000).
- [10] 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)
- [11] B. Nabila, Thèse de Doctorat en sciences, Université Mentouri de Constantine, (2013).
- [12] S. Kherraf, mémoire de magister, comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs, Université de Skikda (2008).
- [13] N. El Amine, Thèse de Doctorat Sciences des Matériaux en Métallurgie, Université Mentouri de Constantine, 2009
- [14] B. Mezhoude, Mémoire de magister, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université de Mentouri-Constantine, (2011).
- [15] M. Lebrini, Thèse de Doctorat en Structure et dynamique des systèmes réactifs, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.
- [16] Christian Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.
- [17] 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.

- [18] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 1965, 4, 79.
- [19] C.Fiaud, C. Lemaitre, N.Pebere, G.Beranger, H.Mazille, Corrosion et anticorrosion(pratique industrielle),Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications,(2002),245-266
- [20] Dieter Landolt, traité des matériaux corrosion et chimie de surface des métaux, édition Alden Press, Oxford(GB), (1993), 2-4. 489.
- [21] M. Boulkroune, Thèse de doctorat, Inhibition de La Corrosion du Zinc en milieu Acide, Université de Constantine 1,(2014).
- [22] F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenee, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 2915-2931, 2005.
- [23] J. March, *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*: John Wiley & Sons, 1992.
- [24] G. M. Schmid, and H. J. Huang, "Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 20, no. 8, pp. 1041-1057, 1980.
- [25] 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)
- [26] 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).
- [27] 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)
- [28] J.B. Cambon, thèse de doctorat, Elaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2012).
- [29] Agrawal, P. K and Rastogi, R. P. (1964). *Chemistry of the true Cedars*, 5 (12) : 133-144.



CHAPITRE II

**Méthodes et Techniques
expérimentales**

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales, gravimétrique, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. La méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leurs intérêts et leurs pertinences dans l'étude de la corrosion et l'inhibition contre la corrosion. La méthode d'analyse de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques expérimentales utilisées.

II.2 La méthode gravimétrique

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion des aciers, les essais gravimétriques se basent sur les mesures de perte en masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé [1].

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite juste une balance électronique très sensible aux faible mesures de la perte de poids. Son principe repose pour déterminer la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice en présence de l'inhibiteur. Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de la masse (Δm) 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 :

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

Avec
$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.2})$$

Où :

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

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

S : surface de l'échantillon en (cm²).

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

V_{corr} : vitesse de corrosion ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$\text{EI (\%)} = \frac{V_{\text{corr}}^{\circ} - V_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (\text{II.3})$$

Où :

V_{corr}° et $V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

II.3 Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

- ✚ Les méthodes stationnaires.
- ✚ Les méthodes non stationnaires.

II.3.1 Méthodes stationnaires :

II.3.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P) :

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert désigné aussi par le potentiel libre ou potentiel d'abandon, qui représente la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation.

Cependant, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température [2].

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du

potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [3].

Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas [4].

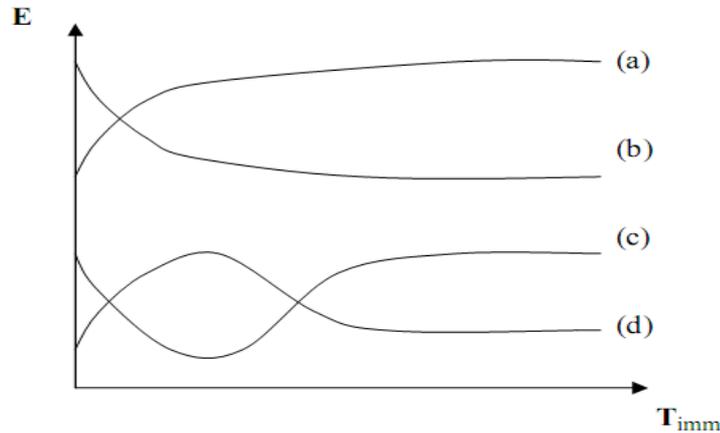


Figure II.1 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

- (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'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude.
- (c) : Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaqué suivie de passivation ;
- (d) : Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

II.3.1.2 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 caractéristique $\log(I) = f(E)$. Cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif [5].

Le tracé en coordonnées semi-logarithmiques laisse apparaître, dits droites de Tafel (figure II.2). Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel β_a et β_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 [6].

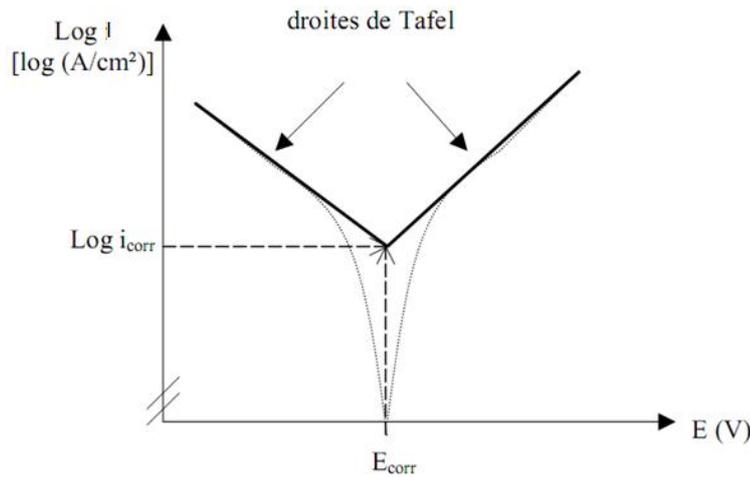


Figure II.2 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Cette méthode est nécessite le montage suivants :

- 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_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✚ Les courbes $f(E) = \log(I)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

II.3.2 Méthodes non stationnaires :

II.3.2.1 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 appliqué diminue,

apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [7].

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_{tc}) ;
- ✚ La capacité de double couche (C_{dc}).

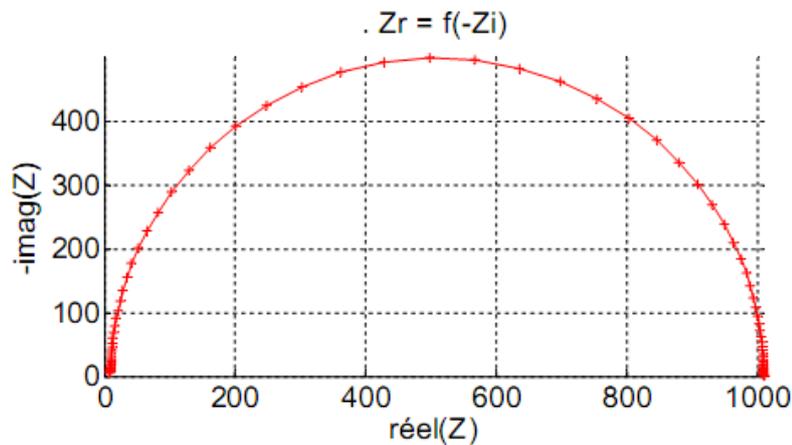


Figure II. 3: Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

II.3.3 Double couche électrochimique aux électrodes :

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc «face à face» un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution.

Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur. On appelle cette structure d'interface "la double couche électrochimique". L'interface est peut-être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge figure ci-dessous [8].

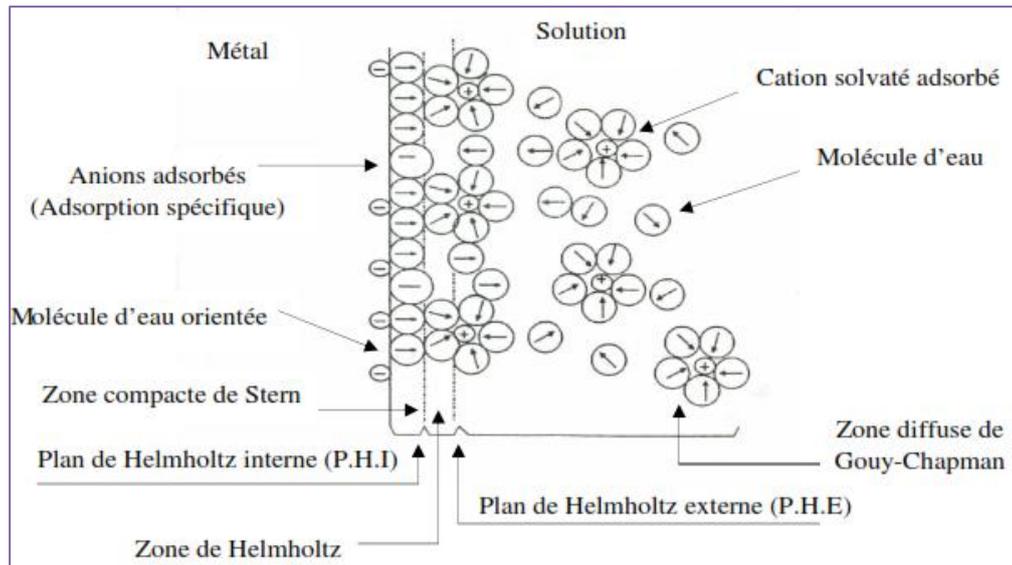


Figure – II.4 : Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution [9].

II.3.4 Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex en verre pyrex et a une contenance de 200 ml. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation, si nécessaire, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule électrochimique est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (Figure – II.5) :

- Une électrode de travail (matériaux sujet de l'étude) ;
- Une électrode de référence* au calomel saturé : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée ;
- Une contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une faible vitesse de balayage.

Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat-galvanostat, dénomé **PGZ301**, type Radiometer (Figure – II.5), associé au logiciel «voltmaster 4».

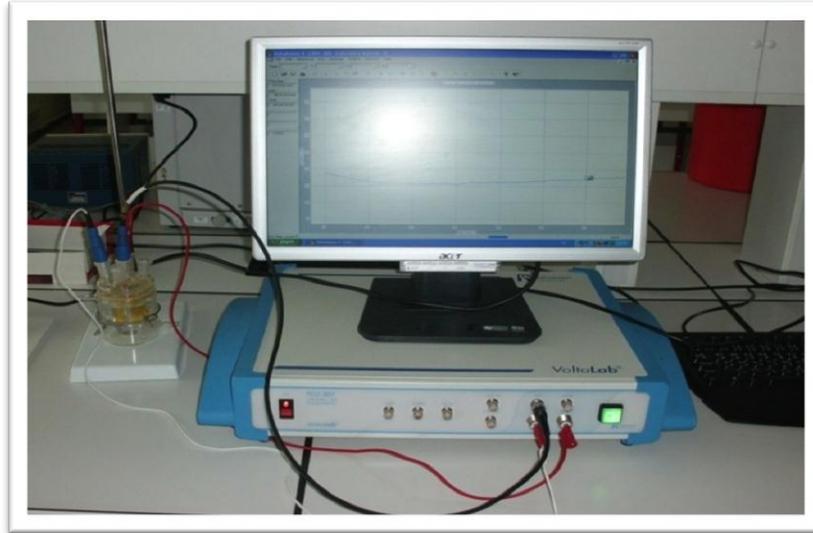


Figure II.5 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

L'utilisation des méthodes électrochimiques donnent beaucoup d'informations qui permettent de tirer des conclusions. En revanche, comme la corrosion implique des réactions de surface, il peut être aussi très intéressant d'utiliser en complément les techniques d'analyse de surfaces qui pourront fournir des informations supplémentaires.

II.4 Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par différents type d'isothermes [10].

II.4.1 Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [11]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{k} + c \quad (\text{II.4})$$

II.4.2 Isotherme de Temkin :

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log kc \quad (\text{II.5})$$

D'Où :

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

C : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

K : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à un isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

II.4.3 Isotherme de Freundlich :

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule est:

$$\log \theta = \log k + \alpha \log c \quad (\text{II.6})$$

La loi de Freundlich convient généralement bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis des substances organiques présentes dans l'eau.

Les lois sont applicables à l'équilibre. Il est bon de connaître aussi les cinétiques de l'adsorption Cette cinétique est commandée par:

- ✓ Les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber ausing du liquide (vitesse de diffusion propre de la molécule, turbulence au voisinage de l'adsorbant).
- ✓ La concentration du soluté adsorbable.

- ✓ La surface offerte (liée à la quantité d'adsorbant et à la surface spécifique de l'adsorbant).
- ✓ Le nombre de composés à adsorber.

II.5 Caractérisation de surface de l'acier

Pour caractérisation la surface de notre acier nous avons utilisé **Stereozoom SMZ** avec camera intégrée, connexion directe USB pour pc et camera **MOTIC** avec :

- ✚ Tête binoculaire, inclinée à 45°, rotative sur 360°, leur rapport de grossissement 4 :1, Distance de travail = 80mm
- ✚ Plage de grossissement de l'objectif : 1X à 4X
- ✚
- ✚ Éclairage halogène incident 12 V / 15 W et transmis 12 V /10 W à intensité réglable
- ✚ Platines noires/ blanches ou en verre dépoli, filtre bleu et housse



Figure II.6 Stereozoom SMZ

Références bibliographiques

- [1] Akihisa, T., Tokuda, H., Ukiya, M., Lizuka, M., Schneider, S., Ogasawara, K., Mukainaka, T., Iwatsuki, K., Suzuki, T. and Nishino, H., *Cancer letters*, chalcones, coumarins, and flavanones from the exudates of *Angelica keiskei* and their chemopreventive effects, 1, 201, 2003.
- [2] A. Zendaoui, thèse de Magister, (2005).
- [3] E. Schashle, 'Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors', Corrosion inhibitors, NACE Internationale, Houston, TX, (1973), 28.
- [4] E. L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion, NACE, Houston, (1986), 85-122.
- [5] B. Idir, Mémoire de magister, Protection d'une fonte de synthèse (Fe-Ti-C) contre la corrosion dans divers milieux acides inorganiques, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), (2011).
- [6] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Edition Mir, Moscou, (1975).
- [7] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [8] R. Mehibel, thèse de Magister, (2012).
- [9] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet *et al.*, *Métallurgie : du Minerai au Matériau*, 2 ed. : Dunod, Paris, 2002.
- [10] M. Faustin, Université des Antilles et de la Guyane, Thèse de Doctorat en Chimie, 2013.
- [11] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 4, 1993, 489



CHAPITRE III



Résultats et discussions

III.1 Introduction

Cette partie qui met en œuvre l'utilisation des différentes techniques : gravimétrique et électrochimiques a un double objectif, d'une part d'étudier le comportement de la corrosion de l'acier *API 5L-X60* dans le milieu acide **1M HCl**, et d'autre part, d'apporter une contribution à la connaissance de l'utilisation de l'extrait de plantes *Cedrus atlantica* comme inhibiteur de corrosion dans le milieu choisi.

III.2 Matériaux, électrolyte et extraits de la plante *Cedrus atlantica*

III.2.1 Matériau :

L'acier utilisé dans ce travail est un acier au carbone de type *API 5L-X60*, sa composition chimique est illustré dans le tableau suivant :

Tableau. III.1 Composition chimique de l'acier API 5L-X60

Éléments	C	Mn	P	S	Fe
% massique	0.26	1.35	0.030	0.030	Le reste

Les échantillons de l'essai gravimétrique sont coupés d'une tôle de l'acier sujet d'étude à l'aide d'une tronçonneuse à froid sous une forme cubique de dimension 1.0 cm × 1.0 cm × 1.0 cm et subissent avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage aux papiers abrasifs de différentes granulométries : 200, 400, 800, 1200 et 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquate puis on calcule leur surfaces. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée, une fois séchés, les échantillons sont pesés



Figure III.1 Acier avant polissage



Figure III.2 Acier après polissage

L'échantillon des essais électrochimiques (électrode de travail) coupé sous une forme cubique de dimension 1.0 cm × 1.0 cm × 1.0 cm, par la suite raccordé à un fil conducteur puis enrobé

dans une résine thermodurcissable dans un moule en plastique puis exposé à l'air ambiante pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, le même prétraitement cité ci-dessus.

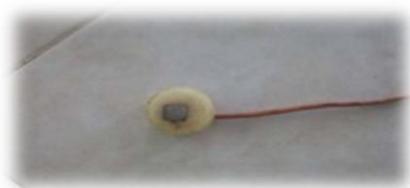


Figure III.3 Photos représentative d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques

III.2.2 Electrolyte :

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire qui est obtenu par dilution de l'acide commercialisé concentré à 37 % avec l'eau distillée.

Les essais ont été effectués dans un milieu aéré normal, sans agitation dans une solution acide de **1M HCl** sans et avec l'ajout de différentes concentrations des trois extraits : dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et butanolique de la plante *Cedrus atlantica*.

III.2.3 Extrait de la plante *Cedrus atlantica* :

On commence par la récolte de plante qu'elle a été séché a l'ombre pendant plusieurs semaines, puis on passe à la seconde étape dite « la macération » dans laquelle on effectue une immersion de toutes les parties de la plante découpés on petits morceau dans un mélange hydroalcholique (7:3) en volume, suivie d'une évaporation sous vide jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux qu'on a ajouté de l'eau bouillante ce mélange sera ensuite filtrés. Le filtrat est soumis à une extraction liquide-liquide on utilisant plusieurs solvants a part suivant un ordre de polarité croissant commençant par le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le *n*-butanol, ou on récupèrent à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, ses dernières ont été évaporé à sec à l'aide d'un évaporateur rotatif, on a pesée les masse récupéré puis on les a dissout dans un minimum de méthanol avant l'ajout de l'eau distillé jusqu'au trait jaugée de la fiole de 250ml.

Les concentrations massiques ont été calculées à partir de la masse récupérée pour chaque extraction par un solvant est divisée sur le volume 0.25 l.

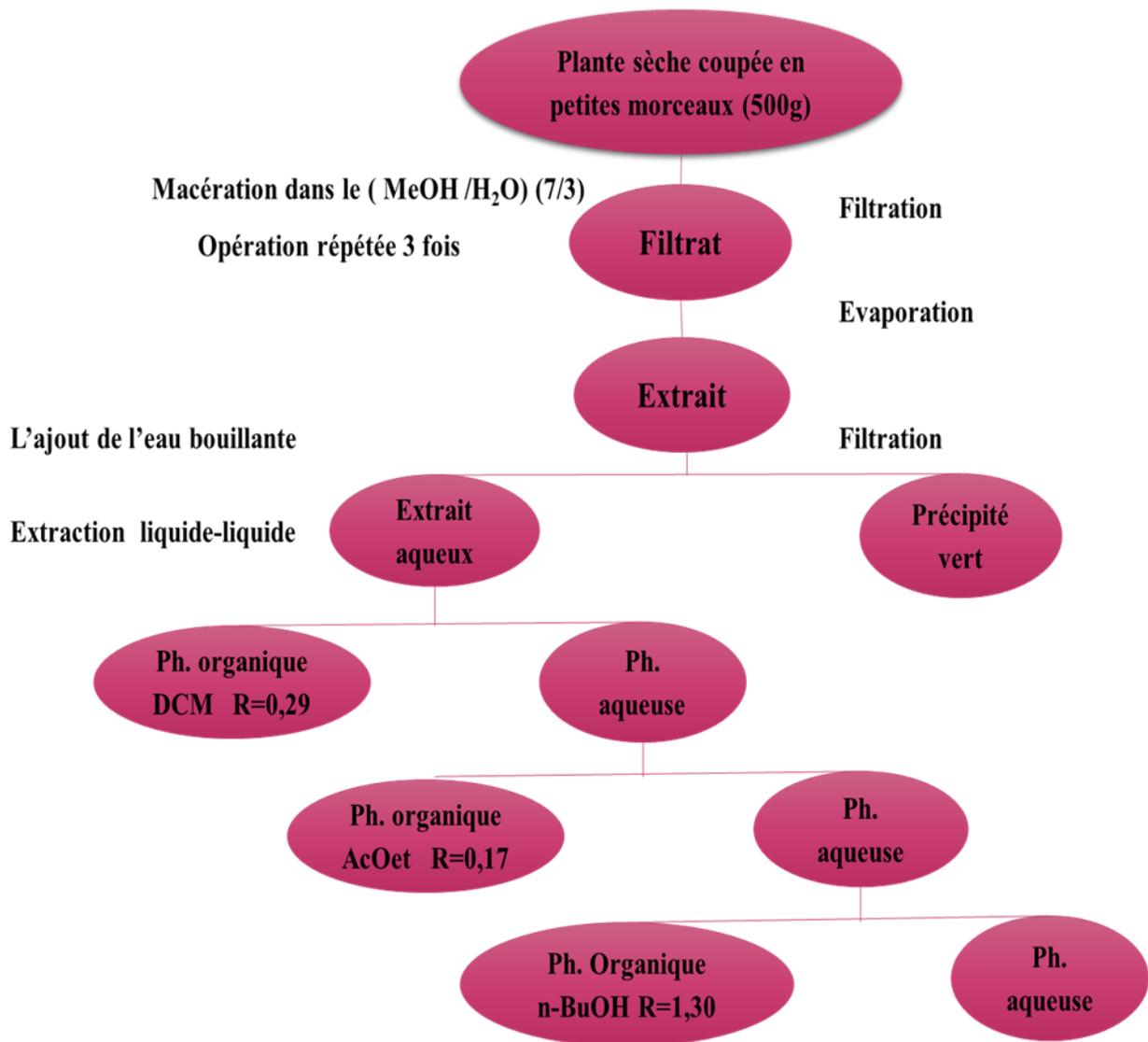


Figure III.4 Les étapes de fractionnement des polyphénols

III.3 Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L-X60 en milieu HCl 1M par les extraits dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique de la plante *Cedrus atlantica*

III.3.1 Etude gravimétrique :

III.3.1.1 Influence de la concentration des extraits dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion :

L'évaluation de la vitesse de corrosion à partir des mesures de perte en masse est une approche pour la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier *API 5L-X60* en milieu acide chlorhydrique **1M HCl**, elle est déterminée après 2 h d'immersion, sans agitation de la solution, à une gamme de température allant de 293 à 313 K et à l'air libre.

La figure. III.5.Montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier de type *API 5L-X60* dans la solution **1M HCl**, en fonction du temps d'immersion. On constate que la vitesse de corrosion devient maximale après une durée d'immersion de deux heures, qui atteint une valeur de l'ordre de $0.12 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$.

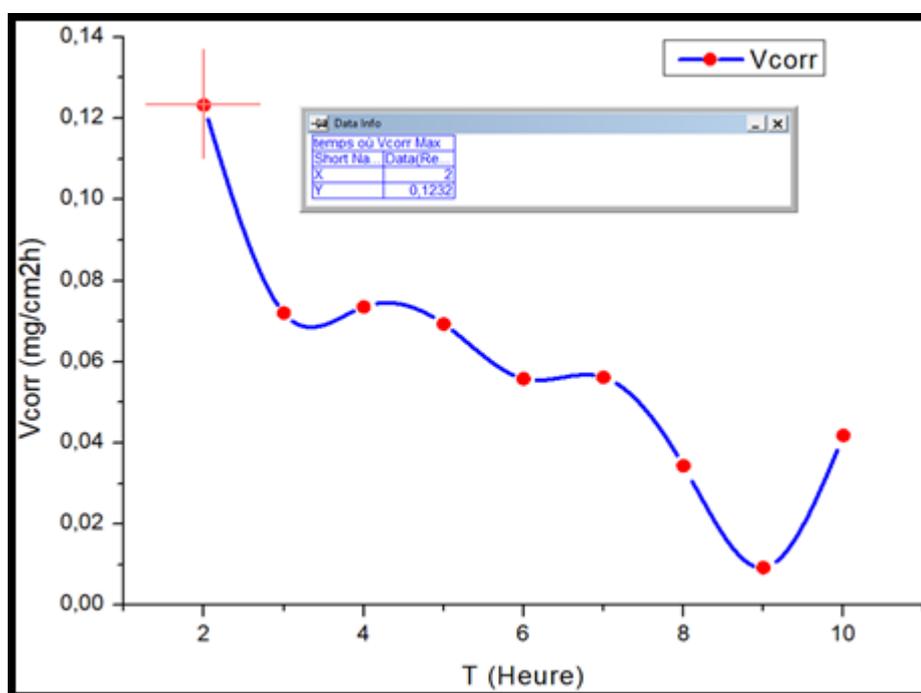


Figure III.5 Représente l'estimation de temps d'émersion (t) de l'acier utilisé

Le tableau-III.2 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en l'absence et en présence de l'extrait dichlorométhane de la

plante *Cedrus atlantica* (**EDCA**), en présence de l'extrait acétate (**EACA**) et butanolique de la même plante (**EBCA**), testés séparément comme inhibiteurs de corrosion à différentes concentrations.

Tableau-III.2 : Influence de la concentration de l'EDCA, l'EACA et l'EBCA sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293, 303, 313) K

		Température								
		293 K			303 K			313 K		
<i>C</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	
(mg L ⁻¹)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	
	0	0.1232	-	-	0.1630	-	-	0.2538	-	-
EDCA	200	0.0505	0.59	59.00	0.0818	0.4981	49.81	0.1645	0.3518	35.18
	400	0.0430	0.651	65.10	0.0751	0.5392	53.92	0.1349	0.4685	46.85
	600	0.0368	0.7013	70.13	0.0559	0.6571	65.71	0.1171	0.5386	53.86

		Température								
		293 K			303 K			313 K		
<i>C</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	
(mg L ⁻¹)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	
	0	0.1232	-	-	0.1630	-	-	0.2538	-	-
EACA	200	0.0828	0.3279	32.79	0.1157	0.2902	29.02	0.1865	0.2651	26.51
	400	0.0676	0.4513	45.13	0.0952	0.43	43	0.1587	0.3747	37.47
	600	0.0518	0.5795	57.95	0.0799	0.5098	50.98	0.1305	0.4858	48.58
	800	0.0345	0.7199	71.99	0.0532	0.6736	67.36	0.0978	0.6146	61.46
	1000	0.0165	0.8661	86.61	0.0276	0.8307	83.07	0.0512	0.7983	79.83

		Température								
		293 K			303 K			313 K		
<i>C</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	<i>V_{corr}</i>	θ	<i>EI</i>	
(mg L ⁻¹)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	(mg cm ⁻² h ⁻¹)		(%)	
0	0.1232	-	-	0.1630	-	-	0.2538	-	-	
EBCA 200	0.0472	0.6168	61.68	0.0687	0.5785	57.85	0.1162	0.5421	54.21	
400	0.0418	0.6607	66.07	0.0642	0.6061	60.61	0.1053	0.5851	58.51	
600	0.0328	0.7337	73.37	0.0473	0.7098	70.98	0.0908	0.6422	64.22	
800	0.0248	0.7694	76.94	0.0452	0.7226	72.26	0.0799	0.6851	68.51	

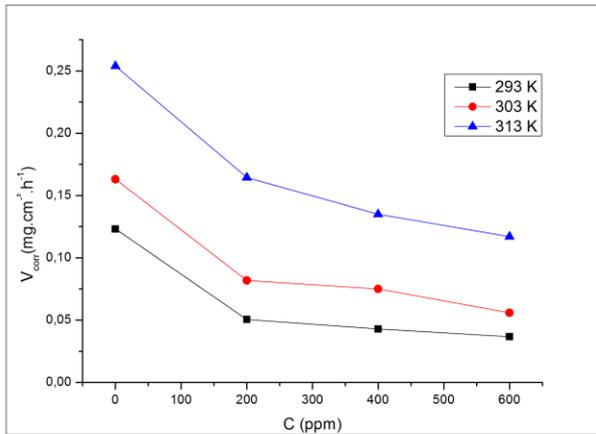
On constate que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration pour les trois extraits et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité augmentent.

Pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de chaque extrait, les mêmes expériences ont été effectuées à différentes température de 293, 303, 313 K.

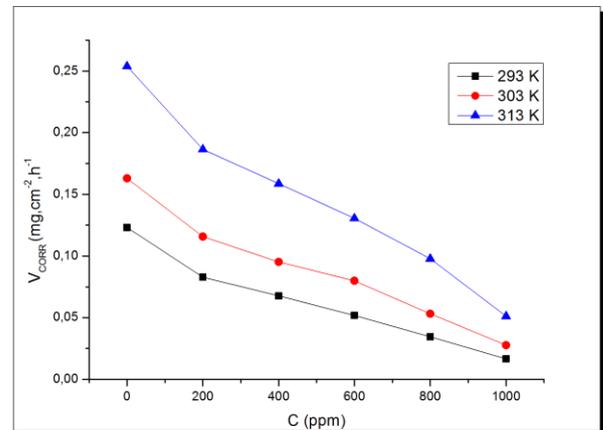
L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de chaque extrait est illustrée par la figure-III.6 et l'effet de la température et la concentration sur l'efficacité inhibitrice par la figure-III.7 L'observation de ces figures montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en extrait et diminue avec l'augmentation de la température, elle atteint une valeur maximale de l'ordre de :

- ✚ 70.13 % en présence de 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA**. Il en résulte que la concentration critique de cet extrait est de 600 mg L⁻¹.
- ✚ 86.61 % en présence de 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA**. Il en résulte que la concentration critique de cet extrait est de 1000 mg L⁻¹.
- ✚ 76.94 % en présence de 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA**. Il en résulte que la concentration critique de cet extrait est de 800 mg L⁻¹.

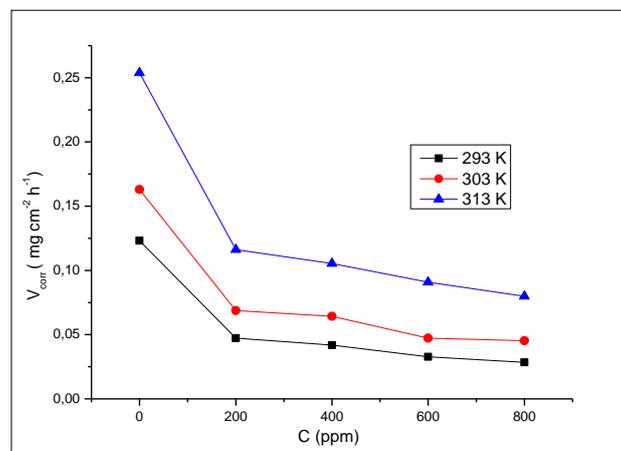
Cela indique que les composés phytochimiques de ces extraits sont adsorbés sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs contre la corrosion [1,2] et qu'ils (**EDCA**, l'**EACA** et l'**EBCA**) possèdent de bonnes propriétés inhibitrices.



(a) EDCA



(b) EACA

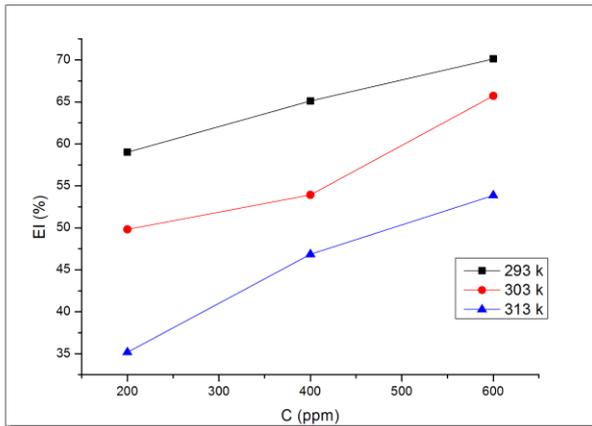


(c) EBCA

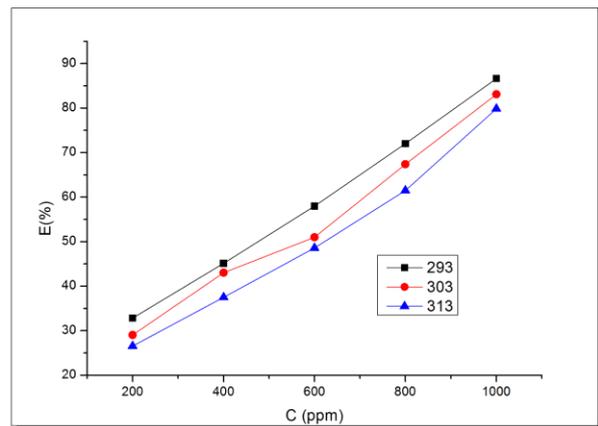
Figure-III.6 Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits dans la solution à **1M HCl** à différentes températures

Dans les différentes températures étudiées, ce facteur est susceptible de modifier le comportement de l'acier *API 5L-X60* dans le milieu acide. Elle modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [3]. En effet l'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution du taux de recouvrement de la surface métallique. Cela est dû à l'accélération du processus de dissolution de l'acier et une désorption partielle des extraits de la surface de l'acier en augmentant la température [4-6]. Une diminution du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température pour : 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA** de 70.13 % (293 K) à : 65.71% (303 K) à : 53.86% (313 K) et pour 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** de 86.61 % (293 K) à : 83.07 % (303 K) à : 79.83 % (313 K) et pour 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA** de 76.94 % (293K) à :72.26 % (303 K) à : 68.51% (313K) est dû à une interaction faible, entre les composés phytochimiques des extraits et la surface de l'acier, et que ce phénomène est réversible [7, 8].

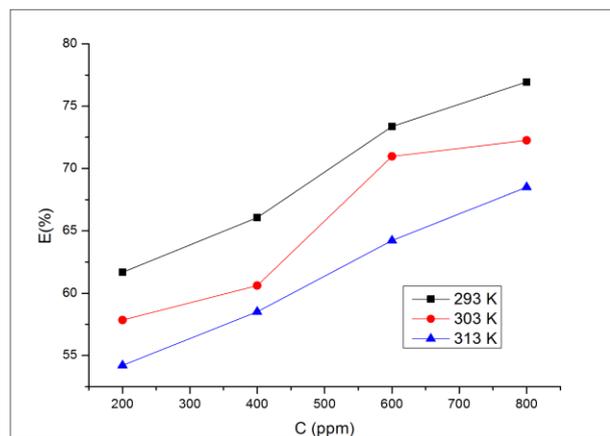
Les résultats de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice montre aussi le comportement positif des extraits de la plante *Cedrus atlantica* sur la protection contre la corrosion dans différentes températures étudiée.



(a) EDCA



(b) EACA



(c) EBCA

Figure-III.7 Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des extraits dans la solution à **1 M HCl** à différentes températures

III.3.1.2 Isotherme d'adsorption :

III.3.1.2.1 Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des trois extraits (EDCA, EACA et EBCA) :

La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption de ces trois extraits à la surface de l'acier *API 5L-X60* sont indispensables pour élucider le mode d'action de ces extraits. En effet, différents auteurs utilisent les modèles d'isothermes de **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich** pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes [9, 10].

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

$$\checkmark \text{ Langmuir : } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (\text{III.1})$$

$$\checkmark \text{ Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C \quad (\text{III.2})$$

$$\checkmark \text{ Freundlich : } \log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (\text{III.3})$$

θ est le taux de recouvrement de la surface par l'extrait, il est défini par la relation suivante :

$$\theta = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \quad (\text{III.4})$$

V_{corr}° : Vitesse de corrosion en absence de l'extrait

V_{corr}^{inh} : Vitesse de corrosion en présence de l'extrait

C : Concentration de l'extrait dans la solution en mg L^{-1}

α : Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

K_{ads} : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Après le tracé des différentes isothermes : **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich** à différentes températures, le coefficient de corrélation le plus adapté pour notre cas et pour les trois extraits présenté dans le tableau–III.3

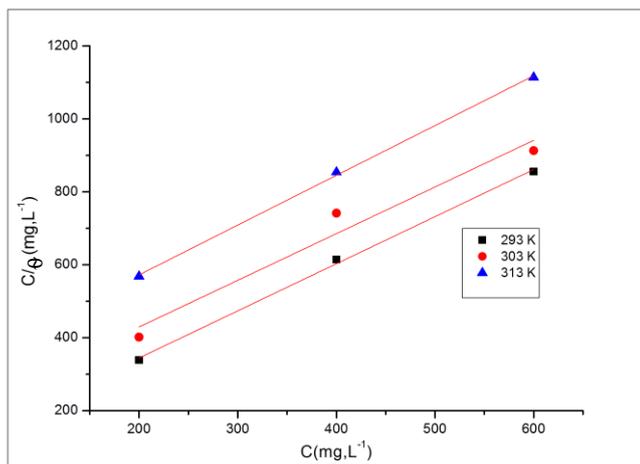
Tableau–III.3 : Coefficient de corrélation de l'isothermes de Langmuir et Freundlich

Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (r^2)		
		293 K	303 K	313 K
EDCA	Langmuir	0.977	0.929	0.998
EACA	Freundlich	0.979	0.969	0.964
EBCA	Langmuir	0.994	0.986	0.993

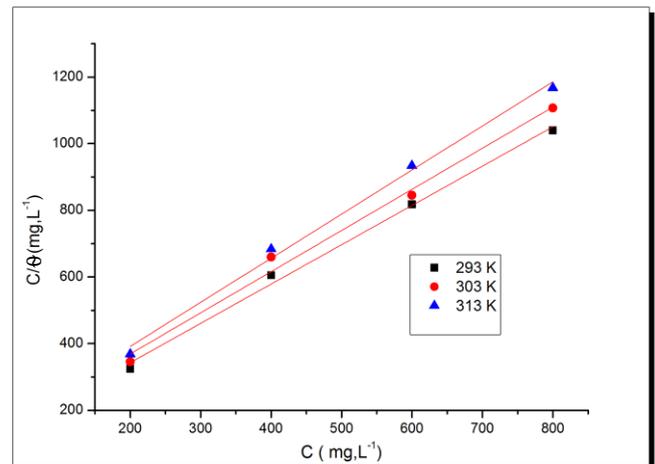
Le coefficient de corrélation (r^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes ; Néanmoins le r^2 pour l'isotherme de Langmuir est supérieur, ce qui confirme que l'adsorption

de **EDCA** et **EBCA** sur la surface de l'acier *API 5L-X60* obéit à l'isotherme de **Langmuir** dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.

La figure- III.8 présente le tracé de l'isotherme de **Langmuir**, en considérant la variation du taux de recouvrement (C/θ) en fonction de la concentration de **EDCA** et **EBCA** aux différentes températures, après deux (02) heures d'immersion



(a) EDCA



(c) EBCA

Figure-III.8 Isothermes d'adsorption de Langmuir de **EDCA** et **EBCA** sur la surface de l'acier *API 5 L-X60* dans la solution à **1 M HCl** à différentes températures

Nous avons optés pour l'isotherme **Freundlich** où le coefficient de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire [11], ce qui indique que **EACA** s'adsorbent sur la surface selon le modèle de **Freundlich** [12, 13].

La figure-III.9 représente le tracé de l'isotherme de Freundlich à différentes températures, c.-à-d., la variation du taux de recouvrement ($\text{Log } \theta$) en fonction de la concentration de chaque extrait (C), après deux (02) heures d'immersion des échantillons en acier *API 5L-X60* dans la solution.

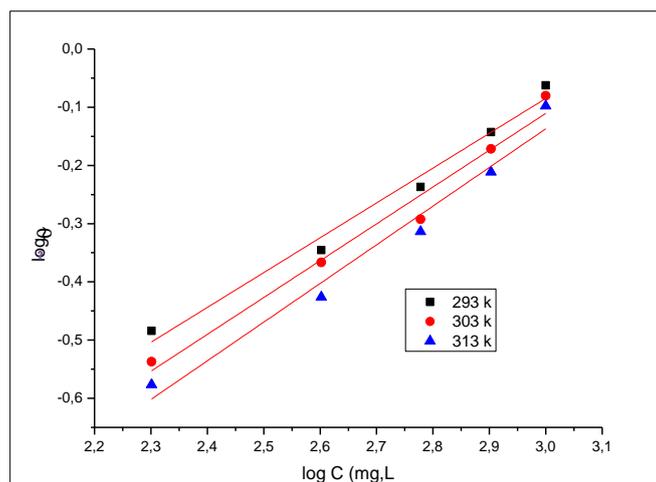


Figure-III.9 Isotherme d'adsorption de Freundlich de **EACA** sur la surface de l'acier **API 5 L-X60** dans la solution à **1 M HCl** à différentes températures.

A partir des tracés des isothermes de Langmuir (**EDCA / EBCA**) et Freundlich (**EACA**), nous pouvons déduire facilement la constante d'adsorption présentée dans le tableau-III.4

Tableau-III.4 : Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures

Paramètres de la corrélation linéaire						
T (K)	EDCA		EACA		EBCA	
	r^2	$K_{ads}(L\ mg^{-1})$	r^2	$K_{ads}(L\ mg^{-1})$	r^2	$K_{ads}(L\ mg^{-1})$
293	0.997	0.0116	0.979	0.0132	0.994	0.0093
303	0.930	0.0057	0.969	0.0098	0.986	0.0082
313	0.988	0.0033	0.964	0.0074	0.993	0.0079

III.3.1.2.2 Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des trois extraits :

L'enthalpie libre d'adsorption et la constante d'adsorption (K_{ads} et ΔG°_{ads}), grandeurs thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier sont reliés par la relation suivante [14, 15] :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads}) \quad (III.5)$$

ΔG_{ads}^0 : L'enthalpie libre d'adsorption

R : Constante des gaz parfaits= 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : Température en Kelvin.

$C_{solvant}$: Concentration de l'eau dans la solution en mg L⁻¹ =10⁶.

L'enthalpie libre d'adsorption (ΔH_{ads}^0) peut être calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff [16, 17] :

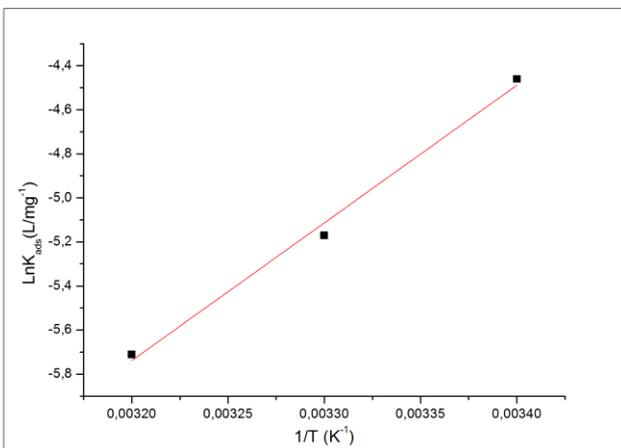
$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT^2} \quad (III.6)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

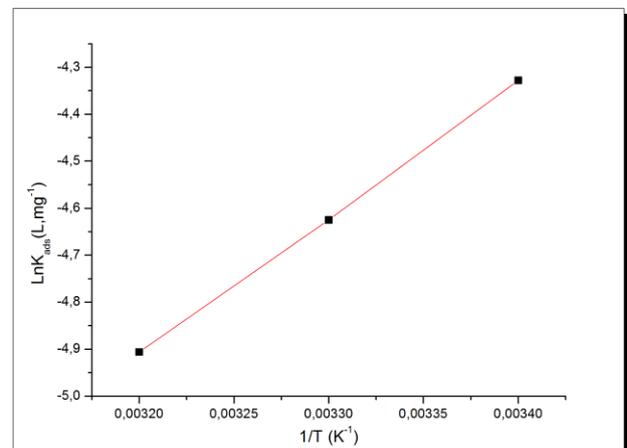
$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + A \quad (III.7)$$

A : constante d'intégration.

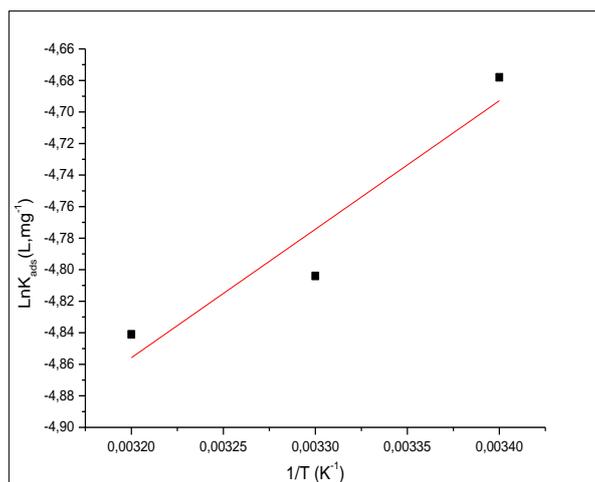
La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H_{ads}^0}{R}$ (Figure-III.10).



(a) EDCA



(b) EACA



(c) EBCA

Figure-III.10 Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour les trois extraits (EDCA, EACA et EBCA)

Nous pouvons donc calculer la valeur de ΔH_{ads}° de la pente et les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° à partir de la relation de Gibbs

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{III.8})$$

Alors :

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

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG_{ads}°), l'enthalpie (ΔH_{ads}°) et des entropies (ΔS_{ads}°) sont regroupées dans le tableau-III.5

Tableau-III.5 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl

Paramètres thermodynamiques

T(K)	EDCA			EACA			EBCA		
	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)
293	-22.80	-51.96	-99.52	-23.11	-24.06	-3.242	-22.26	-6.73	52.99
303	-21.79		-99.57	-23.15		-3.003	-22.70		52.69
313	-21.08	-98.65	-23,18	-2.811	-23.35	53.09			

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion :

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption des trois extraits comme inhibiteurs sur la surface métallique [18, 19]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 kJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [20], alors les valeurs de ΔG_{ads}° calculées, dans notre étude, varient entre -23.35 et $-21.08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ce qui suggère que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier est de type physique aux différentes températures [21, 22].

Un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption, contrairement à un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) qui peut être attribué à la chimisorption [15, 20, 23, 24].

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que les valeurs de l'enthalpie (ΔH_{ads}°) calculées à partir de l'équation de **Van't Hoff** varient de l'ordre de -6.73 à -24.06 à $-51.96 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ces trois extraits sur la surface de l'acier *API 5L-X60* [18, 25]. Ce qui confirme le résultat précédent (les molécules organiques de ces extraits sont physisorbées sur la surface de cet acier, cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température [25].

Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ceci peut être expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de ces extraits (**EDCA** et **EACA**) est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution de désordre, c'est à dire une diminution de l'entropie lors de la transformation des réactifs en complexe activé, et lorsque la température augmente le désordre de ces molécules augmente [25].

Le signe positif de l'entropie en présence de l'**EBCA** traduit l'augmentation du degré de désordre des molécules de l'extrait qui intervient lors de la formation du film protecteur sur la surface de l'acier [26, 27].

III.3.1.2.3 L'énergie d'activation apparente :

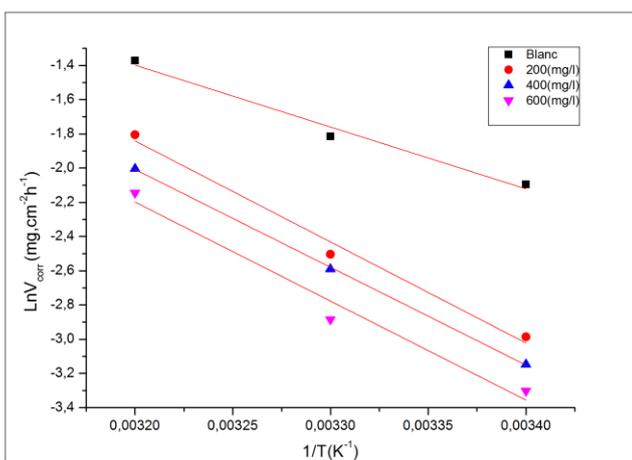
Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [20, 28, 29] utilisent l'équation d'**Arrhenius** pour rendre compte de l'effet de la température (**T**) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion (**ln V_{corr}**) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (**1/T**) :

$$\ln V_{corr} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{III.9})$$

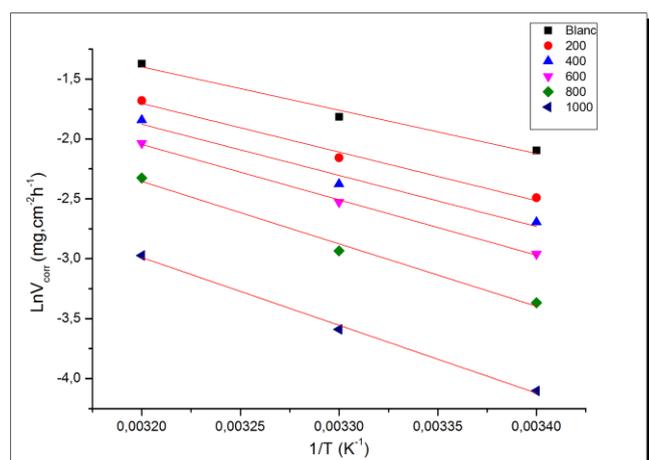
Dans cette relation **E_a** représente l'énergie d'activation apparente et **A** le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

La figure-III.11 représente les tracés en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier **API 5L-X60** dans 1M HCl en absence et présence des différentes concentrations des extraits dichlorométhane, et acétate d'éthyle et butanolique.

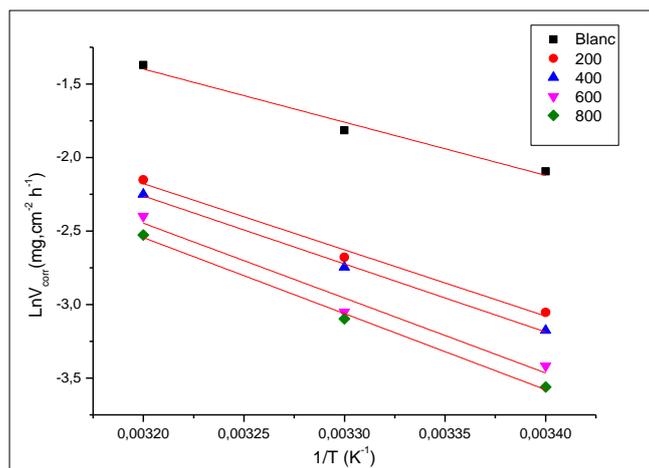
Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations des extraits et à différentes températures sont regroupées dans le tableau-III.6 ci-dessous.



(a) EDCA



(b) EACA



(c) EBCA

Figure-III.11 Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de la concentration maximale des extraits (EDCA, EACA et EBCA)

D'après les résultats listés dans le tableau-III.6, on observe une augmentation de l'énergie d'activation de l'EACA et l'EBCA apparente avec l'augmentation de la concentration et par conséquent une diminution de l'efficacité. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [29-31].

Les variations des valeurs de (E_a°) de l'EDCA peut être attribuée à l'effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^{inh}) ou en absence des extraits (E_a°) permet de prévoir la dépendance de l'efficacité inhibitrice de ces extraits avec la température.

O. Radovici *et al.* et P. Bommersbach [32, 33] proposent un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation, il distinguent :

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

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a^\circ$ Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de

l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et *al.*, considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [34].

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

Nous constatons aussi que les valeurs des énergies d'activation obtenues sont 48.10 et 47.06 et 42.98 kJ mol⁻¹ respectivement pour 600 mg L⁻¹ de l'EDCA, 1000 mg L⁻¹ de l'EACA et 800 mg L⁻¹ de l'EBCA. Dans HCl 1M, E_a° vaut 30.05 kJ mol⁻¹. Il est clair qu'en présence de chacun des trois extraits dans la solution, E_a^{inh} augmente qui confirme la physisorption.

L'alternative formulation d'Arrhenius permet de calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation (Tableau-III.6) du processus de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide. Elles sont données par l'équation suivante [15, 35, 36] :

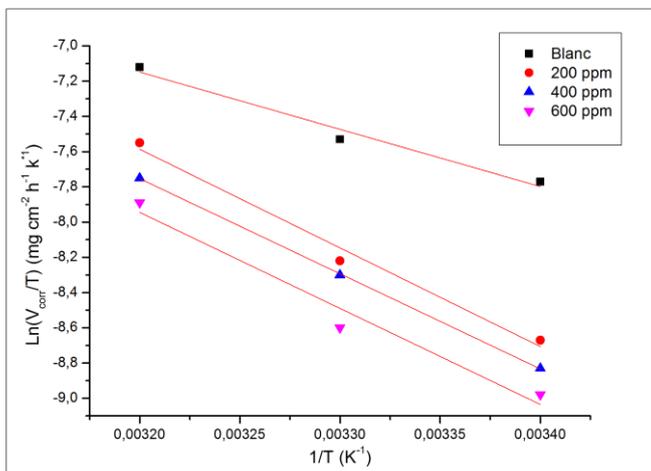
$$V_{corr} = \frac{RT}{N_A h} \exp \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \exp - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \quad (\text{III.10})$$

N_A : Nombre d'Avogadro = 6,02310²³ atomes mol⁻¹

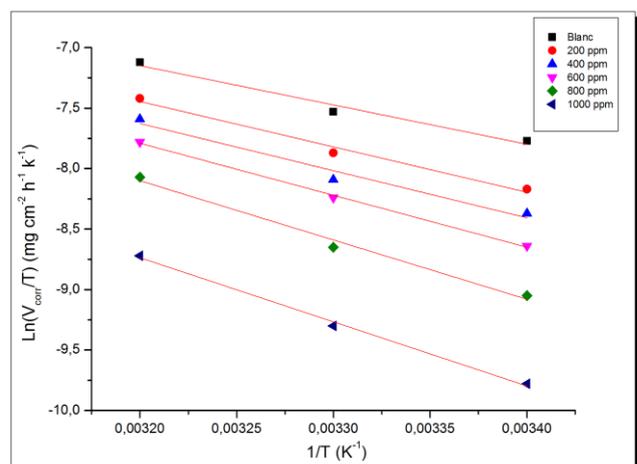
h : Constante de Plank = 6,626 10⁻³⁴ J S

Tableau–III.6 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDCA et l'EACA et l'EBCA à différentes températures

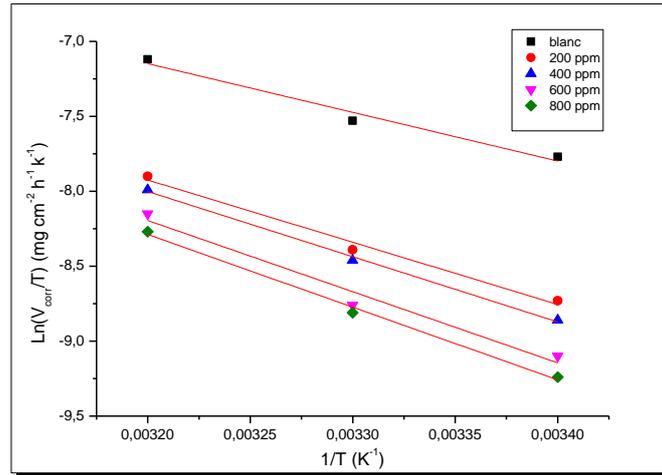
Paramètres d'activation E_a° , ΔH_a° et ΔS_a° à (293, 303, 313) K									
C (mg L ⁻¹)	EDCA			EACA			EBCA		
	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ k ⁻¹)	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ k ⁻¹)	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ k ⁻¹)
0	30.05	27.02	-170.50	30.05	27.02	-170.50	30.05	27.02	-170.50
200	49.09	46.55	-111.66	33.75	31.18	-159.67	37.45	34.50	-153.02
400	47.51	44.89	-118.33	35.48	32.42	-157.19	38.45	36.17	-148.33
600	48.10	45.31	-118.60	38.41	35.75	-147.90	42.32	39.49	-139.30
800	-	-	-	43.31	40.73	-134.52	42.98	40.32	-137.41
1000	-	-	-	47.06	44.06	-129.17	-	-	-



(a) EDCA



(b) EACA



(c) EBCA

Figure-III.12 Tracé d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits (EDCA, EACA et EBCA)

Les tracés d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de la température en absence et présence des extraits (EDCA, EACA et EBCA) donnent des lignes droites de pente $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et d'ordonné à l'origine de $(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R})$ pour lesquelles les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° peuvent être calculées (Figure-III.12). Le signe positif de ΔH_a° donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone *API 5L-X60* [6, 37, 38].

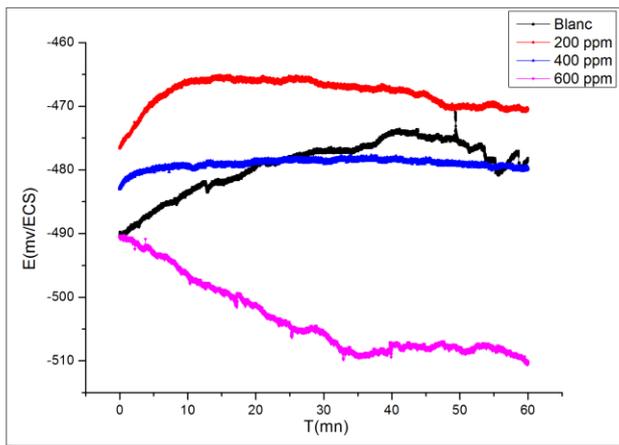
ΔS_a° est négative et augmente en présence des extraits, ceci peut être expliqué par une augmentation du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [15, 20, 30].

III.3.2 Etude électrochimique :

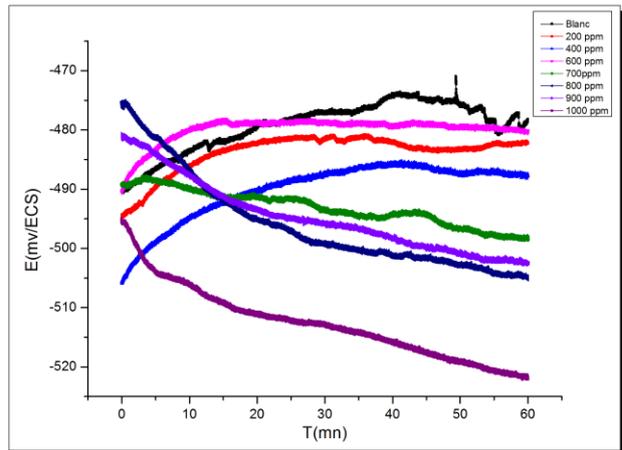
III.3.2.1 Potentiel en circuit ouvert :

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu.

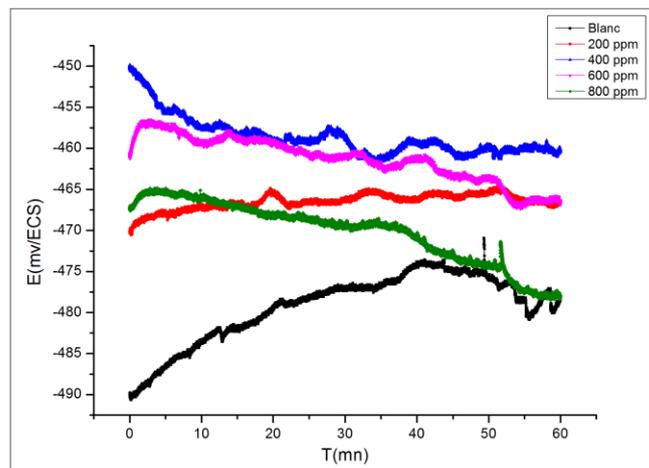
L'évolution du potentiel en fonction du temps des trois extraits est présentée dans la figure ci-dessous (figure III.13).



(a) EDCA



(b) EACA

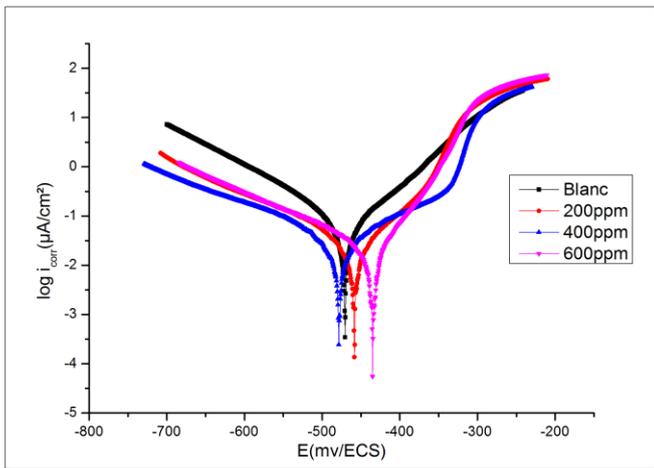


(c) EBCA

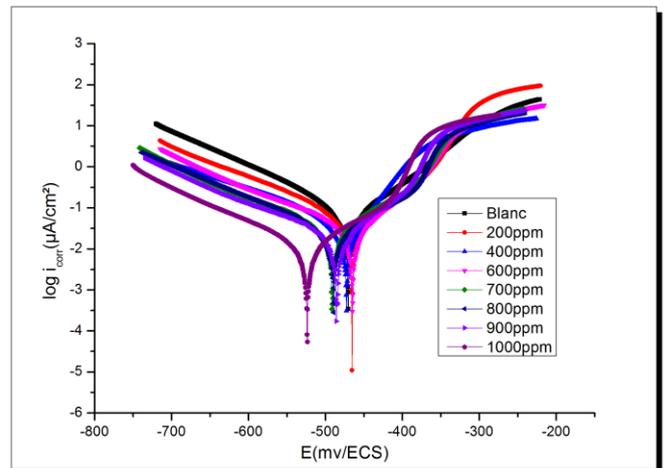
Figure-III.13 Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier API 5L-X60 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différente concentration de l'inhibiteur (EDCA, EACA et EBCA)

III.3.2.2 Les courbes de polarisations :

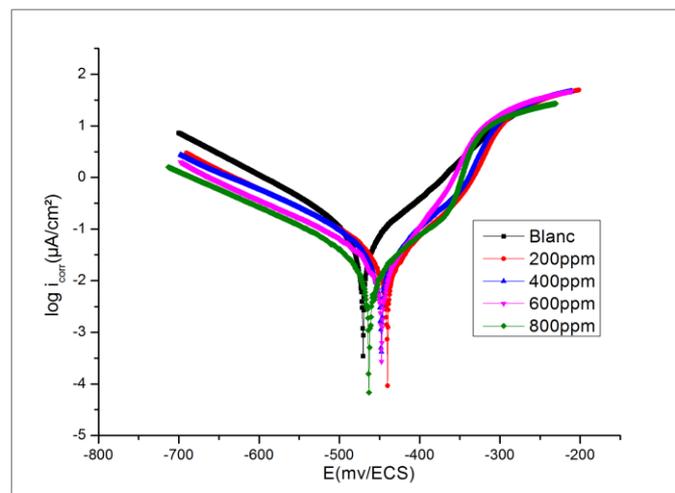
La figure-III.14 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence des extraits (**EDCA**, **EACA** et **EBCA**) dans la solution **1M HCl** à la température **293 K** :



(a) EDCA



(b) EACA



(c) EBCA

Figure-III.14 Courbes de polarisation de l'acier **API 5L-X60** dans la solution à **1M HCl** et à différentes concentrations des extraits

L'analyse de ces courbes montre que :

- ✚ L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition des extraits réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [2].
- ✚ Le potentiel de corrosion varie en fonction de la concentration des extraits, modifiant à la fois la branche anodique et cathodique, ce qui confirme le caractère mixte de ces extraits comme inhibiteurs de corrosion [39-41].

Les paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau–III.7.

Tableau–III.7 : Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDCA, EACA et EBCA) à 293 K

EDCA						
C ($mg L^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($mA cm^{-2}$)	β_a ($mV dec^{-1}$)	β_c ($mV dec^{-1}$)	θ	EI (%)
Blanc	-470.6	0.0993	73.3	-122.8	-	-
200	-458.7	0.0374	60.4	162.1	0.6233	62.33
400	-478	0.0349	56.1	-169.2	0.6485	64.85
600	-434.7	0.0241	45.2	-149.6	0.7573	75.73

EACA						
C ($mg L^{-1}$)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} ($mA cm^{-2}$)	β_a ($mV dec^{-1}$)	β_c ($mV dec^{-1}$)	θ	EI (%)
Blanc	-470.6	0.0993	72	-119.4	-	-
200	-465.3	0.0591	61	-138.5	0.4048	40.48
400	-472.6	0.0511	57.2	-168.1	0.4854	48.54
600	-465	0.0358	66.3	-149.6	0.6395	63.95
700	-490.8	0,0330	91	-150.3	0.6677	66.77
800	-489.3	0,0253	54.9	-130.5	0.7452	74.52
900	-485.1	0.0214	46.8	-144.5	0.7845	78.45
1000	-523.8	0.0125	94.9	-130.2	0.8741	87.41

EBCA						
C (mg L ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
Blanc	-470.6	0.0993	73.3	-122.8	-	-
200	-440.4	0.0360	58.6	-131.7	0.6374	63.74
400	-447.6	0.0335	57.7	-131.2	0.6626	66.26
600	-447.3	0.0272	48.9	-137.3	0.7261	72.61
800	-462	0.0247	56.7	-135.9	0.7512	75.12

A partir des résultats cités dans le tableau précédent, on remarque que :

- Le taux de recouvrement croît avec la concentration des extraits (**EDCA**, **EACA** et **EBCA**), cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail (**API 5L-X60**) se trouve réduite et un film est adsorbé à la surface de l'acier [42].
- L'examen des courbes de polarisation $i = f(E)$ de la figure-III.14 montre l'évolution de la densité du courant de corrosion en fonction du potentiel d'acier **API 5L-X60** dans la solution **1M HCl** à différentes concentrations. D'après les résultats présentés dans le tableau-III.7, on constate la diminution de la densité du courant et par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum de 75.73 % à 600 mg L⁻¹ de **EDCA** et de 87.41 % à 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** et de 75.12 % à 800 de l'**EBCA**
- La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de ces extraits [43].
- Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière pour les trois extraits (**EDCA**, **EACA** et **EBCA**), cela indique du mode d'action mixte de ces extraits sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [44].
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonnes concordances avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

Les informations extraites de cette méthode sont insuffisantes pour avoir une idée sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Pour pallier à cet inconvénient, on faisant appel aux techniques spectroscopiques d'impédance électrochimique.

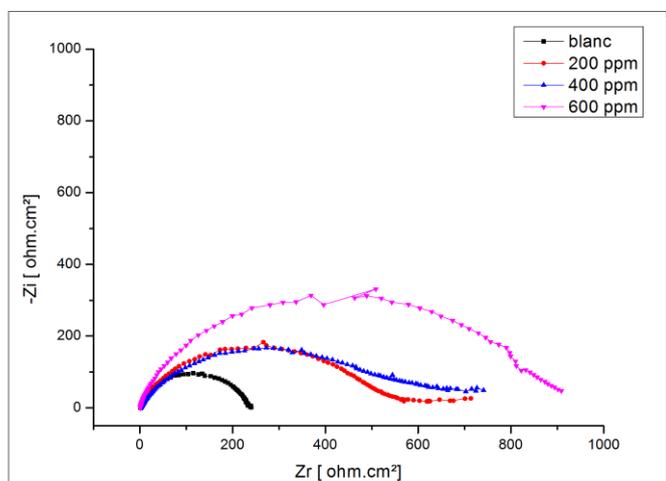
III.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique et circuit électrique équivalent :

III.3.2.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) :

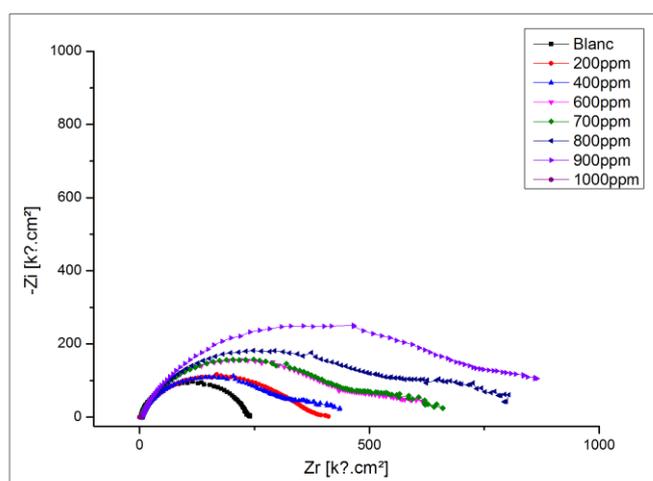
Les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans le processus global de corrosion et / ou de protection [45, 46].

De nombreux travaux [47-49] ont prouvé que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion (E_{corr}), nous accédons à la résistance de polarisation (R_p) et à la capacité de double couche (C_{dc}) et on calcule à partir de ces paramètres, le taux d'inhibition et l'efficacité inhibitrice de chaque extrait.

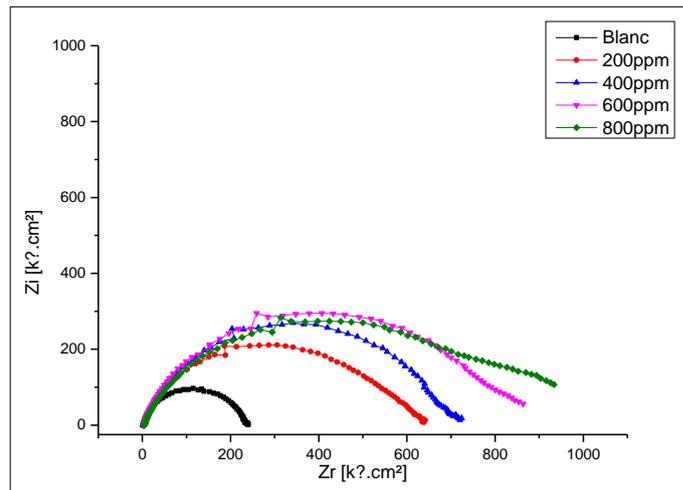
La figure-III.15 présente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist à différentes concentrations effectuées après 60 mn d'immersion à 293 K et dans la gamme de fréquence : 100 mHz à 10 KHz.



(a) EDCA



(b) EACA



(c)EBCA

Figure-III.15 Impédance électrochimique de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (Représentation dans le plan de Nyquist)

Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, preuve de la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, qui due à l'hétérogénéité de la surface métallique. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption des extraits et de la formation des couches poreuses [14, 50-52].

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E. en l'absence et en présence des extraits sont présentées dans le tableau-III.8. On note que les valeurs de la capacité de double couche (C_{dc}) ont été calculées à partir des valeurs de Q et n déterminés graphiquement [53], en utilisant la formule de Brug [54] :

$$C_{dc} = R_p \frac{1-n}{n} Q^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.11})$$

Q : Pseudo-capacité

n : Exposant, $0 < n \leq 1$, autrement dit coefficient d'aplatissement

Tableau–III.8 Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier **API 5L-X60** dans la solution à **1M HCl** et à différentes concentrations des extraits (**EDCA**, **EACA** et **EBCA**) à 293 K

EDCA						
C (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁵Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	232.2	21	0.89	142.5	-	-
200	523.6	18	0.74	78.91	0.5565	55.65
400	610.9	16	0.63	56.28	0.6199	61.99
600	889.9	9	0.79	47.87	0.7390	73.90

EACA						
C (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁵Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	232.2	21	0.89	142.5	-	-
200	366.7	19	0.82	108	0.3668	36.68
400	419.9	17	0.78	87	0.4470	44.70
600	582.7	12	0.80	61.17	0.6015	60.15
700	642.8	10	0.79	46.8	0.6387	63.87
800	830	8	0.78	38.97	0.7202	72.02
900	974.5	7	0.79	38.46	0.7617	76.17
1000	1529	5	0.75	23.27	0.8481	84.81

EBCA						
C (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁵Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	232.2	21	0.89	142.5	-	-
200	592.9	20.53	0.81	118.5	0.6083	60.83
400	708.4	18	0.79	108.3	0.6772	67.72
600	886.5	17	0.76	95.06	0.7380	73.80
800	901.2	16	0.70	75.25	0.7423	74.23

Aux termes des résultats des essais d'impédance électrochimique de l'acier *API 5L-X60* dans la solution à **1M HCl** et à différentes concentrations, les remarques suivantes peuvent être annoncées :

- L'addition des extraits (**EDCA**, **EACA** et **EBCA**) à la solution, comme inhibiteurs de corrosion conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dc} , qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de ces extraits. Ce résultat suggère la formation de film protecteur qui issue par l'addition de l'extrait [55-57]. En effet, plus ce dernier est adsorbé sur la surface de l'acier, plus l'épaisseur du dépôt augmente et par conséquent la diminution de la capacité de double couche, qui est inversement proportionnelle avec l'épaisseur du dépôt selon le modèle de Helmholtz [29, 58, 59] :

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{e} \quad \text{(III.12)}$$

ε : Permittivité du milieu

ε_0 : Permittivité du vide

S : Surface de l'électrode de travail

e : Epaisseur du film protecteur

- La résistance de polarisation qui est inversement proportionnelle à la densité du courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits (Tableau–III.8) suivant l'équation de **Stern-Geary** suivante [60]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{i_{corr}} \quad \text{(III.13)}$$

- Ces résultats justifient la diminution de la densité de courant de corrosion observée sur les courbes de polarisation. Ces observation sont certificat de la formation d'un film de protection à la surface de l'acier [21, 61].

III.3.2.3.2 Circuit électrique équivalent (CEE) :

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab.V10.02, Nous avons opté pour le circuit équivalent par la figure-III.16 où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale (figure-III.17), ce circuit est constitué d'une résistance de la solution (R_s), résistance de transfert de charge (R_{tc}) et un élément à Phase Constant (CPE). Ce circuit s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques.

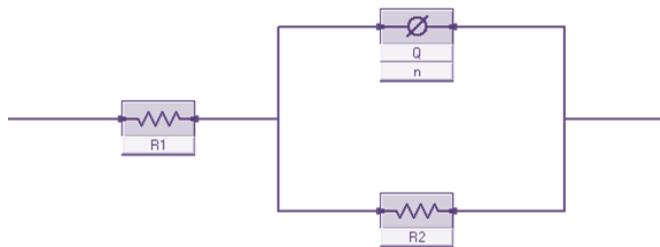
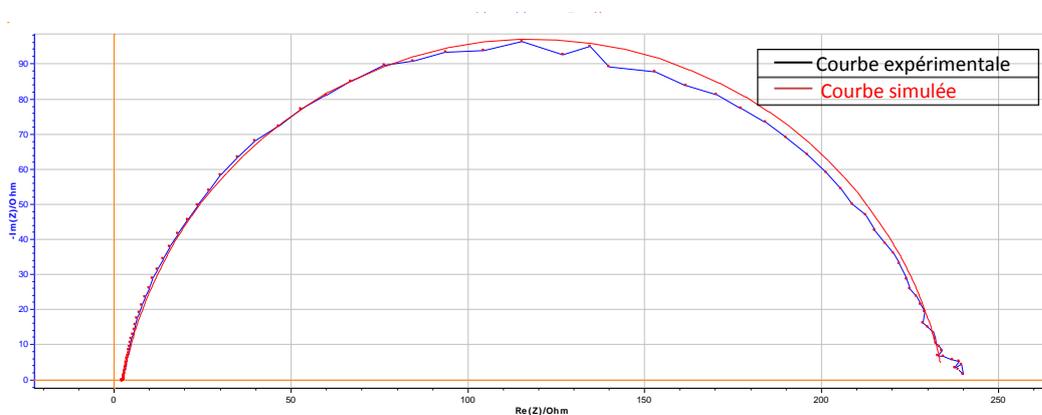
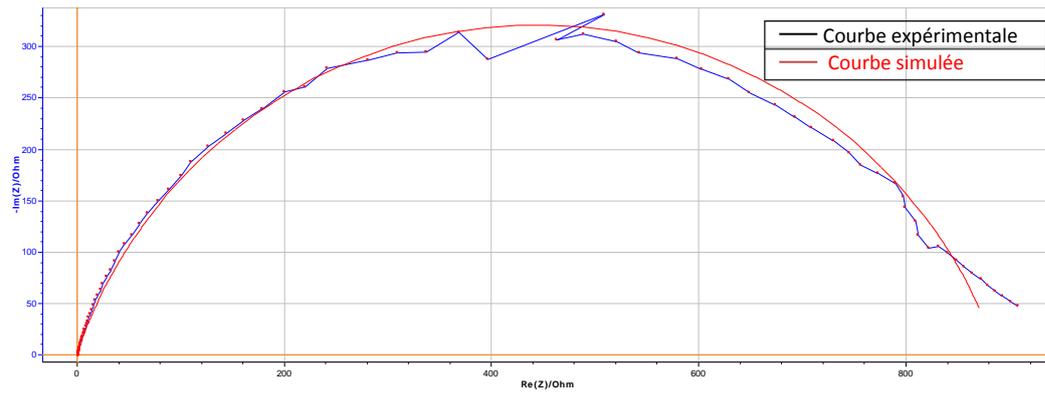


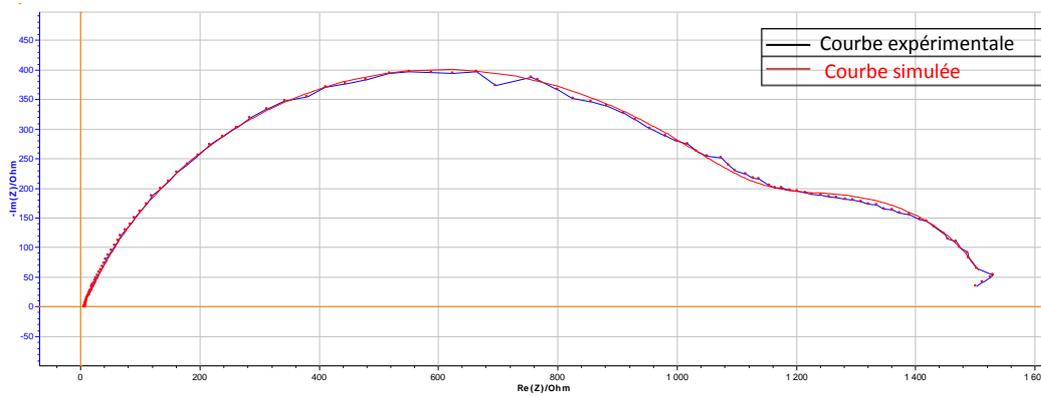
Figure-III.16 CEE de l'acier API 5L-X60 dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits



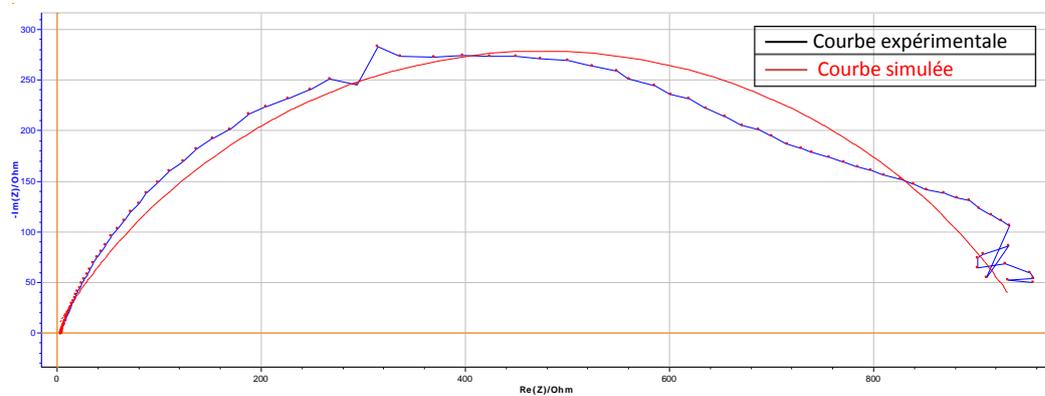
(a) sans l'ajout de l'extrait



(b) Avec l'ajout 600 mg.l⁻¹ de l'EDCA



(c) Avec l'ajout 1000 mg.l⁻¹ de l'EACA



(d) Avec l'ajout 800 mg.l⁻¹ de l'EBCA

Figure-III.17 Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1N HCl

III.3.3 Caractérisation de surface de l'acier :

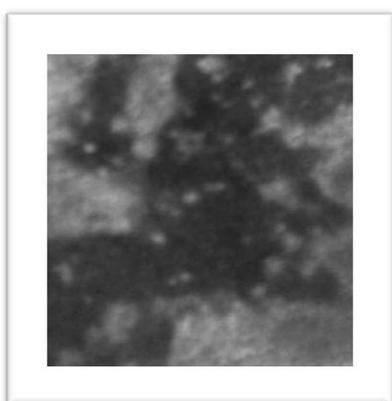
Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier *API 5L-X60*, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par un microscope **Stereozoom SMZ** sur des images prises avant et après immersion dans la solution. Cette étude est effectuée en utilisant un microscope **Stereozoom SMZ** avec camera intégrée, connexion directe USB pour pc et camera **MOTIC** (avec un grossissement 1.5X). Les observations sont faites sur la surface de l'acier avant immersion et après 2 h d'immersion à 293 K dans **HCl 1M** seul, avec 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA**, 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** et 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA** (Figure-III.18).



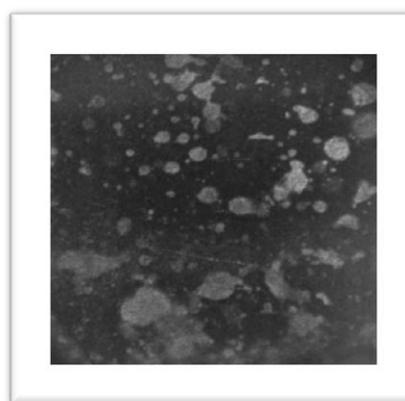
Avant immersion



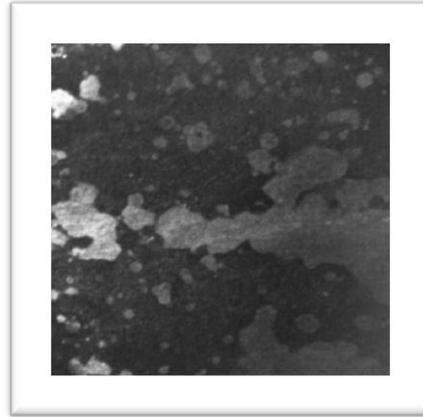
Après immersion dans 1M HCL



Après immersion dans 1M HCL+600mg L⁻¹ EDCA



Après immersion dans 1M HCL1000mg L⁻¹ EACA



Après immersion dans 1M HCL+800mg L⁻¹ EBCA

Figure III.18 Photos de SMZ de la surface de l'acier *API 5L-X60*. à 293 K

Après immersion, la surface d'acier est attaquée et donc l'acier a subi une corrosion en absence des extraits. Par contre, en présence de ces derniers, nous constatons sur les trois images de la surface de l'acier *API 5L-X60*. immergé pendant 2 h en milieu **HCl 1M** à 293 K en présence de 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA**, 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** et de 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA** que la surface est recouverte d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier contre la corrosion. Il est clair aussi que la surface de l'acier en présence de 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** est moins dégradée par rapport la surface de l'acier en présence de 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA** et 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA**. Ce qui confirme que ces produits ne présentent pas le même pouvoir protecteur.

III.3.4 Conclusion partielle :

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

- Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent que les trois extraits s'adsorbent bien à la surface de l'acier *API 5L-X60* et que cette adsorption est de type physique (physisorption).
- Les résultats électrochimiques montrent que :
 - ✓ Les paramètres cinétiques cathodique et anodique obtenus sont modifiés en ajoutant les extraits de la plante *Cedrus atlantica* à la solution.
 - ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les trois extraits agissent comme des inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique).
 - ✓ Le comportement de l'acier *API 5L-X60* dans la solution à **1M HCl** est influencé par l'ajout des extraits, car la densité de courant de corrosion

diminue en fonction de la concentration de ces extraits et la résistance de polarisation qui caractérise la résistance à la corrosion augmente.

- La température influe négativement sur le taux de recouvrement de l'acier *API 5L-X60*, par la destruction du film protecteur.
- L'observation de la surface de l'acier par le **SMZ** a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable à 293 K, limitant ainsi la corrosion.
- Il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois techniques étudiées (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique).

III.4 Etude comparative

Après l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique de la plante *Cedrus atlantica*, testés séparément pour inhiber la corrosion de l'acier sujet de notre étude, nous avons bien remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de ces extraits et aboutie à des valeurs maximales pour des concentrations différentes de chaque extrait. Néanmoins, l'extrait de l'acétate d'éthyle a un pouvoir protecteur plus marqué que l'**EDCA** et l'**EBCA**.

Références bibliographiques

- [1] A. Y. El-Etre, "Inhibition of C steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of *zallouh root*", *Corros. Sci.*, vol. 108, pp. 278-282, 2008.
- [2] C. Gabrielli, "Traité analyse et caractérisation", *Techniques d'ingénieur, CNRS - Université pierre Marie Curie, Paris*, vol. PE2210, pp. 1-21, 2002.
- [3] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi *et al.*, "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions", *Corros. Sci.*, vol. 79, pp. 50-58, 2014.
- [4] M. P. Desimone, G. Gordillo, and S. N. Simison, "The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution", *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 4033-4043, 2011.
- [5] C. B. P. Kumar, and K. N. Mohana, "Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 1031-1042, 2014.
- [6] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh *et al.*, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii leaves*", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, pp. 141-122, 2010.
- [7] C. Kamal, and M. G. Sethuraman, "*Spirulina platensis* – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel", *Arabian J. Chem.*, vol. 5, pp. 155-161, 2012.
- [8] A. Y. El-Etre, "Inhibition of aluminium corrosion using *Opuntia* extract," *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 2485-2495, 2003.
- [9] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon *et al.*, "Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques", *Arab. J. Chem.*, Article in press, doi:10.1016/j.arabjc.2011.03.008.
- [10] S. Martinez, and I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption process in the low carbon steel/*mimosa tannin*/sulfuric acid system", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 199, pp. 83-89, 2002.
- [11] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon, A. P. Udoh., *Arabian journal of chemistry*(2011).
- [12] J. Marsh, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley Eastern, New Delhi, (1988).
- [13] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson et B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, 146,1751 (1999)

- [14] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract," *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.
- [15] A. K. Singh, S. Mohapatra, and B. Pani, "Corrosion inhibition effect of *Aloe Vera* gel : Gravimetric and elec trochemical study", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33 pp. 288-297, 2016.
- [16] L. Li, X. Zhang, J. Lei *et al.*, "Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel", *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 82-90, 2012.
- [17] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physic", *89th Edition*, 2009.
- [18] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari *et al.*, "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, Glucose and Tannic acid)", *Corros. Sci.*, vol. 51, pp. 1935-1949, 2009.
- [19] I. Ahmad, R. Prasad, and M. AQuraishi, "Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatinderivatives on corrosion of mild steel in acidic media", *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 1472-1481, 2010.
- [20] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante *et al.*, "Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckil* plant", *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 687-695, 2011.
- [21] O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti *et al.*, " 2.5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl", *Portugaliae Electrochim. Acta.*, vol. 26, pp. 283-289, 2008.
- [22] C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle *et al.*, "Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors", *Corros. Sci.* , vol. 67, pp. 281-291, 2013.
- [23] A. K. Singh, and M. A. Quraishi, "Study of some bidentate schiff bases of isatin as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7 no. 4, pp. 3222-3241, 2012.
- [24] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan *et al.*, "5-Amino- and 5-chloro-indole as mild steel corrosion inhibitors in 1 N sulphuric acid", *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 13, pp. 1971-1980, 1996.
- [25] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract," *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.
- [26] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, "Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion", *Arab. J. Chem.*, 2013.
- [27] J. U. Keller, and R. Staudt, "GAS ADSORPTION EQUILIBRIA, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms", Springer, ed., Springer Science + Business Media, Inc. Boston, 2005.

- [28] A. Hamdy, and N. S. El-Gendy, “Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium”, *Egypt. J. Pet.*, no. 22, pp. 17-25, 2013.
- [29] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani *et al.*, “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 621-633, 2012.
- [30] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon *et al.*, “Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques”, *Arabian J. Chem.*, 2011.
- [31] A. Singh, V. K. Singh, and M. A. Quraishi, “Aqueous extract of *Kalmegh* (*A. paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution”, *Int. J. Corros.*, Article in press, doi/10.1155/2010/275983.
- [32] O. Rodovici, “In : Proceedings of the 2nd European Symposium of corrosion Inhibitors”, *Ann. Univ. Ferrara (Italie)*, vol. 178, 1965.
- [33] P. Bommersbach, “Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et des conditions hydrodynamiques”, *Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2005.
- [34] L. N. Putilova, S. A. Balezin, and V. P. Barranik, “Metallic Corrosion Inhibitors”, *New-York : Pergamon Press*, vol. 196, 1960.
- [35] S. S. d. A. A. Pereira, M. M. Pêgas, T. L. Fernández *et al.*, “Inhibitory action of aqueous *garlic peel* extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution”, *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 360-366, 2012.
- [36] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait *et al.*, “Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N 80 steel in hydrochloric acid”, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 122-138, 2016.
- [37] M. A. Deyab, and S. S. A. El-Rehim, “Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil”, *J Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2013.
- [38] G. Hodaifa, J. M. Ochando-Pulido, S. B. D. Alami *et al.*, “Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones”, *Ind. Crop. Prod.*, vol. 49 pp. 526- 534, 2013.
- [39] M. H. Hussin, and M. J. Kassim, “The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Encaria gambir* extract on mild”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 461–468, 2011.
- [40] J. C. d. Rocha, J. A. d. C. P. Gomes, and E. D’Elia, “Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts”, *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 2341-2348, 2010.
- [41] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P. Millet *et al.*, “Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor”, *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 389-395, 2013.

- [42] A. K. Vijh, and B. E. Conway, "Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 67-6, pp. 623-664, 1967.
- [43] A. Yurt, S. Ulutas, and H. Dal, "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253-2, pp. 919-925, 2006.
- [44] K.P.V. Kumar, M. S. N. Pillai, and G. R. Thusnavis, "Seed Extract of *P sidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid medium," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27(12), pp. 1143-1149, 2011.
- [45] R. D. Armstrong, R. E. Firman, and H. R. Thirk, "The a.c. impedance of complex electrochemical reactions," *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 244, 1973.
- [46] R. D. Armstrong, M. F. Bell, and A. A. Metcalfe, "The Anodic Dissolution of Molybdenum in Alkaline Solutions. Electrochemical Measurements," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 84, pp. 61, 1977.
- [47] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin *et al.*, "Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives," *Ind. Engng. Chem. Res.*, vol. 39-10, pp. 3732, 2000.
- [48] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel *et al.*, "The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 789-803, 1999.
- [49] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel *et al.*, "The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 42, pp. 703-719, 2000.
- [50] D. Shuduan, and X. Li, "Inhibition by *Ginkgo* leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions," *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 407-415, 2012.
- [51] E. A. Noor, "The impact of some factors on the inhibitory action of *Radish seeds* aqueous extract for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution," *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 131, pp. 160-169, 2011.
- [52] W. J. LORENZ, and F. MANSFELD, "Dynamic system analysis in corrosion testing," *Dechema monographs*, vol. 101, pp. 185-208, 1986.
- [53] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. B129-B136, 2006.
- [54] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu *et al.*, "Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies," *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 271-282, 2013.
- [55] R. Lopes-Sesenes, J. G. Gonzalez-Rodriguez, G. F. Dominguez-Patiño *et al.*, "Corrosion inhibition of carbon steel by extract of *Buddleia perfoliata*," *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 2(2), pp. 77-90, 2012.

- [56] A. Bouyanzer, B. Hammouti, and L. Majidi, "Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl," *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 2840-2843, 2006.
- [57] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong *et al.*, "In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl^- and source SO_4^{2-} ," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 18, pp. 1981-1989, 2011.
- [58] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, "EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution," *Electrochem. Commun.*, vol. 26, pp. 10 -12, 2013.
- [59] M. Stern, and A. L. Geary, "Electrochemical polarisation.1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, pp. 56, 1957.
- [60] G. J. Brug, A. L. G. v. d. Eeden, M. Sluyters-Rehbach *et al.*, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1-2, 25, pp. 275-295, 1984.
- [61] M. Benahmed, M. Lafhal, N. DJEDDI *et al.*, "Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (*Plumbaginaceae*)", *Advances in Environmental Biology*, vol. 6, pp. 4052-4056, 2012.

Conclusion Générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux axes Principaux

Le premier est l'extraction des flavonoïdes de la plante *Cedrus atlantica* et l'utiliser comme inhibiteur de corrosion de l'acier *API 5L-X60* dans le milieu acide **HCl 1M**.

Le seconde est consacré à l'étude du comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le pouvoir inhibiteur des trois extraits par différentes techniques, la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'analyse de surface. On a pu démontrer que les extraits possèdent de bonnes propriétés inhibitrices.

A l'issue de cette étude, les extraits de la plante ont pu être évalués et les différents résultats obtenus ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- Les propriétés inhibitrices de différentes associations des trois extraits ont été étudiées. Ceci a été réalisé dans le but d'obtenir une formulation inhibitrice de corrosion qui assure d'avantage une bonne efficacité inhibitrice. En effet, un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA** et 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA**.
- L'extrait de l'acétate d'éthyle s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de Freundlich qui favorise l'adsorption ultérieure d'autres molécules (polycouche pouvant se produire), tandis que les deux extraits dichlorométhane et butanolique, s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir qui est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire.
- L'extrait de l'acétate d'éthyle participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film protecteur plus adhérent et plus efficace que celles les deux extraits dichlorométhane et butanolique .
- Les extraits comme étant des inhibiteurs de corrosion ayant un caractère mixte, ils se comportent à la fois anodiques et cathodiques.
- L'action de ces extraits sur la surface de l'acier est basée sur un mécanisme d'adsorption à la surface du métal par formation d'un film protecteur bloquant ainsi les sites actifs, qui a pour conséquence, la diminution des densités de courants de corrosion et l'augmentation de la résistance de polarisation. .
- Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent augmentation de la résistance de transfert de charge (qui est

inversement proportionnelle au courant de corrosion) lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Preuve de la formation d'une couche protectrice

- Les propriétés inhibitrices de différentes associations des trois extraits ont été étudiées. Ceci a été réalisé dans le but d'obtenir une formulation inhibitrice de corrosion qui assure d'avantage une bonne efficacité inhibitrice. En effet, un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 600 mg L⁻¹ de l'**EDCA** et 1000 mg L⁻¹ de l'**EACA** 800 mg L⁻¹ de l'**EBCA**.
- Une bonne concordance entre les résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales.

On peut toutefois conclure en affirmant que les extraits de la plante *Cedrus atlantica* testés pour inhiber l'acier au carbone dans le milieu acide, possèdent de bonnes propriétés inhibitrices et peuvent être utilisés comme des inhibiteurs de corrosion.