



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique
Université Larbi Tébessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences De La Matière

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de MASTER

Domaine : Sciences De La Matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des Produits Naturels

Thème :

**L'extrait de plante *Cotyledon umbilicus-veneris*
L.Crassulaceaea comme inhibiteur de corrosion
écologique**

Présentés Par :
Malaoui Fatma

Devant le jury :

<i>Mansouri Lakhdar</i>	<i>Prof</i>	<i>Université de Tébessa</i>	<i>Président</i>
<i>Soudani Kaouthar</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Tébessa</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Touahria Souraya</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Tébessa</i>	<i>Examineur</i>

Année Universitaire : 2019/2020



Année Universitaire: 2019/2020
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique
Université Larbi Tébessi – Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences De La Matière

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de MASTER

Domaine : Sciences De La Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie des Produits Naturels

Thème :

**L'extrait de plante *Cotyledon umbilicus-veneris*
L.Crassulaceaea comme inhibiteur de corrosion
écologique**

Présentés Par :

Malaoui Fatma

Devant le jury :

<i>Mansouri Lakhdar</i>	<i>Prof</i>	<i>Université de Tébessa</i>	<i>Président</i>
<i>Soudani Kaouthar</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Tébessa</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Touahria Souraya</i>	<i>MAA</i>	<i>Université de Tébessa</i>	<i>Examinateur</i>

Année Universitaire : 2019/2020



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Produits Naturels

Année universitaire 2019/2020



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidat(es) :

Nom et prénom du candidat : Malaoui Fatma

Intitulé du Sujet : L'extract de plante *Cotyledon umbilicatus* -
Vernonia L. Crasou laèche Commune
de l'habiteur de Commune Ecologie

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Mansouri Lakhdar

Grade : M.C.B.

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

Les références
Les résumés
Resumé en Anglais et français

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Je donne avis favorable.

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le 01/03/2021

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Mansouri Lakhdar
Au



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa –Tébessa
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: Malaoui Fatma &

N° de carte d'étudiant: (1) 20153Lp25668 (2)

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: Chimie de produit Naturel

Intitulé du mémoire: L'extrait de plante *Cotyledon umbilicus* -
Veneris L. Crassulaceae comme inhibiteurs
de corrosion écologique.

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

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

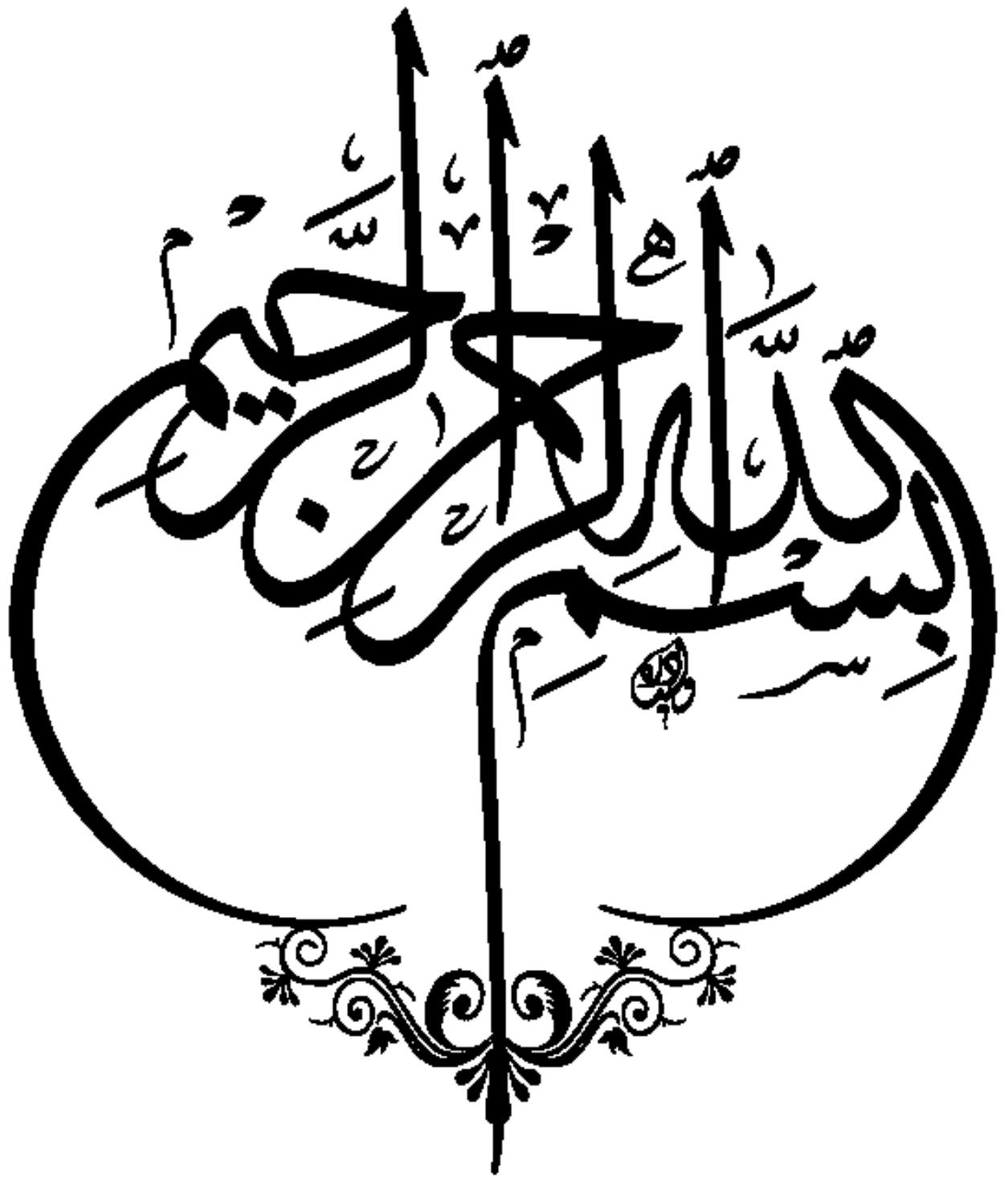


Fait à Tébessa, le: 04 10 2020

Signature des étudiants (es):

(1): [Signature]

(2):



Dédicace

Je dédie ce modeste travail accompagné d'un profonds d'amour deux personnes les plus chers au monde mes très chers parents source de ma vie pour l'effort qu'ils ont suscité en moi, que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mon frère Saleh et mes sœurs Laila, Hafida et Bassma source de joie et de bonheur et bien sûr a tous les personnes de ma grande famille source d'espoir et de motivation je demande au dieu de les protéger.

A tous mes amis spécialement (Zakaria et Adel) tous les jours ne sont pas oubliable avec vous

Sans oublier mes amies de a promotion master 2019/ 2020 option chimie de produit naturelle applique SM

Université de Jébessa

A tous les personnes qui me connait de près ou de loin

Je vous dis merci

Remerciement

Avant toute chose, la Croyance en Dieu m'a donné la foi de terminé ce travail malgré tous les difficultés

الحمد والشكر يا الله

Ce travail a été effectué au laboratoire de pédagogie du département de science de la matière de l'université de Tébessa.

Je tiens à remercier vivement ma directrice de ce mémoire Madame Soudani Kaouthar maitre-assistant à l'université de Tébessa, pour l'honneur en acceptant l'encadrement et la confiance qu'elle m'a fait.

Je remercie également à monsieur Mansouri Lakhdar maitre de conférence, d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à madame Fouahria Souraya maitre-assistant à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie Madame H.karima et Madame B. Wafia, pour leurs aides précieuses.

Je remercie très sincèrement Monsieur BANAHMED Merzoug, le professeur à l'université de Tébessa pour son aide et ses conseils ainsi que sa gentillesse.

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

Enfin, je tiens remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci.

- **Résumé**

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) par l'utilisation des extraits de *Cotyledon umbilicus-veneris* L. *Crassulaceae* est étudiée par la perte en poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, il s'est trouvé que l'inhibition augmente avec l'augmentation la concentration de l'extrait EAECuVLC jusqu'à 700ppm. L'effet de la température sur le comportement de la corrosion en présence et en absence de l'extrait a été étudié dans une plage de température allant de [20 -50 °C]. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que l'extrait est un inhibiteur mixte. L'adsorption de cet extrait sur API 5L Gr-B est trouvée spontanée et suit l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques de dissolution de l'acier et d'adsorption de l'extrait sont calculés à partir des expériences gravimétriques et l'interprétation des résultats sont faite.

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

ملخص

يهدف هذا العمل إلى اختبار مستخلصات البيوتانول، ثاني كلور الميثان و اسيتات الايثيل لنبته من العائلة الخيمية *Cotyledon umbilicus-veneris L.Crassulaceaea* كمثبط لتآكل الصلب الكربوني API 5L Gr-B، في محلول حمضي (1M) HCl عن طريق استخدام فقدان الوزن ، تقنية الاستقطاب والتقنية المطيافية للممانعة الكهروكيميائية (EIS). زيادة فعالية التثبيط بزيادة تركيز المستخلص حتى الوصول 700ppm . كما قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة بدلالة التركيز التي تتراوح بين 20-50 درجة مئوية، كما تبين منحنيات الاستقطاب أن المستخلصات لها سلوك مثبط من النوع المختلط. نتائج هذه الدراسة أثبتت أن الامتزاز المثبط على سطح المعدن يتبع نموذج لونغمير تلقائيا. القيم الحرارية من الذوبان و الامتزاز محسوبة عن طريق تجارب فقدان الوزن.

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

Abstract

The inhibition of corrosion of carbon steel in a hydrochloric acid solution by the extracts of *Cotyledon umbilicus-veneris* L. *Crassulaceaea* has been studied using weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedances spectroscopy. It was found to increase with increasing concentration of EAECuvLC extract to 700 ppm. The effect of temperature on the corrosion behavior of API 5L Gr-B steel in HCl (1M) with and without addition of plant extract was studied in the temperature range 20-50 °C. The potentiodynamic polarization curves show that the inhibitor is a mixed extract. The adsorption of this plant extract on the API 5L Gr-B found spontaneous and obeys the Langmuir adsorption isotherm. The thermodynamic functions of dissolution and adsorption processes were calculated from weight loss measurement and the interpretation of the results are given.

Keywords: Corrosion inhibition, carbon steel, adsorption

Tables des Matières

INTRODUCTION GENERALE	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LA CORROSION DES ACIERS CARBONE	4
I. GENERALITE SUR LA CORROSION	5
I .1.INTRODUCTION	5
I .2.DEFINITION DE LA CORROSION	5
I .3. ORIGINE DE DIFFERENTS TYPES DE CORROSION	6
I .4. REACTION DE CORROSION	6
I .5.TYPE DE CORROSION	7
I .5.1.CORROSION CHIMIQUE OU CORROSION SECHE	7
I .5.2.LA CORROSION BIOCHIMIQUE (BACTERIENNE).....	8
I .5.3.LA CORROSION HUMIDE :	8
I .6. ASPECT MORPHOLOGIQUE DE LA CORROSION	9
I .6.1.CORROSION GENERALISEE (UNIFORME) :	9
I .6.2.CORROSION LOCALISEE (ZONALE) :	9
I .7. LES PRINCIPAUX FACTEURS DE LA CORROSION	13
I .8.EFFET DE DIVERS PARAMETRES SUR LA CORROSION :	13
I .8.1.EFFET DE LA TEMPERATURE.....	13
I .8.2.EFFET DE L'ACIDITE.....	14
I .8.3.LA SALINITE.....	14
CHAPITRE II : L'EMPLOI DES PRODUITS VERTS COMME INHIBITEUR DE CORROSION ..	17
II.1.INTRODUCTION	18
II.2.DEFINITION D'UN INHIBITEUR :	18
II.3.PROPRIETES D'UN INHIBITEUR :	18
II.4.LES CLASSES DES INHIBITEUR :	18
II.5. L'INHIBITEURS DE LA CORROSION PAR LES SUBSTANCES NATURELLES	19
II.6.ADSORPTION DES MOLECULES INHIBITRICE A LA SURFACE METALLIQUE :	21
II.7.DESCRPTION BOTANIQUE :	22
II.7.1.CLASSIFICATION BOTANIQUE :	24
CHAPITRE III : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	27
III.1.INTRODUCTION :	28
III.2.METHODE GRAVIMETRIQUE :	28
III.3.METHODE ELECTROCHIMIQUE :	28
III.3.1.SUIVI DU POTENTIEL EN CIRCUIT OUVERT:	29
III.3.2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (SIE):.....	29
III.3.3.COURBES DE POLARISATION:	30

III.4. MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION:	31
III.4.1. ISOTHERME DE LANGMUIR:	31
III.4.2. ISOTHERME DE FREUNDLICH :	31
III.4.3. ISOTHERME DE TEMKIN:	32
III.4.4. ISOTHERME DE FRUMKIN:	32
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS	35
IV.1. INTRODUCTION :	36
IV.2. PROCEDURES EXPERIMENTALES :	36
IV.2.1. MATERIAU UTILISE :	36
IV.2.3. EXTRACTION DE LA PLANTE	36
IV.3. OPTIMISATION DU TEMPS D'IMMERSION DES ESSAIS DE CORROSION:	39
IV. 4. ETUDE DE L'EFFICACITE INHIBITRICE DE L'E.AE CU-V.LC :	39
IV. 4.1. METHODE GRAVIMETRIQUE (PERTE EN MASSE):	39
CONCLUSION GENERALE	62
CONCLUSION GENERALE	63

Listes des Figures

FIGURE I.1 : SCHEMA DE LA CORROSION LOCALISEE SOUS UN TUBERCULE DE ROUILLE.....	7
FIGURE I-2 : MECANISME DE LA CORROSION ATMOSPHERIQUE : EXEMPLE DE LA CORROSION D'UN COLLECTEUR D'ÉCHAPPEMENT.....	8
FIGURE I-3: EXEMPLE DE BACTERIES RESPONSABLE DE LA CORROSION BACTERIENNE ET CORROSION DENTAIRE.	8
FIGURE I-4 : MORPHOLOGIE DE LA CORROSION.....	9
FIGURE I-5 : A) CORROSION GENERALISEE, B) CORROSION <i>GENERALISEE</i> D'UNE PIECE EN ACIER DANS UN ECHANGEUR.....	9
FIGURE I-6 : CORROSION GALVANIQUE RESULTANTE D'UN ASSEMBLAGE DE DEUX METAUX DIFFERENTS : ROBINET EN CUIVRE ET CONDUITE EN ACIER GALVANISE.....	10
FIGURE I-7 : ASPECT ET MECANISME D'ATTAQUE DE LA CORROSION CAVERNEUSE.....	10
FIGURE I-8 A) CORROSION PAR PIQUES, B) CORROSION PAR PIQUE DANS LES TUYAUX EN ACIER DOUX.	11
FIGURE I-9 : CORROSION AU NIVEAU DES JOINTS DE GRAINS D'UNE STRUCTURE METALLIQUE.	11
FIGURE I-8 : A) CORROSION SELECTIVE, B) UNE COUPE METALLOGRAPHIQUE DE CORROSION SELECTIVE D'UN LAITON.	11
FIGURE I-9 : A) CORROSION PAR EROSION, B) CORROSION PAR EROSION D'UN TUBE EN CUIVRE VEHICULANT DE L'EAU.....	12
FIGURE I-10: LA CORROSION SOUS CONTRAINTE.....	12
FIGURE I-11: CORROSION GALVANIQUE DES CHICANES EN ACIER DE L'ÉCHANGEUR (TUBES EN ALLIAGE DE TITANIUM).....	13
FIGURE –II.1 : FORMATION DES COUCHES BARRIERES EN MILIEU ACIDE.....	19
FIGURE – I.2 : CLASSEMENT DES INHIBITEURS DE CORROSION.....	19
FIGURE II.3: PHOTOGRAPHIE DE LA PLANTE <i>COTYLDON UMBILICUS-VENERIS L.CRASSULACEAEA</i> (FLEURES ET TIGES).	23
FIGURE III.1 : EXEMPLE DU DIAGRAMME CLASSIQUE (COORDONNEES DE NYQUIST).....	30
FIGURE III.2 : COURBES DE POLARISATION EN COORDONNEES SEMI-LOGARITHMIQUE ET DROITES DE TAFEL.	31
FIGURE IV.1: VARIATION DE LA VITESSE DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS DANS UN MILIEU HCL.1M ..	39
FIGURE IV.1 : PROTOCOLE SUIVIE LORS DES ESSAIS GRAVIMETRIQUES.....	42
FIGURE IV.2: EVOLUTION DE LA VITESSE DE CORROSION FONCTION DE LA CONCENTRATION DE L'É.AE DE LA PLANTE CU-V.LC DANS UNE SOLUTION HCL 1M A DIFFERENTE TEMPERATURES.	42
FIGURE IV.3: EVOLUTION DE L'EFFICACITE INHIBITRICE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE L'É.AECU-V.LC DANS UNE SOLUTION HCL 1M A DIFFERENTE TEMPERATURES.....	42
FIGURE.IV.4.L'ISOTHERME D'ADSORPTION FREUNDLICH, LANGMUIR, TEMKIN, FRUMKIN DE L'É.AE DE LA PLANTE CU-VC SUR LA SURFACE DE L'ACIER API 5L GR-B DANS LA SOLUTION HCL 1M A DEFERENTES TEMPERATURES.	44
FIGURE.IV.5. LA VARIATION DE LN KADS FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE (1/T).	46

FIGURE.IV.6. LA VARIATION DE LOGARITHME DE LA VITESSE DE CORROSION EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE POUR LES DIFFERENTES CONCENTRATIONS.	48
FIGURE.IV.7. LA VARIATION DE LN(VCORRT) EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE POUR LES DIFFERENTES CONCENTRATIONS.	49
FIGURE IV.8: PHOTOGRAPHIE DU DISPOSITIF DES MESURES ELECTROCHIMIQUES.....	51
FIGURE IV.9:ELECTRODE DE TRAVAIL	51
FIGURE IV.10: EVOLUTION DU POTENTIEL D'ABANDON EN ABSENCE ET EN PRESENCE DEL'E.AECU-V.LC A 20°C.....	52
FIGURE IV.11:LES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUES DE L'ACIER API 5L GR-B DANS HCL 1M SANS ET AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU L'E.AECU-V.LC A 20°C.....	53
FIGURE IV.12: EVOLUTION DE LA RESISTANCE DE TRANSFERT DE CHARGE DE L'ACIER API 5L GR-B DANS LA SOLUTION HCL (1M) EN AJOUTANT L'E.AECU-V.LC A 20°C.	55
FIGURE IV.13: EVOLUTION DE LA CAPACITE DE DOUBLE COUCHE DE L'ACIER API 5L GR-B DANS LA SOLUTION HCL (1M) EN AJOUTANT L'E.AECU-V.LC A 20°C.	55
FIGURE IV.14:EVOLUTION DE LA DENSITE DE COURANT DE L'ACIER API 5L GR-B DANS LA SOLUTION HCL (1M) EN AJOUTANT L'E.AECU-V.LC A 20°C.	55
FIGUREIV.15: LES COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUES DE L'ACIER API 5L GR-B DANS HCL 1M A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DU L'E.AECU-V.LC A 20°C	56
FIGURE IV.16: EFFICACITE INHIBITRICE OBTENUE PAR LES TROIS TECHNIQUES DANS LA SOLUTION 1M ET A DIFFERENTES CONCENTRATION DE L'E.AECU-V.LC ET A 20°C.....	58

Liste des Tableaux

TABLEAU I.1: LES PRINCIPAUX FACTEURS DE LA CORROSION	13
TABLEAU I.2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES INHIBITEURS A BASE DE PLANTE.....	21
TABLEAU II .1 : PLACE DANS LA SYSTEMATIQUE DE LA PLANTE <i>COTYLDON UMBILICUS-VENERIS</i> <i>L.CRASSULACEAEA</i>	24
TABLEAU. IV. 1. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ACIER API 5L GR-B.....	36
TABLEAU IV.2. L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'E.AECU-V.LC SUR LA VITESSE DE CORROSION ET L'EFFICACITE INHIBITRICE A DIFFERENTE TEMPERATURE.....	41
TABLEAU. IV.3 : COEFFICIENT DE CORRELATION DES DIFFERENTES ISOTHERMES D'ADSORPTION A DIFFERENTES TEMPERATURES.	44
TABLEAU IV.4. CONSTANTE D'ADSORPTION TIREE DE LA CORRELATION LINEAIRE DES ISOTHERMES A DIFFERENTES TEMPERATURE.....	45
TABLEAU. IV. 5. PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DE L'ACIER API 5L GR-B DANS HCL 1M EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'E.AE CU-V.LC.....	47
TABLEAU. IV.6. PARAMETRES D'ACTIVATION DE L'ACIER API 5L GR-B DANS HCL 1M EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'E.AECU-V.LC	50
TABLEAU IV.7. PARAMETRES DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCES ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER API 5LGR-B SANS ET AVEC L'AJOUT DE L'E.AECU-V.LC.	54
TABLEAUXIV.8: PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES, TAUX DE RECOUVREMENT ET L'EFFICACITE INHIBITRICE DE L'ACIER API 5L GR-B DANS HCL 1M SANS ET AVEC L'AJOUT DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE L'E.AECU- V.LC A LA TEMPERATURE 20°C.....	57

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
T	Température	K
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
T	Temps	Heure
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm ² .h
S	Surface de l'acier	cm ²
θ	Taux de recouvrement	-
EI	Efficacité inhibitrice	%
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
Z	Impédance	Ohm .cm ²
E	Potentiel	V
Z_{Re}	Partie réelle de l'impédance	Ohm .cm ²
Z_{Im}	Partie imaginaire de l'impédance	Ohm .cm ²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ohm .cm ²
C_{dc}	Capacité de la double couche	μF/cm ²
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	mA/cm ²
K	Constante d'équilibre de la réaction	L/mg
ΔE	Différence de potentiel	V
α	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
ΔG°_{ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
R	Constante des gaz parfait	J/K.mol

K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	$L.mg^{-1}$
ΔS°_{ads}	L'entropie standard d'adsorption	J/mol.K
ΔH°_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
ΔH°_a	L'enthalpie standard d'activation	KJ/mol
ΔS°_a	L'entropie standard d'activation	J/mol.K
E_a	Energie d'activation	KJ/mol
H	Constante de Planck	Atome/mol
N_a	Nombre d'Avogadro	J/K
β_a	Coefficient de Tafel anodique	mV
β_c	Coefficient de Tafel cathodique	mV
R_p	Résistance de polarisation	Ohm.cm ²

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
[1],[2].....	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
NACE	National Association of Corrosion Engineers
O, N, H, Cl ⁻	Oxygène, azote, Hydrogène, chlorure
Fe	Fer
Réf	Reference
DCM	Dichlorométhane
AcOEt	Acétate d'éthyle
n-BuOH	Butanol
K	Kelvin
Hz	Hertz
1M	Une fois Molaire
ECS	Electrode au Calomel Saturé
Ph	Potentiel d'hydrogène
Ppm	Partie par million
Extrait EAECuvLC	Extrait Acetate d'Ethyle de la plante <i>Cotyledon umbilicus veneris L. Crassulanceaea</i>
OCP	Potentiel a Circuit Ouvert
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
API	American Petroleum Institute
HCl	Acide chlorhydrique

***Introduction
générale***

Introduction générale

La corrosion est un phénomène très connue dans le monde. Elle peut causer des dommages irréversibles pour l'environnement et par suite l'économie de tous les pays tel que l'arrêt de production, perte en pièces corrodées, accidents de travail etc...

En effet, dans la plus part des pays industrialisés, le cout total de la corrosion est estimé entre 2et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le cout total, 20 à 25 % des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Ainsi que L'acier est un ferroalliage utilisé pour construire des structures métalliques et exposé à des environnements pollués. Malgré qu'il a une résistance mécanique élevée et un faible cout dans l'industrie, néanmoins il est soumis à des environnements changeants car il offre une faible résistance à la corrosion [2].

Aussi Les solutions acides qu'elles sont utilisées dans diverses industries. Sont appliquées en décapage ou le nettoyage acide, en stimulant les puits de pétrole, et en éliminant les sédiments locaux (tarte non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...) [3].

Alors Les inhibiteurs organiques sont des produits chimiques (purs ou mélanges de produits différents) à des fins multiples. Car leurs structures possèdent des atomes donneurs d'électrons hétérogènes tels que l'azote, le soufre, l'oxygène et le phosphore..., ont une bonne activité inhibitrice [4-5], Néanmoins l'utilisation de ces inhibiteur chimiques est limitée à cause de leur effet toxique le coute de synthèse élevé et leurs non-biodégradabilités . tous ces inconvénients empêchent l'utilisation de ces produits. Pour alléger ces sanctions, la recherche est orientée vers l'utilisation de produits biodégradables, non toxiques et rentables [6].

C'est pour cela l'axe de recherche de nouveaux types d'inhibiteurs de corrosion à base de substances naturelles qui peuvent retarder ou arrêter la corrosion des aciers. Pour cela une plante de la famille des *Cotyledon umbilicus-veneris L.Crassulaceaea* a fait l'objet de notre étude. Concrètement nous avons choisi les extraits (flavonoïdes) de cette plante pour protéger l'acier au carbone de type API 5L Gr-B, utilisé pour la fabrication des canalisations de transport des hydrocarbures.

Cette étude a été divisée en deux parties : d'une part, étudier le comportement de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide et d'autre part, apporter une contribution à la connaissance des propriétés inhibitrices des extraits de la plante.

Ce mémoire est divisé comme suit:

La première partie: présente des connaissances bibliographique sur la corrosion, les inhibiteurs de corrosion et la plante utilisée. Elle est divisée en trois chapitres: Le premier comprend des généralités sur la corrosion, l'origine de ces différents types, aussi les facteurs influençant sur la corrosion et Aspect morphologique de la corrosion et Effet de divers paramètres sur la corrosion. Le deuxième chapitre expose des définitions des inhibiteurs, leurs classes et particulièrement l'extrait de la plante sujet de notre étude, comme inhibiteur naturel. Les méthodes et techniques expérimentales à utiliser dans le cadre de cette étude à savoir: la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont présentées dans le troisième chapitre.

La Deuxième partie: sera focalisé sur l'aspect pratique du sujet comme suit:

- ✓ Techniques expérimentales et matériaux dont nous y décrivons: la préparation des échantillons, les extraits de la plante, le milieu agressif et les essais de corrosion (mesures gravimétriques).
- ✓ Résultats et discussions: interprétation, commentaires et comparaisons des résultats obtenus.

Enfin, nous clôturons cette étude par une conclusion.

Références bibliographiques

- [1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2] T. H. Rogers, "Marine Corrosion", London: Newnes, (1968) p.307.
- [3] H.Hammani, thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, (2015), université de Farhat ABBAS-SETIF-1.
- [4] H. Zarrok, Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C.Jama, F.Bentiss, Corrosion Science, 64, 243-252, 2012.
- [5] Lubanski Fragoza-Mar, Octavio Olivares-Xometl, Marco A.Dominguez-Aguilar, Eugenio, A. Flores, Paulina Arellanes-Lozada, Federico Jiménez-Cruz, Corrosion Science, 61, 171-184, 2012.
- [6] M.Faustin, Thèse de Docotorat en Chimie, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

Chapitre I :

La corrosion des aciers carbone

I. Généralité sur la corrosion

I.1 Introduction

La corrosion reste toujours l'élément responsable dans de nombreux travaux. Bien que des progrès technologiques significatifs réalisent dans la compréhension du phénomène, le problème de corrosion toujours persiste. Malgré l'évolution des alliages résistants à la corrosion au cours des dernières décennies, l'acier au carbone constitue toujours un montant estimé à 99% des matériaux utilisés dans l'industrie [1]. C'est généralement l'option la plus rentable, étant un facteur de 3 à 5 fois moins cher que les aciers inoxydables. Les difficultés de la corrosion et leurs résultats sont fortement attachés au choix donc des matières. Les matières du catalyseur sont sélectionnés non seulement par leur résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques mais aussi par leur propriétés de coût et de composition [2].

C'est dans ce contexte, on divise en trois sections, dans lesquelles nous parlerons :

- Généralités sur les aciers,
- La corrosion des aciers au carbone,
- Protection contre la corrosion.

I.2. Définition de la corrosion

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

- **Définition 1 :**

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[3].

- **Définition 2 :**

Selon **NACE**, la référence mondiale en matière de corrosion, NACE (**National Association of Corrosion Engineers**), définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière)[4].

I.3. Origine de différents types de corrosion

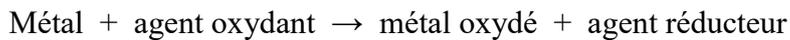
La corrosion d'un matériau correspond à sa dégradation. Les différents paramètres qui due à la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).
- Sollicitation mécanique (contraintes, frottement,) [5].

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

I.4. Réaction de corrosion

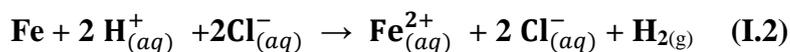
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



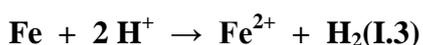
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction :



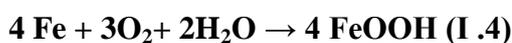
En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc écrire :



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



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



Aussi en milieu acide, L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet exceptionnel. L'équation (I.4) fait également apparaître l'eau car, en absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à la température élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius).pour cette raison , on distingue la corrosion humide ,ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche,ou corrosion à haute température[6].

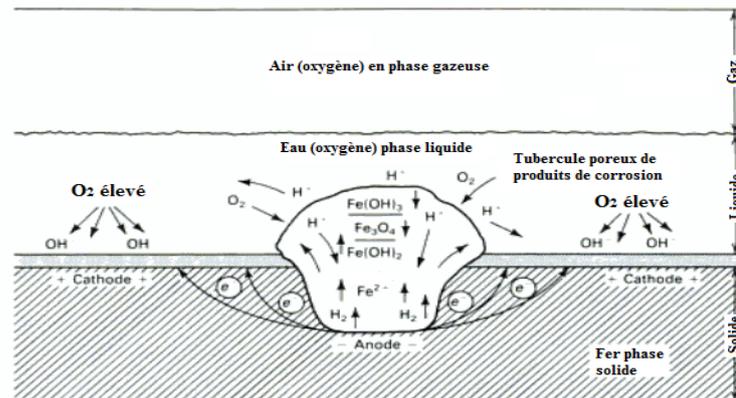


Figure I.1 : Schéma de la corrosion localisée sous un tubercule de rouille.

I .5.Type de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion

I .5.1.Corrosion chimique ou corrosion sèche

Elle consiste souvent en la transformation des métaux oxydes en formant des couches superficielles par les agents atmosphérique (oxygène, humidité carbonique) ou les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.



Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

I .5.2.La corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [7].

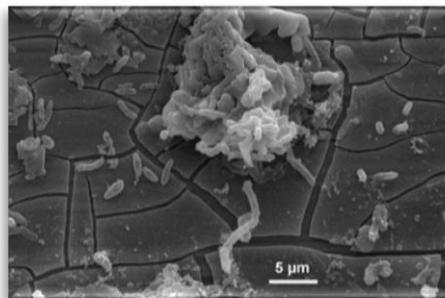


Figure I-3: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

I .5.3.La corrosion humide :

Appelée aussi (corrosion électrochimique) : est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte .Cette forme est caractériser par l'apparition de courant «électrique c'est-à-dire il y a donc formation d'une pile et passage d'un courant de l'anode (réaction d'oxydation) vers la cathode (réaction de réduction) dans le réactif [8] .

I.6. Aspect morphologique de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée (Fig I.4).

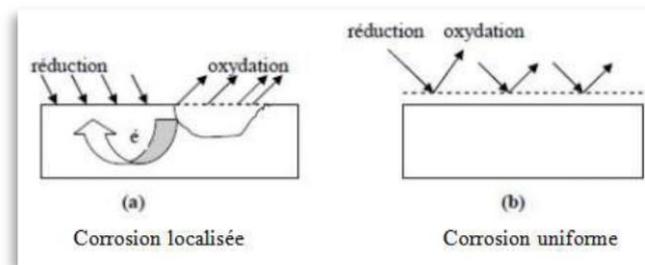


Figure I-4 : Morphologie de la corrosion.

I.6.1. Corrosion généralisée (uniforme) :

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface [9]. La corrosion est dite généralisée lorsqu'elle progresse à une vitesse quasi-identique sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu agressif. La perte de matière est à peu près uniformément répartie ; toute la surface du métal est alors active pour la dissolution. Elle peut se produire sur des surfaces « nues » ou sur des surfaces protégées par une couche superficielle, formées par oxydation du métal [10]

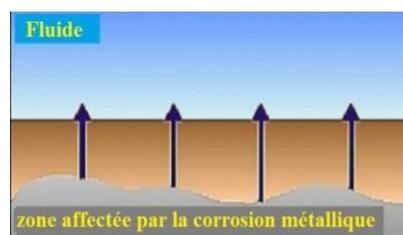


Figure I-5 : Corrosion généralisée.

I.6.2. Corrosion localisée (zonale) :

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage entre des zones hétérogènes soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. La Corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures (inter-granulaire), par crevasse, etc [11].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, Les Chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion sous plusieurs types :



Figure I-6 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

➤ **Corrosion caverneuse (par crevasse) :**

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



Figure I-7 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

➤ **Corrosion par piqûres :**

La corrosion par pique est caractérisée par une attaque très localisée en certains de la surface et provoque des piqûres. . Cette forme de corrosion est produite par certains anions notamment les halogénures (chlorures...) sur les métaux protégés par un film d'oxyde. la corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux et les alliages [13].



Figure I-8 Corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux.

➤ **Corrosion intergranulaire :**

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire se développent dans le cas d'aciers inoxydables [14].

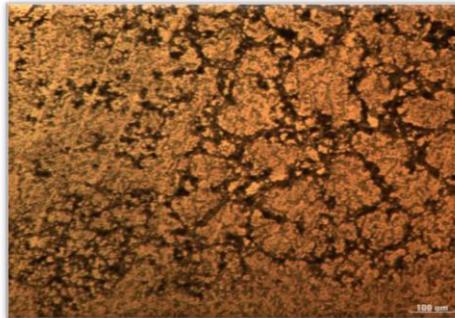


Figure I-9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

➤ **Corrosion sélective :**

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

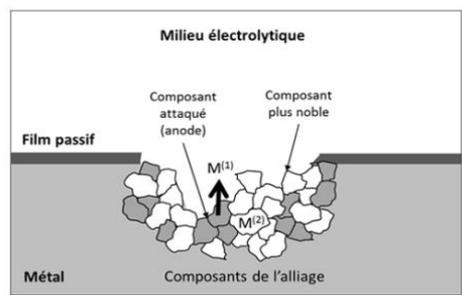


Figure I-8 : Corrosion sélective.

➤ **Corrosion par érosion :**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à un écoulement rapide

d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables)[15].

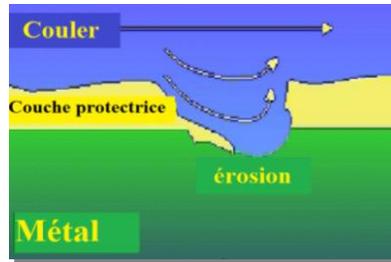


Figure I-9 : Corrosion par érosion.

➤ **corrosion sous contrainte :**

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique .



Figure I-10: La corrosion sous contrainte

➤ **Corrosion galvanique :**

Elle est due à un couplage électrique entre métaux différents dans un milieu corrosif entraînant la formation de piles électrique vue la différence de potentiel entre deux métaux différents en contact avec un milieu aqueux (électrolyte) [17].



Figure I-11: Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur

(Tubes en alliage de titanium).

I.7. Les principaux facteurs de la corrosion

Tableau I.1: Les principaux facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Concentration du réactif ▪ Teneur en oxygène ▪ pH du milieu ▪ Température ▪ Pression 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Composition de l'alliage ▪ Procédés d'élaboration ▪ Impuretés ▪ Traitement thermique ▪ Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Etat de la surface ▪ Forme des pièces ▪ Emploi d'inhibiteur ▪ Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Vieillissement ▪ Tensions mécaniques ▪ Modification des revêtements protecteurs

I.8. Effet de divers paramètres sur la corrosion :

I.8.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [18].

I .8.2.Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte; une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du PH du milieu [19].

I .8.3.La salinité

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

Références Bibliographiques:

- [1] M. Kutz, and *Handbook of Materials Selection*, pp. 1486: John Wiley & Sons, Inc., NewYork., 2002.
- [2] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed *et al.*, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, " *Corros. Sci.*, vol. 48, pp. 2765-2779, 2006.
- [3] C. Fiaud, C. Lemaitre, and N. Pébère, "Corrosion et anticorrosion, chapitre 13, " Lavoisier, Paris, 2002.
- [4] N. E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms, " *Mat. Pro.*, vol. 4, no. 1, pp. 79, 1965.
- [5] H. EL bakouri. Mémoire pour du DESA, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique .Université Mohammed 1- oujde ,(2000) .
- [6] Dieter Landolt, traité des matériaux corrosion et chimie de surface des métaux, édition ALdenPress, Oxford(GB),(1993),2-4.489.
- [7] K.Rouibah, "Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone\anode de zinc dans l'eau de mer naturelle",Mémoire de Magister,(2003).
- [8] H.Marmi , "Amélioration de résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs", thèse de Doctorat,université Mohammed khider-Biskra,(2017).
- [9] O. A . Dabar, Thèse de doctorat, Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF, Université de Bourgogne, France,2012.
- [10] D. landolt , corrosion et chimie de surface du métaux, presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 1997.
- [11] F. Dabosi, G. Beranger, and B. Baroux, Corrosion localisée, pp. 695: EDP Sciences, 2012.
- [12] Videla, H .A,(2003). Biocorrosion and biofouling of metals and alloys of industrial usage.Present state of the art at the beginning of the new millennium. *Rei. Metal.* Madrid.Vol.Extr .,256-264 .

- [13] Melle, K .Meddahi, "Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt," université M'Hamed Bougara-Boumerdes, mémoire de Magister, (2013-2014).
- [14] O.M,Vololonirina ,"contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, "thèse de doctorat,Toulouse France,(2011).
- [15] D. Landolt ,corrosion et chimie de surfaces du métaux ,presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne ,1997.
- [16] S.BENSAADA , "Cour de Corrosion ", édition OPU,(2011).
- [17] A .Zielinski,E.Renauld,M.Puiggali,J.M.Oliv,M.Cid,D.Desjardins, "Effects of temperature on environmental-assisted failure on an Al_Zn_Mg, Cu alloy",Journal of material processing technology, Vol,53,P491-498,(1995).
- [18] S.Payan ,Thèse de doctorat ,Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module ,Université de Bordeaux I,France,2001
- [19] E.S. Ivanov ,Inhibitors for metal corrosion in acid Media,Metallurgy,Mosco,Russia,1986
- [20] Riggs, O.L.,(1973). Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition Corrosion inhibitors.C.C.Nathan,Ed.NACE,Houston,7-27.

Chapitre II :

*L'emploi des produits verts comme
inhibiteur de corrosion*

II.1.Introduction

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu[1]. Alors il faut également, mettre en évidence des méthodes de protection présentant de bonne inhibition avec faible cout et qui ne sont pas toxique. Parmi ces méthodes, les inhibiteurs de corrosion sont les plus préconisés.

II.2.Définition d'un inhibiteur :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE) " est la suivante : « un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [2].

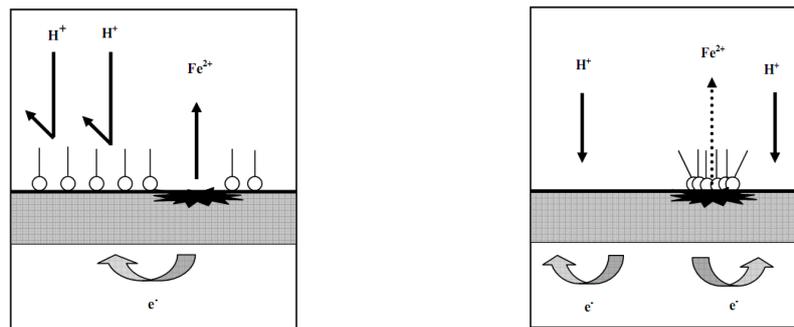
II.3.Propriétés d'un inhibiteur :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant 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 définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. 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, filetage, ...etc[3].

II.4.Les classes des inhibiteur :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés (Figure – I.1) :

- Par réaction partielle (Anodique, cathodique)
- Par mécanisme réactionnel
- Par domaine d'applications (organiques ou minérales)



a- Blocage des sites cathodique

b- Blocage des sites anodiques

Figure –II.1 : Formation des couches barrières en milieu acide

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [4].

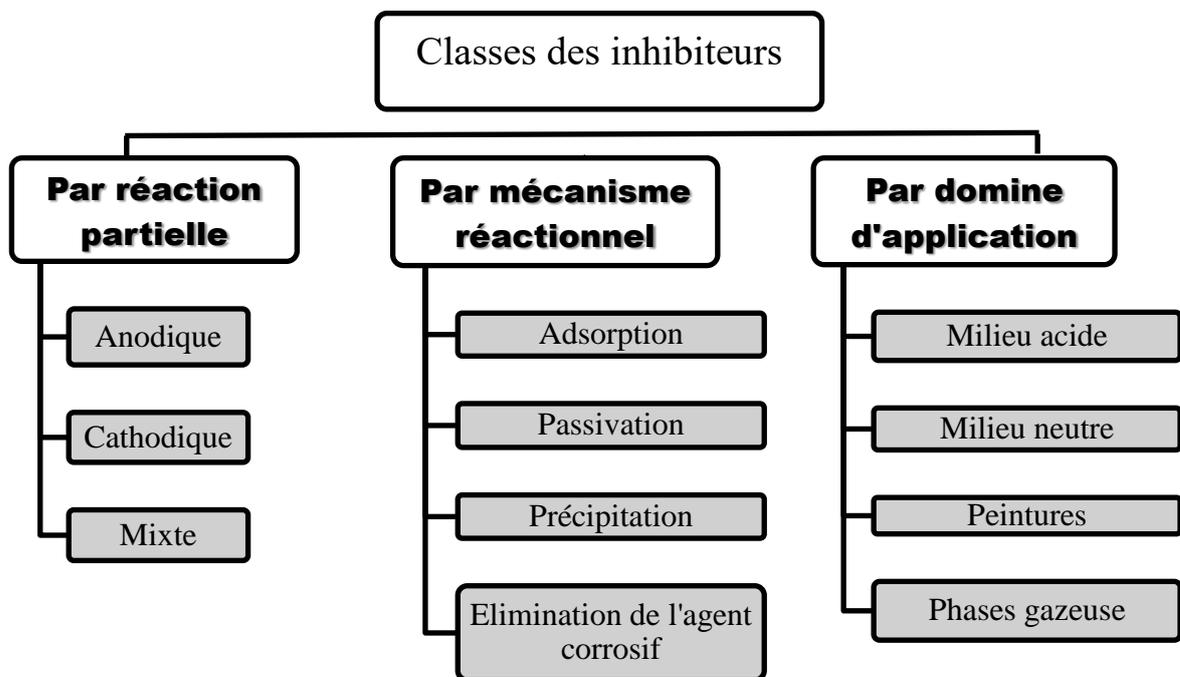


Figure – I.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.5. L'inhibiteurs de la corrosion par les substances naturelles.

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des

dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [5]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [6-7]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [8]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [9-10].

Plusieurs travaux ont été réalisés sur les aciers dans le milieu HCl avec de différentes concentrations des extraits des plantes. Le tableau I.1 présente quelques travaux antérieurs sur les inhibiteurs des plantes. En mentionnant les concentrations critiques et l'efficacité inhibitrice de ces extraits.

Tableau I.2. Travaux antérieurs sur les Inhibiteurs à base de plante.

Produit vert	Concentration (HCl)	Concentration critique (ppm)	EI(%)	Réf
Extrait de (Bupleurum lancifolium)	1M	700	95,32	[11]
Extrait de (Spirulina platensi)	1M	500	75,82	[12]
Extrait de(Ammi visinaga)	2M	300	98,27	[13]
Extrait de graine (Pongania Pinnata)	1M	400	98	[14]
Extrait de(Maringa Oleifera)	1M	300	98,2	[15]

II.6.Adsorption des molécules inhibitrice à la surface métallique :

L'adsorption est un processus intervenant lors de la fixation de molécules d'adsorbat (gaz ou liquide) sur une surface solide (adsorbant). On distingue généralement deux types d'adsorption dans l'étude des inhibiteurs à base des huiles et des extraits de plantes en milieu acide chlorhydrique : **la physisorption** (formation de liaisons faibles) et **la Chimisorption**. **La première**, encore appelée **adsorption physique** conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

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

La 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) [16].

La loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peut souvent être représenté par les isothermes classiques suivant :

- Isotherme de Langmuir
- Isotherme de Frumkin
- Isotherme de Temkin

II.7.Description botanique :

La partie souterraine est constituée d'une souche tubéreuse subsphérique [17]. La plante a une longueur (9)15-30(60) cm. Ses feuilles radicales, loguement pétiolées (4-25cm) sont orbiculaires et peltées [18], possédant une dépression en forme de nombril au centre limbe. Les feuille de la tige, plus petites, sont linéaires lancéolées. Les fleurs hermaphrodites en forme de clochettes d'un blanc verdâtre ou jaune pâle, parfois rose, apparaissent de mai à aout, sur des pédicelles le long de grappes terminales denses, l'inflorescence occupant (60) 70-90 de la tige [19]. La pollinisation est entomogame et autogame. Les fruits verts, des capsules à graines nombreuses, mûrissent au cours de l'été. La dissémination est dyszoochore [20].



Figure II.3: photographie de la plante *Cotyledon umbilicus-veneris*
L.Crassulaceaea (fleurs et tiges).

II.7.1. Classification botanique :

Tableau II .1 : Place dans la systématique de la plante *Cotyledon umbilicus-veneris* L. *Crassulaceaea*

Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliopsida
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Rosidae
Ordre	Rosales
Famille	Crassulaceae
Genre	Umbilicus

Référence Bibliographique:

- [1] J. Berer, A. Michel, J. Philibert et al., "Métallurgie générale, 2ème édition, Ed," MASSON, 1984, Paris. PP. 389, 1984.
- [2] N. E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms, " Mat. Pro, vol. 4, no. 1, pp. 79, 1965.
- [3] C.Fiaud,C ,Lemaitre, N.Pebere,G.Beranger, H.Mazille,Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle),Mécanique et ingénierie des Matériau,Lavoisier,Paris,Hermès Science Publication,(2002),245-266.
- [4] H. Hamani , "Synthèse caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff ,’’thèse de doctorat ,université Ferhat Abbas Sétif _1 ,(2015) .
- [5] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett, 62, 113, 2008.
- [6] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Proceedings from European Federation of Corrosion (EUROCORR. 97), I, 186, 1997.
- [7] M.H.H. Nkunya, Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam, 2002.
- [8] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A. M El-Zayady, M. Saadawy, Corros. Sci, 48, 2765, 2006.
- [9] E.E. Ebenso, U. J Ekpe, W. Afri, J. Biol. Appl. Chem, 41, 21, 1996.
- [10] Cronquist. A, The evolution and classification of flowering plants, the New York BotanicalGorden, New York, 29, 197, 1988.
- [11] M. Benahmed, I. Selatnia, A. Achouri, H. Laouer, N. Gherraf, S. Akkal, Steel Corrosion Inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) Extract in Acid Solution, Transactions of the Indian Institute of Metals, 68(3), 393-401, 2015.
- [12] C. Kamal, M. G. Sethuraman, Spirulina platensis A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel, Arabian Journal of Chemistry 5(2), 155-161, 2012.
- [13] A .Y . El-Etre, Khillah extract as inhibitor for acid corrosion SX 316 steel, Applied Surface Science 252(24), 8521-8525, 2006.
- [14] A. Singh, I. Ahamad, V.K. Singh, &M.A.Quraishi, *J Solid State Electrochem*, 15 , (2011),1087-1097.
- [15] A. Singh, V.K. Singh, M.A.Quraishi, *J. Mater. Environ. Sci.*, 1, (2010), 162-174 .

[16] Abiola, O.K., Odin, E.M., Olowoyo, D.N., Adeloye T.A.; Bull. Chem. Soc. Ethiop., 25(2011) 475-480.

[17] François Couplan, Eva Styner, Guide des plantes sauvages comestibles et toxique, Delachaux et Niestlé, 1994, p. 86

[18] pelté : se dit d'une feuille dont le pétiole est fixé au centre du limbe de diamètre 1,5-4cm ; par analogie avec le peltè, petit bouclier de la Grèce antique.

[19] Santiago Castroviejo, Flora Iberica : plantas vasculares de la Peninsula Ibérica e Islas Baleares, CSIC Press, 1997, p. 105.

[20] François Couplan, Eva Styner, Guide des plantes sauvages comestibles et toxique, Delachaux et Niestlé, 1994, p. 87

Chapitre III :

*Méthodes et techniques
expérimentales*

III.1.Introduction :

l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par des méthodes électrochimique stationnaires (suivi du potentiel en fonction de temps, courbes de polarisation) . Et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique) [1]. En plus de la méthode gravimétrique basée sur la détermination de la perte de masse au cours du temps.

Dans ce chapitre nous avons présente ci-dessous les méthodes et techniques expérimentales utiliser dans cette études.

III.2.Méthode gravimétrique :

L'avantage de cette technique est sa mise en œuvre relativement simple et non couteuse, ne nécessitant ni des connaissances ou savoirs- faire technique avancées, ni un appareillage d'une haute technicité .Cependant, elle n'est pas apte à décrire l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe de fonctionnement repose sur la détermination de la quantité de masse perdue par un échantillon ayant une surface S, durant une période d'immersion dans milieu agressif t [2].

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

$$\text{➤ } \theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inhi}}{V_{corr}^{\circ}} \dots \dots \dots (III.1)$$

$$\text{➤ } EI(\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inhi}}{V_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots \dots \dots (III.2)$$

Où V_{corr}° et V_{corr}^{inhi} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

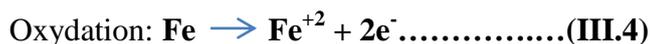
III.3.Méthode électrochimique:

Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique...) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et a certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges...) [4].

III.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert:

Le potentiel à courant nul également désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potentiel) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Ce potentiel est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi de cette grandeur apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...) [5].

La valeur de potentiel dépend des réactions d'électrodes suivantes :



III.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire (transitoire) qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Cette dernière présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Aussi permet l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation) ainsi que l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist, en plaçant les valeurs Z_{Re} en abscisse et $-Z_{Im}$ en ordonnée [6].

L'efficacité d'inhibition est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge R_t selon la relation :

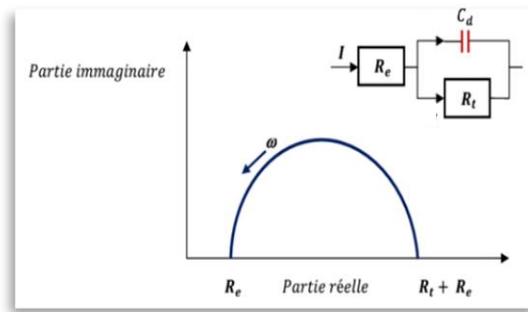


Figure III.1 : Exemple du diagramme classique (coordonnées de Nyquist)

$$EI(\%) = \frac{R_{tc}^{inhi} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{inhi}} \times 100 \dots \dots \dots (III.5)$$

Où R_{tc}^{inhi} et R_{tc}^0 sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges de laiton avec et sans addition d’inhibiteur [7].

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

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

III.3.3. Courbes de polarisation:

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d’estimer la vitesse de corrosion et d’appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l’invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s’établit après un certain temps. Il est mesuré entre l’électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D’un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont à distinguer selon l’étape réactionnelle limitant [8].

L’efficacité d’inhibition est calculée à partir des valeurs de la densité de courant i selon la relation :

$$EI(\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{inhi}^{\circ}}{i_{corr}^{\circ}} \dots \dots \dots (III.6)$$

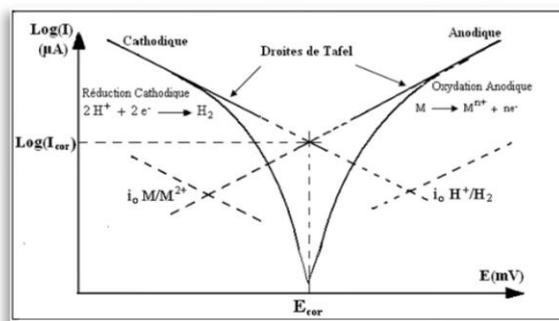


Figure III.2 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel.

i°_{inhi} et i°_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement.

III.4. Modèles d'isothermes d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption, est d'étudier le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur.

Le processus d'adsorption dépend des caractéristiques électroniques de l'inhibiteur, la nature de surface des métaux, la température, les effets stériques et les divers degrés de l'activité d'un Site [9].

III.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 [10].

L'équation de l'isotherme de Langmuirest:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots (III.7)$$

D'où θ : Taux de recouvrement.

K : La constante d'équilibre.

III.4.2. Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface).Et s'exprime par la relation suivante [11]:

$$\text{➤ } \log \theta = \log K + \alpha \log C \dots\dots\dots (III.8)$$

III.4.3. 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 [12].

L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log k + \alpha \log C \dots \dots \dots \text{(III.9)}$$

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

III.4.4. Isotherme de Frumkin:

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante:

$$\ln \left\{ \frac{\theta}{C(1-\theta)} \right\} = \ln K + \alpha \theta \dots \dots \dots \text{(III.10)}$$

L'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [13].

Références Bibliographique :

- [1] Kh.Meddahi, "Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt, "université M'Hamed Bougara-Boumerdes, mémoire de Magister,(2013-2014) .
- [2] O. K .Abiol , N. C.Ofork , E. Ebens, N . M. Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors : the inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media, *Anti-Corrosion Method and Materials* 54 (4),219-224 ,2007 .
- [3] V. H. Heywood , D. M. Moore, I. B. K. Richardson, W . T . Stearn, les plantes à fleurs 306 Familles de la flore mondiale, 218-219, 1996.
- [4] L . Touafri, A . Kadri, A. Khelifa, N. Aimeur, N . Benbrahim, The Inhibition and Adsorption Processes of L-Cysteine Against the corrosion of XC 18 Carbon steel in 2N H₂SO₄, *Journal of Engineering and Applied Sciences* 3 (9), 688-696, 2008 .
- [5] M. Faustin, Thèse de doctorat, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, France, 2013.
- [6] S.Kertit, B.Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*93,(1996),59.
- [7] S.Tazi, I.Raissouni, F.Chaoukat, D.Bouchta, A.Dahdouh,R.Elkhamliclu ,H.Douhri,J.Mater Environ Sci.7(5),(2016),1646-1647.
- [8] A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochimie–Principes, Méthodes et Applications*, Ed.Masson, Paris,(1983).
- [9] F.Yaunyuan ,C.Shenhao, G.Wenjuan, Z.Yuexing, L.Guangzeng. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 602,(2007),115-122,
- [10] D. Landolt, "Corrosion et Chimie de Surface des Métaux ", 1st Edition, AldenPress, Oxford,489(1993).
- [11] P.Pascaud " Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate", université, Toulouse III - Paul Sabatier, thèse de doctorat (2012).
- [12] H.Hamani," Synthèse caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff", université, Ferhat –Abbas Setif 1, thèse de doctorat (2015).

[13] H.Hamani," Synthèse caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff", université, Ferhat –Abbas Setif 1, thèse de doctorat (2015).

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

IV.1.Introduction :

Les phénomènes de corrosion sont plus compliqués, donc nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et l'action inhibitrice. Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B en milieu d'acide chlorhydrique (1M) sans et avec l'addition de L'extrait EAECuVLC sera évalué par l'utilisation de la gravimétrie et les techniques électrochimique.

La vitesse de corrosion peut être déterminée par plusieurs méthodes. Dans cette partie, nous avons utilisé la méthode la plus simple : La gravimétrie (perte de masse). Puis, nous allons calculer et commenter certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption et d'activation (ΔG , ΔH et ΔS) à partir des isothermes d'adsorption.

IV.2.Procédures expérimentales :

IV.2.1.Matériau utilisé :

Lors de cette étude, nous avons utilisé un acier au carbone dont la composition chimique est détaillée dans le tableau III.1.

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

Eléments	C	Mn	P	S	Fe
%massique	0.27	1.15	0.03	0.03	Balance

IV.2.2.Préparation des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M), obtenue par dilution de l'acide concentré commerciale de HCl à 37%(Merck) avec l'eau distillé. Les essais ont été effectués dans la solution HCl (1M), avec l'ajout de différentes concentrations de L'extrait EAE obtenue par plante Cu-v.LC on utilisant la relation de la dilution suivante:

$$C_1.V_1=C_2.V_2$$

IV.2.3.Extraction de la plante

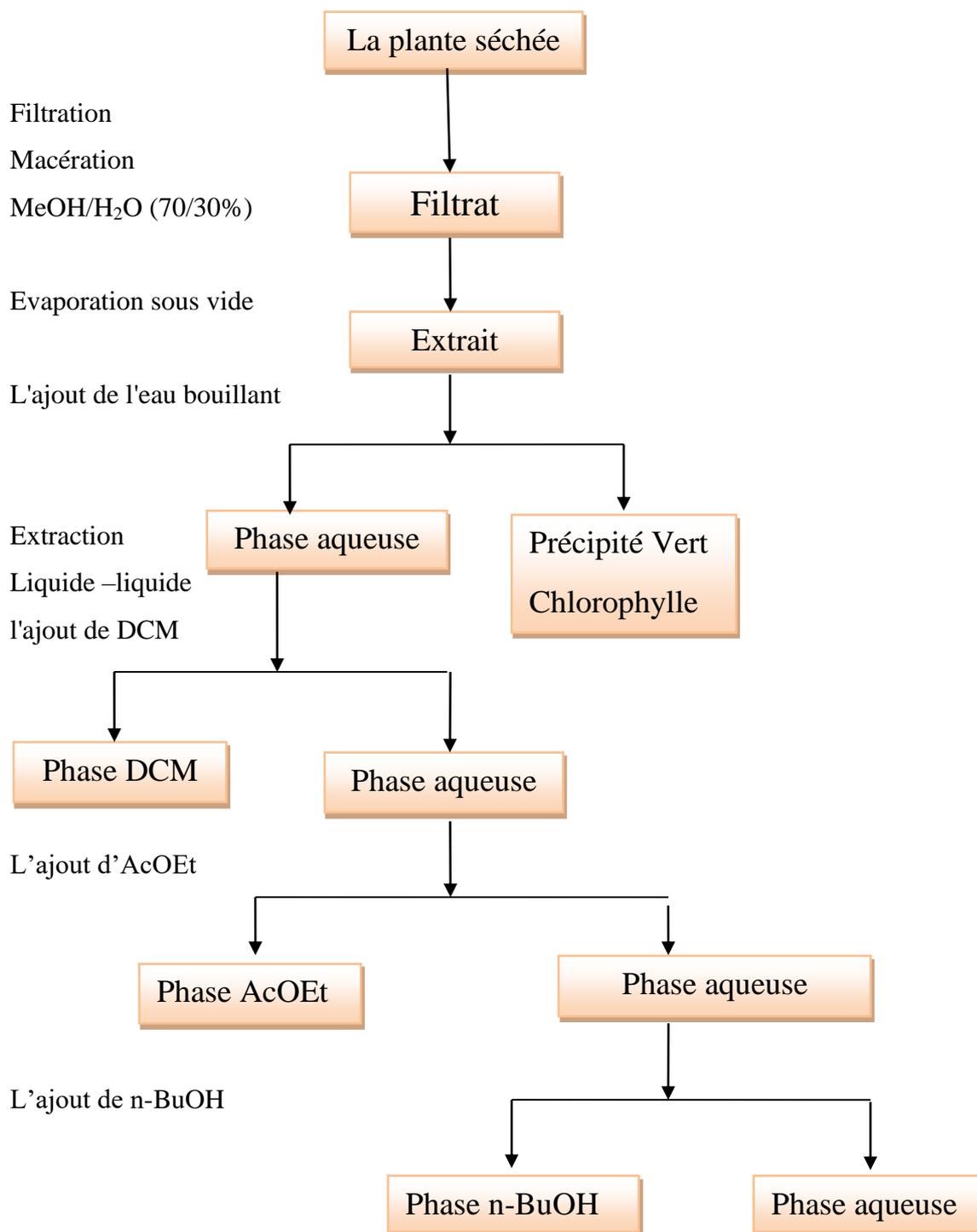
Les parties aériennes de la plante CuVLC séchées à l'aire (299,3g) sont coupées en partie morceaux, elles sont ensuite extraites par macération dans un mélange Méthanol-Eau (70/30 V) pendant 24 heures. L'opération est répétée trois fois, puis on a évaporé sous vide la solution jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux, on a ajouté de l'eau bouillant et gardé au froid pendant 48 heures pour l'élimination

de la chlorophylle, les cires, les graisses ...etc, ce mélange était filtré. Le filtrat est soumis à une extraction liquide-liquide on utilisant plusieurs solvants selon l'ordre de polarité croissant, commençant par le dichlorométhane (DCM), la phase liquide était évaporé et obtenir un (E-DCM) de masse 0.14g, ainsi de suite on récupère la phase organique et refaire le même travail avec l'autre solvant, on résulte un (E-AE)de masse 1g, ce dernier on le dissout dans un minimum de méthanol, puis l'ajout de l'eau distillé pour avoir le volume désiré de la solution.



Extraction liquide-liquide (E-DCM, E-AE, E-BT)

Schéma présenter l'extraction CuvLC



IV.3.Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion:

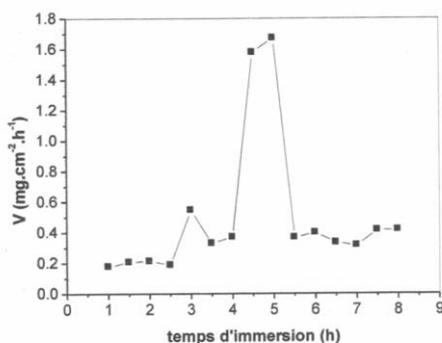


Figure IV.1: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans un milieu HCl (1M).

Pour faire la technique gravimétrie, on a effectué une expérience pour choisir le temps adéquat d'immersion de l'acier au carbone API 5L Gr-B comme suit:

Les échantillons d'acier API 5L Gr-B sont totalement immergés dans la solution HCl (1M) à l'air libre à différentes périodes de 1h jusqu'à 8h. Après cette essai on a calculé la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice pour chaque échantillon. D'après le tracé de la courbe présentée dans la figure IV.1, on observe que la vitesse de corrosion de valeur maximale d'ordre $1.67\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ après un temps d'immersion de cinq heures, alors le temps adéquat d'immersion pour les essais gravimétriques sont été de l'ordre de 5 heures.

IV. 4.Etude de l'efficacité inhibitrice de L'extrait EAECuVLC :

IV. 4.1. Méthode gravimétrique (perte en masse):

La mesure de perte en masse représente une première alternative dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal. Cette méthode est caractérisée par sa mise en œuvre simple, ne nécessitant pas un appareillage important et donne des informations très utiles. Son principe repose sur l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesé) pendant une durée de temps bien définie. Après un lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la masse perdue.

Les aciers sont totalement immergés dans la solution HCl (1M) sans et avec l'ajout de différentes concentration de L'extrait AECuVLC à différentes température. Après 5 heures

d'immersion le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice ont été calculés et regroupés dans le tableau.IV.1 pour chaque température testée.

Avant chaque essai, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie croissante allant jusqu'à 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

La vitesse de corrosion (V) a été calculée à partir de l'équation suivante [1]:

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

D'où: V_{corr} : la vitesse de corrosion en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

Δm : Différence de masse en (mg).

S: la surface des échantillons en cm^2 .

t: le temps d'immersion des échantillons dans la solution en heure.

Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont donnés par les relations suivantes :

$$\triangleright \theta = \left(\frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{inhi}}{V_{corr}^0} \right) \dots \dots \dots \text{(IV.2)}$$

$$\triangleright EI(\%) = \left(\frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{inhi}}{V_{corr}^0} \right) \times 100 \dots \dots \dots \text{(IV.3)}$$

V_{corr}^0 et V_{corr}^{inhi} sont les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Tableau IV.2. L'influence de la concentration de L'extrait EAECuvLC sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice à différente température.

C.	Température										
	293 K			303 K			313 K			323 K	
V_{corr} (mg L^{-1}) (mg cm^{-2} h^{-1})	θ	EI (%)	V_{corr} ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)	V_{corr} ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)	V_{corr} ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)
0	0.2709	-	-	0.4638	-	-	1.1986	-	1.3397	-	-
200	0.1697	0.3733	37.33	0.3202	0.3096	30.96	0.8604	0.2822	1.0687	0.2022	20.22
300	0.0726	0.7316	73.16	0.1696	0.6343	63.43	0.4563	0.6192	0.6946	0.4815	48.15
500	0.0525	0.8058	80.58	0.1173	0.7471	74.71	0.4004	0.6658	0.5582	0.5833	55.82
700	0.0346	0.8720	87.20	0.0909	0.8039	80.39	0.2729	0.7723	0.3248	0.7574	75.74

Protocole expérimentale de la méthode gravimétrique :

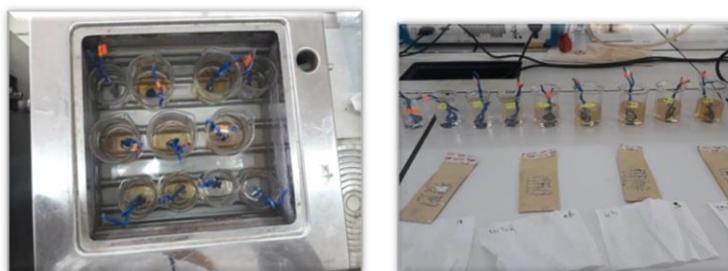


Figure IV.1 : Protocole suivie lors des essais gravimétriques

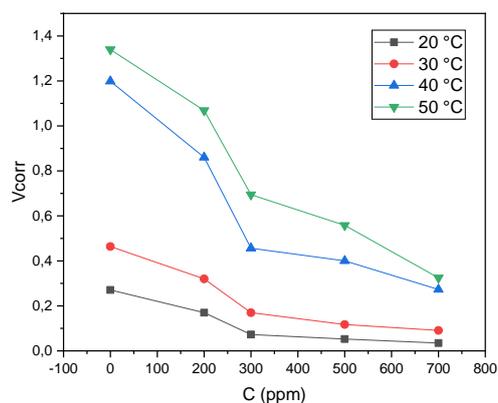


Figure IV.2: Evolution de la vitesse de corrosion fonction de la concentration de L'extrait EAECuVLC dans une solution HCl (1M) à différentes températures.

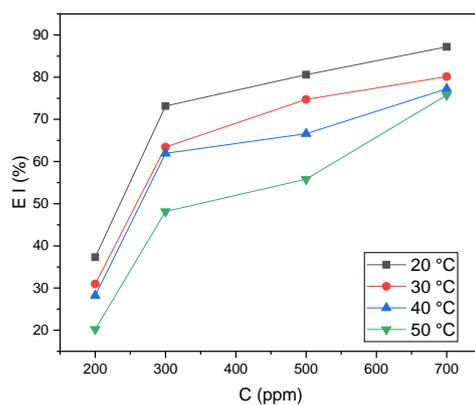


Figure IV.3: Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de L'extrait EAECuVLC dans une solution HCl (1M) à différentes températures.

Discussions:

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.2 et l'analyse des figures IV.2 et IV.3 on peut conclure qu'il y a :

➤ L'analyse des résultats présentés dans le tableau IV.2 montre clairement que possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier API 5L Gr-B en milieu HCl (1 M).

➤ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice à une valeur maximale de l'ordre de 87.20% avec l'augmentation de la concentration de L'extrait EAECuVLC à 700 ppm dans la solution HCl (1M).

➤ la diminution de la vitesse de corrosion est due à l'augmentation de la concentration de L'extrait EAECuVLC (Figure IV.2). Cela indique qu'il y a une formation d'un film protecteur de cet extrait sur la surface de l'acier afin de bloquer les sites actifs corrodés [2].

➤ Par contre la vitesse de corrosion augmente par l'accroissement de la température, ceci explique que cet extrait n'est pas stable dans la gamme de la température étudiée [3].

IV.4.1.1. Modèles d'isotherme d'adsorption

L'efficacité L'extrait EAECuVLC en tant qu'inhibiteur de la corrosion dépend généralement de sa capacité d'adsorption à l'interface Métal/solution, par conséquent il est essentiel de connaître le mode d'adsorption et l'isotherme d'adsorption qui peut donner des informations précieuses concernant l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal.

L'adsorption peut être décrite par deux types d'interaction : adsorption physique ou adsorption chimique. Les processus d'adsorption des inhibiteurs sont influencés par la structure chimique des composés organiques, la nature et le changement de surface du métal, la distribution des charges dans la molécule et le type du milieu agressif [4].

Afin de connaître le type d'adsorption de l'extrait en question, plusieurs types d'isothermes ont été testés, Plusieurs auteurs utilisent Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich pour trouver l'isotherme d'adsorption convenable (tableau IV.3).

Tableau. IV.3 : Coefficient de corrélation des différentes isothermes d'adsorption à différentes températures.

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation(R^2)			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	0,9921	0,9934	0,9743	0,9419
Temkin	0,7461	0,8037	0,7832	0,9455
Freundlich	0,9619	0,9669	0,9732	0,9978
Frumkin	0,6563	0,7001	0,6740	0,8173

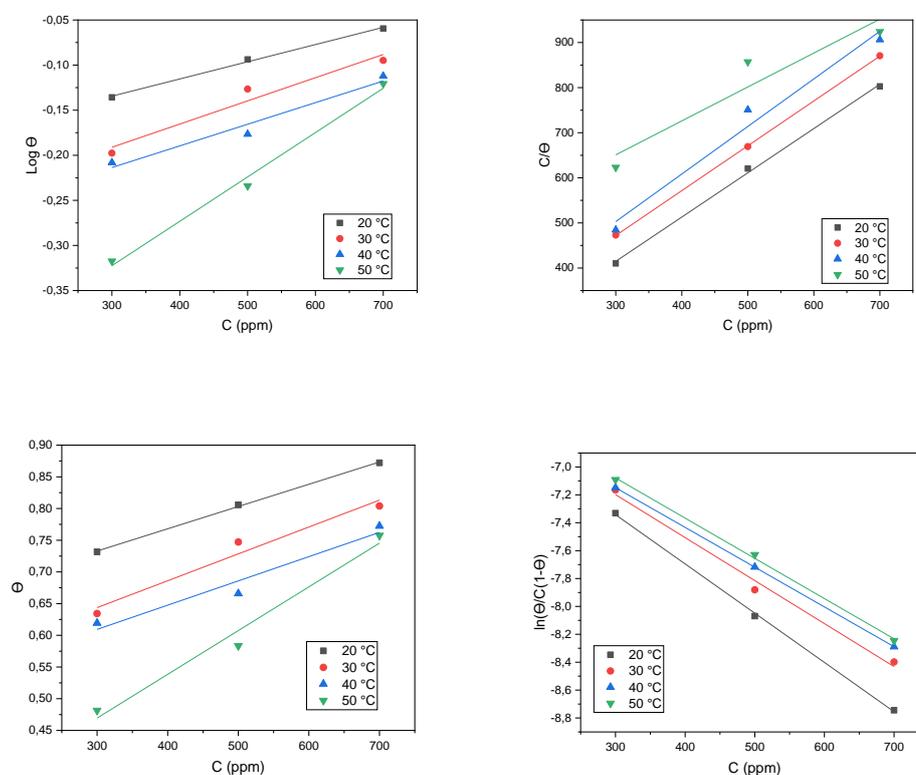


Figure.IV.4. L'isotherme d'adsorption Freundlich, Langmuir, Temkin, Frumkin de L'extrait EAECuVLC sur la surface de l'acier API 5L Gr-B dans la solution HCl (1M) à différentes températures.

Après le tracé des différentes isothermes : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich à différentes température, le coefficient de corrélation le plus adapté pour notre cas est celle du modèle d’isotherme de Langmuir ou le coefficient de corrélation des courbes est très proche de l’unité par rapport aux autres. La variation de concentration en fonction de C/Θ est linéaire, ce qui indique que l’adsorption de L’extrait AECuVLC sur la surface de l’acier en milieu chlorhydrique obéit à l’isotherme de Langmuir.

A partir de l’isotherme de Langmuir, nous pouvons déduire facilement la constante d’adsorption présentée dans le tbleau.IV.4.

Tableau IV.4. Constante d’adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes température.

Extrait	Modèle d’isotherme		Langmuir	
	Température (°C)	Pente	R ²	K _{ads} (1/mg)
Acetate d’ethyle	20 °C	0,90747	0,9921	0,00616204
	30 °C	0,91989	0,9934	0,00462947
	40 °C	0,96122	0,9743	0,00417522
	50 °C	0,76156	0,9419	0,00238057

IV.4.1.2. Les paramètre thermodynamiques d’adsorption :

Selon l’isotherme de Langmuir, Θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l’équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \dots\dots\dots (IV.5)$$

K_{ads} : La constante d’équilibre du processus d’adsorption, est reliée à l’énergie libre d’adsorption ΔG⁰_{ads} par la relation suivante [5]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (C_{H2O} \cdot K_{ads}) \dots\dots\dots (IV.6)$$

ΔG⁰_{ads} : Energie standard 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 standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) peut être calculée en utilisant l'équation de Van 't Hoff [6].

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT^2} \dots\dots\dots (IV.7)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + A \dots\dots\dots (IV.8)$$

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 $-\frac{\Delta H_{ads}^\circ}{R}$ (Figure.IV.7).

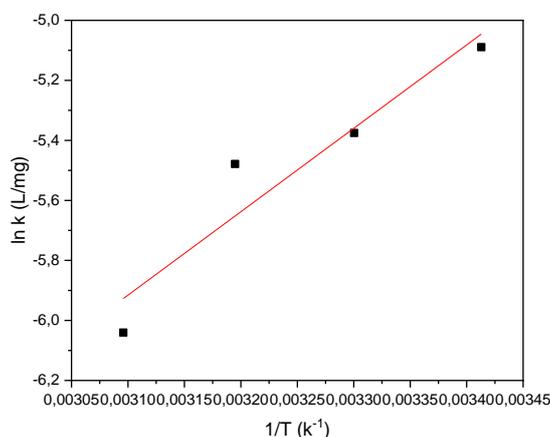


Figure.IV.5. La variation de $\ln K_{ads}$ fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

Nous pouvons donc calculer la valeur de ΔH_{ads}° de la pente et les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° à partir de relation de **Gibbs-Helmholtz** [6] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \dots\dots\dots (IV.9)$$

Alors :

$$\Delta S_{ads}^\circ = \frac{\Delta H_{ads}^\circ - \Delta G_{ads}^\circ}{T} \dots\dots\dots (IV.10)$$

Les données thermodynamiques obtenues pour L'extrait EAECuvLC sont reportées dans le tableau. IV.4.

Tableau. IV. 5. Paramètres thermodynamiques de l'acier API 5L Gr-B dans HCl (1M) en l'absence et en présence de différentes concentrations de L'extrait EAECuVLC.

Paramètres thermodynamique

Acetate d'ethyle			
T(K)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)
20	-21,25	-23,10	-6,29
30	-21,26		-6,06
40	-21,69		-4,48
50	-20,87		-6,87

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

- Le processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué à la Chimisorption.
- Le processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la Chimisorption [7].
- D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que la valeur de l'enthalpie (ΔH_{ads}°) calculée à partir de l'équation de Van 't Hoff est de l'ordre de -23,10 kJ/mol pour L'extrait AE ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier.

Ce qui confirme le résultat précédent (les molécules de cet extrait sont physisorbées sur la surface de cet acier), cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température [8].

Les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° en présence de L'extrait EAECuVLC sont négatives, impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [9,10].

IV.4.1. 3. Détermination des énergies d'activation:

Nombreux auteurs [8,10] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte à 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):

$$\ln V_{corr} = \left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) + \ln A \dots \dots \dots (IV.11)$$

ΔE_a : est l'énergie d'activation.

A: le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

Le tracé $\ln(V_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T}\right)$ de la solution de HCl(1M) sans et avec l'ajout de L'extrait AECuVLC (figure IV.8). donne une droite linéaire. La pente de cette droite donne la valeur de $\left(-\frac{\Delta E_a}{R}\right)$.

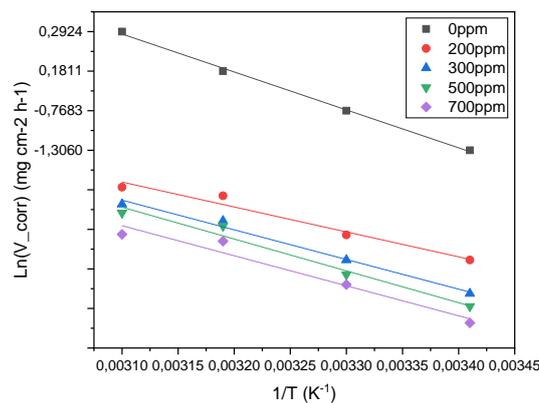


Figure.IV.6. La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation ΔH°_a et l'entropie d'activation ΔS°_a selon l'équation suivante [11].

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{R} \right] - \frac{\Delta H^{\circ}_a}{RT} \dots \dots \dots (IV.12)$$

Où: ΔS°_a : entropie d'activation

ΔH°_a : Enthalpie d'activation

R: constante des gaz parfaits (J/mol.K)

T: Température en K

h: Constante de Planck $6,023.10^{23}$ atome /mol

N_A : Nombre d'Avogadro $6,626.10^{-34}$ J/K

La figure IV.6 illustrent la variation du $\ln \frac{V_{Corr}}{T}$ en fonction de l'inverse de température $\left(\frac{1}{T}\right)$ à différentes concentration. Les droites obtenues ont une pente égale à $\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}\right)$.

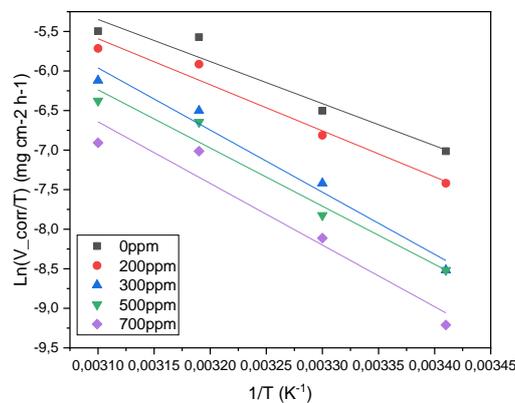


Figure.IV.7. La variation de $\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations.

La figure IV.7 Représente la variation de $\ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température.

La droite obtenue a une pente de $\left(-\frac{\Delta H^{\circ}_a}{RT}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S^{\circ}_a}{R}\right)$.

Les valeurs calculées des enthalpies et des entropies sont données dans le tableau **IV.6**.

Tableau. IV.6. Paramètres d'activation de l'acier API 5L Gr-B dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L'extrait EAECuvLC.

C (ppm)	ΔE_a (KJ.mol ⁻¹)	ΔH_a (KJ.mol ⁻¹)	ΔS_a (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)
0	52,411	44,229	-124,044
100	62,372	48,417	-113,083
300	63,126	61,151	-78,981
500	66,924	64,777	-71,103
700	79,765	65,292	-63,847

A la lumière des résultats donnés dans le tableau on remarque une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 700 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de Physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [12-13], ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment.

IV. 4.1. 4. La comparaison des énergies d'activation [14-15]:

Les inhibiteurs pour lesquels ($E_a^{\text{inhi}} > E_a$) : qui s'adsorbent sur le substrat (l'acier) par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles).

➤ Les inhibiteurs pour lesquels ($E_a^{\text{inhi}} < E_a$) : Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (Chimisorption).

➤ Les inhibiteurs pour lesquels ($E_a^{\text{inhi}} = E_a$) : Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température.

Dans notre cas $E_a^{\text{inhi}} = 79,76 \text{ KJ.mol}^{-1}$ est supérieure à $E_a = 52,41 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

IV.4.2. Techniques électrochimiques :

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure qu'elles sont correctement interprétées sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques utilisées dans

notre travail peuvent être classées en deux groupes distincts: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [16].

Les mesures électrochimiques, y compris les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées à l'aide de l'appareil Voltalab, Potentiostat (PGZ 301) équipée d'un ordinateur, ce qui permet l'acquisition des données.

Ces derniers sont traités et enregistrés automatiquement grâce au logiciel "Vol-ta -Master 4" (Figure.IV.8.)

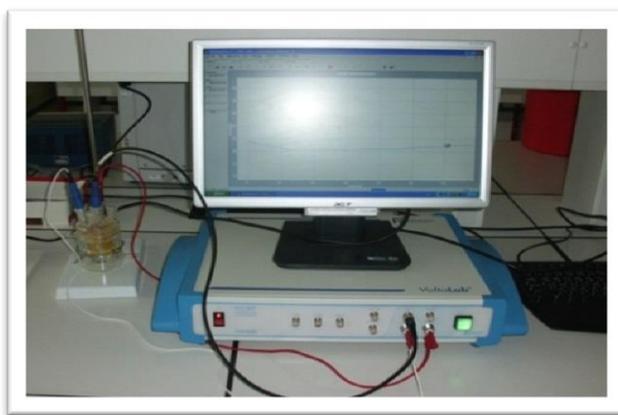


Figure IV.8: Photographie du dispositif des mesures électrochimiques

IV.4.2.1.Elaboration de l'électrode de travail.

Le subjectile est un carré de 0.77cm^2 de surface utile. Il est lié à un fil conducteur en cuivre et enrobé à froid dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (FigureIV.9).L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air libre et pendant 24 heures ou plus pour permettre à la résine de se solidifier.



Figure IV.9:Electrode de travail

IV.4.2.2 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert ou potentiel libre .Avant d'étudier de manière approfondie le comportement à la corrosion de l'acier, il est intéressant de suivre

d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps. En effet les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution pour cela l'électrode de travail est immergée dans une solution de HCl sans et avec l'ajout de l'extrait EAECuVLC, sans agitation, pendant une durée de 60 min. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.

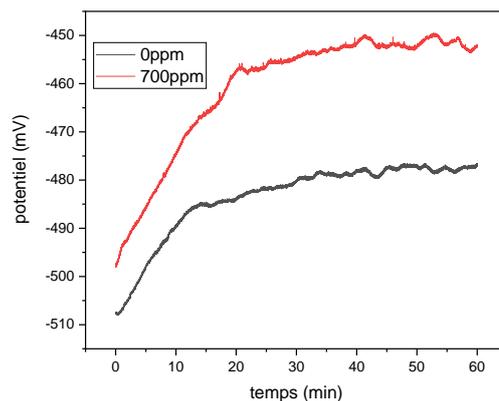


Figure IV.10: Evolution du potentiel d'abandon en absence et en présence de l'extrait EAECuVLC à 20°C

La figure IV.10 représente l'évolution du potentiel d'abandon en présence de l'extrait EAECuVLC au cours des temps, montre qu'avec l'ajout de l'extrait EAECuVLC le potentiel libre de corrosion débute à -476 mV et diminue jusqu'à atteindre la valeur de -498 mV. Ceci traduit par une dissolution du métal, qui rend le potentiel de moins en moins noble [17]. La stabilisation du potentiel libre -497 mV est atteinte après une 30 min d'immersion.

IV.4.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Des mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence de 100 kHz à 10 mHz, pour caractériser le comportement électrochimique de l'acier.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (figure III.1).

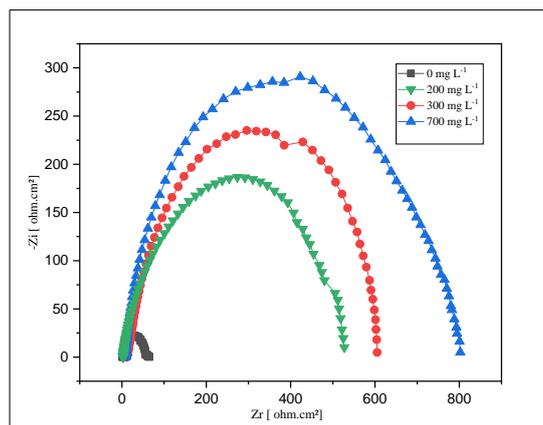


Figure IV.11: Les diagrammes d'impédance électrochimiques de l'acier API 5L Gr-B dans HCl (1M) sans et avec différentes concentrations du L'extrait EAECuVLC à 20°C.

L'interprétation des diagrammes d'impédance électrochimiques présentés dans la figure IV.11 permet de déterminer une seule boucle capacitive indiquant généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. La forme générale des diagrammes est très semblable pour tous les essais. Ceci indique que presque aucun changement du mécanisme de corrosion ne s'est produit en raison de l'addition d'inhibiteur [18,19].

L'addition de l'extrait EAECuVLC à la solution conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplati, caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dc} , qui est diminuée en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ce résultat suggère la formation de film protecteur qui issue par l'addition de l'extrait [20].

Les valeurs des paramètres électrochimiques, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité d'inhibition (EI%) pour des différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont présentées dans le tableau IV.7:

Tableau IV.7. Paramètres de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier API 5LGr-B sans et avec l'ajout de L'extrait EAECuvLC.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{cd} ($\mu F/cm^2$)	θ	EI(%)
0	64,64	275,7	/	/
200	100,8	251,70	0,2986	35,87
300	198,8	209	0,3141	67,48
500	273,7	90,45	0,6953	76,8
700	353,3	89,70	0,7554	81,7

L'addition de L'extrait EAECuvLC diminue les valeurs de la capacité de la double couche C_{dc} et augmentent celle de la résistance de transfert de charge. La diminution de ces valeurs peut être attribuée par l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier API 5L Gr-B formant une couche protectrice [21]. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte en faveur des molécules d'inhibiteurs adsorbées à la surface de l'acier API 5L Gr-B, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [22].

On observe que la résistance de transfert de charge augmente quand la concentration de L'extrait EAECuvLC (tableau- IV. 7) augmente. Ceci peut s'expliquer par un renforcement des propriétés protectrices de la couche oxydes plus inhibiteur qui induit une augmentation des valeurs de R_{tc} .

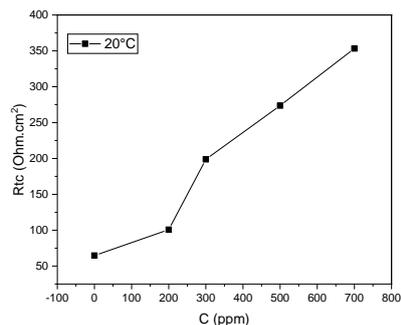


Figure IV.12: Evolution de la résistance de transfert de charge de l'acier API 5L Gr-B dans la solution HCl (1M) en ajoutant L'extrait EAECuVLC à 20°C.

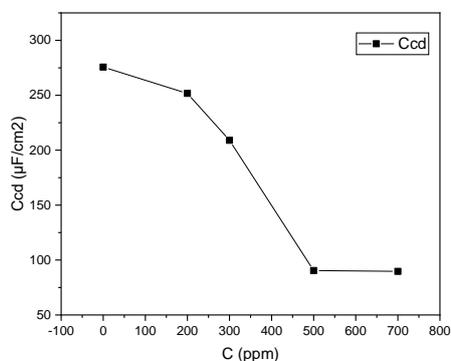


Figure IV.13: Evolution de la capacité de double couche de l'acier API 5L Gr-B dans la solution HCl (1M) en ajoutant L'extrait EAECuVLC à 20°C.

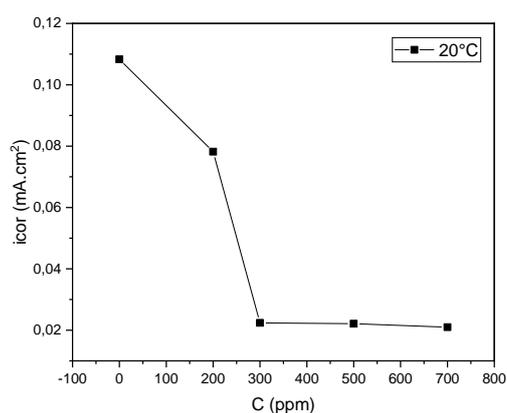


Figure IV.14: Evolution de la densité de courant de l'acier API 5L Gr-B dans la solution HCl (1M) en ajoutant L'extrait EAECuVLC à 20°C.

IV.4.2.4 Courbes de polarisation:

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

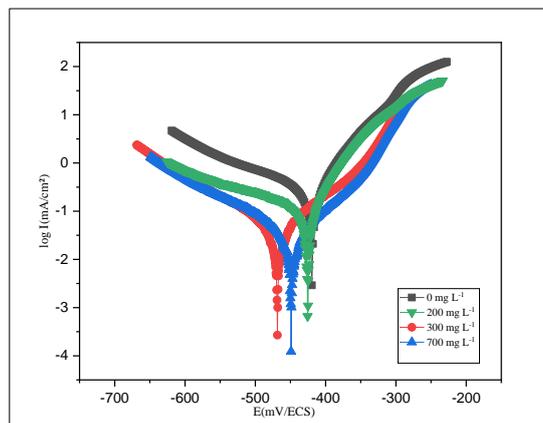


Figure IV.15: Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier API 5L Gr-B

Dans HCl (1M) à différentes concentrations du L'extrait EAECuVLC à 20°C .

L'examen de ces courbe montre que :

Les diagrammes de polarisation potentiodynamique à différentes concentration L'extrait EAECuVLC sont constitués de deux branches :

➤ Dans la branche anodique : qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier selon la réaction suivante:



➤ Dans le branche cathodique : qui correspond à la réduction du cation hydrogène selon la réaction suivante:

Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout des différentes concentrations de L'extrait EAECuVLC.

L'action de notre extrait se traduit par une diminution des courants de corrosion.

Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^{+} [23].

TableauxIV.8: Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'acier API 5L Gr-B dans HCl 1M sans et avec l'ajout de différentes concentrations de L'extrait EAECuVLC à la température 20°C.

C(ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	R_p	θ	EI(%)
0	-477	0,1083	50,4	123,3	64,13	/	/
200	-438	0,0782	44,8	183,6	171,4	0,2779	27,79
300	-473,9	0,0224	70,7	111,1	119,26	0,7932	73,33
500	-464	0,0221	57,7	101	998,93	0,7959	79,59
700	-452	0,021	79,1	100,8	568,22	0,8061	80,61

Selon les résultats présenter dans le tableau IV.8ci-dessus on constate que:

➤La diminution de la densité du courant de corrosion avec l'augmentation de la concentration jusqu'à atteindre un minimum de 0,021 mA/cm² à la concentration maximale de 700ppm de L'extrait EAECuVLC est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [24].donnant une efficacité maximale de l'ordre de 80.61%.

D'après la littérature [24, 25], si la différence entre les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} en absence et en présence de l'inhibiteur est supérieure à 85 mV, l'inhibiteur peut être classé comme type cathodique ou anodique, par contre si cette différence est inférieur à 85 mV l'inhibiteur est de type mixte.

➤Dans notre cas, le décalage maximal de la valeur du potentiel est de l'ordre de 58,6mV, ce qui suggère que L'extrait EAECuVLC est un inhibiteur de type mixte.

➤Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière, avec l'ajout de L'extrait EAECuVLC cela confirme le mode mixte d'inhibition de ce dernier [26].

➤Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques qu'ils sont en bonne concordance.

IV.4.3:Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes :

Les variations de l'efficacité inhibitrice obtenus par les trois techniques (la gravimétrie, la spectroscopie) d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation) en fonction de la différentes concentration de L'extrait EAECuVLC sont présentées dans la figure IV.17 suivante:

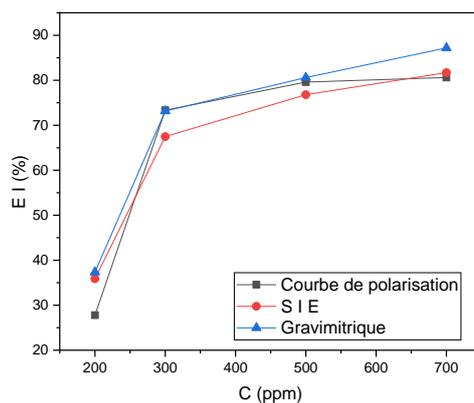


Figure IV.16: Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution (1M) et à différentes concentration de L'extrait EAECuVLC et à 20°C.

D'après la figure IV.16 on a constaté qu'il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des trois techniques étudiées.

Références Bibliographiques:

- [1] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ steel solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Science* (62) , 163-175 , 2012.
- [2] X. Li, D. Shuduan, F.H.M. Guannan, " Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. *Corros*", *Sci*,51,(2009),620-634.
- [3] M.H.GONZALEZ, "Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂", Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2011.
- [4] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* 52 (3), 933-942, 2010.
- [5] S.A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon, A. P. Udoh, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic technique, *Arabian journal of chemistry*, *Arabian journal of chemistry* 9, 209-224, 2016.
- [6] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, P. Prakash , Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion, *Arabian Journal of Chemistry* 10, 2343-2354, 2017.
- [7] M. Lebrini; "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille (2006).
- [8] M. Lebrini et al, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloid extract from *Oxandra asecckii* plant, *Corr. Sci.* 53 , (2011),687-695.
- [9] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, *Corr. Sci.* 47, (2005) ,385–395.
- [10] S. Papavinasam, *Journal of science and engineering*, Vol 62, n°1, NACE International, Houston, TX, (January 2006),.
- [11] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloid extract from *Oxandra asbeckii* plant, *Corrosion Science* 53 (2), 687-695, 2011.

- [12] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyyatkashani, *mater. chm. phys*, 131 (2012), 621-633.
- [13] A. Singh, And M. A. Quraishi, *int. j. corros.* doi/10.1155/2010/275983.
- [14] O. Rodovici, *ann. univ. ferrara (italie)*, 178, (1965).
- [15] P. Bommersbach, thèse de doctoract, institut national des sciences appliquées de lyon,(2005).
- [16] K .DOB,"Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux", Thèse de doctorat, Université 20 Aout 1955 Skikda,(2018).
- [17]E. Bayol, A.A.G, M. Dursun, K. Kayakırılmaz,*Acta physico-Chimicasinica*, and 24(12), 2236-2242.
- [18]L .Afia, R.Salghi, L. Bammou Lh., Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, *Acta Metall. Sin.* 25 ,10 (2012).
- [19]A .Yurt, A.Balaban., S.UstÄun Kandemir, G. Bereket, B. Erk, *Mater. Chem. Phys.* 85, 420 (2004).
- [20]J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, Sd Edition, Mc Graw-Hill, 1973.
- [21] M. H. GONAZALEZ, "Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂",Thèse de doctorat de l'université de toulouse, 2011.
- [22] LaamarMy Rachid., *Les Technologies de laboratoire*, 2010, N° 20.
- [23] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti,The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) ,260–267.
- [24]Li.Xianghong , " Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution", *Corros. Sci.*, 51 (2009), 620-634.
- [25]A .Zarrouk, B.Hammouti, T.Lakhlifi, M..Traisnel, H.Vezin, F.Bentiss, New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies. *Corrosion Science*, 2015. 90, p. 572-584.
- [24]C.B Verma, M. Quraishi, and A. Singh, 2-Aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and

quantum chemical investigation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015. 49, p. 229-239.

[26]K.V Kumar, M.S.N. Pillai, and G.R. Thusnavis, *Seed* extract of *Psidium guajava* as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium. Journal of Materials Science & Technology, 2011. 27(12),p. 1143-1149

***Conclusion
générale***

Conclusion générale

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

- Le premier est l'extraction des principes actifs à partir de la plante *Cotyledon umbilicus-veneris* L. *Crassulaceaea* par les procédés connus pour l'utiliser comme inhibiteur de corrosion de l'acier API 5L Gr-B dans le milieu acide HCl (1M).
- Le second est consacré à l'étude du comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le pouvoir inhibiteur de l'extrait par différentes techniques, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. On a pu démontrer que l'extrait possède de bonnes propriétés inhibitrices.

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

➤ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait jusqu'à l'obtention d'un taux de recouvrement de 87,20 % à 700 ppm (20°C) et diminue avec la croissance de la température.

➤ La diminution de la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées de l'extrait.

➤ Le tracé des courbes de polarisations montre que l'extrait de la plante joue le rôle d'un inhibiteur mixte.

➤ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir.

➤ Les valeurs négatives de l'énergie libre confirment la spontanéité du processus d'adsorption.

➤ La valeur calculée de l'énergie libre met en évidence la nature physique de l'adsorption.

➤ Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent augmentation de la résistance de transfert de charge (qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion) lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Preuve de la formation d'une couche protectrice.

➤ Les résultats obtenue à partir des trois méthodes sont on bonnes concordances (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance).

Perspectives :

- On a préparé d'autres extraits de la plante *Cotyledon umbilicus-veneris* L. Crassulaceae comme le dichlorométhane et butanolique pour terminer les études de cette plante comme inhibiteur de corrosion.
- Tester ces extraits comme qu'additifs dans l'électrodéposition.