



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 :

**Étude de l'efficacité inhibitrice de la plante Ephédra  
major utilisée comme inhibiteur de la corrosion de  
l'acier au carbone dans un milieu acide**

Présenté par :

**DakhliAbir**

**Douichine Ahlem**

Devant le jury :

BenahmedMerzoug

Prof

Université de Tébessa

Président

BoukhedenaWafia

MCB

Université de Tébessa

Encadreur

Chabi Kawther

MAA

Université de Tébessa

Examineur

Date de soutenance : 23/09/2020



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** :

**Étude de l'efficacité inhibitrice de la plante Ephédra major utilisée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide**

**Présenté par :**

**DakhliAbir**

**Douichine Ahlem**

**Devant le jury :**

Benahmed Merzoug Prof Université de Tébessa Président

BoukhedenaWafia MCB Université de Tébessa Encadreur

ChabiKawtherMAA Université de Tébessa Examineur

Date de soutenance :23/09/2020



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: Dakhlil Abir & Douichine Ahlem

N° de carte d'étudiant: (1) M201534022644 (2) M201534021670

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 produits Naturels

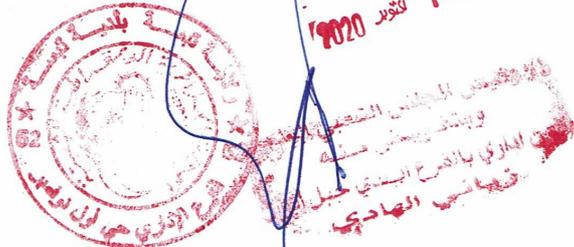
Intitulé du mémoire: Etude de l'efficacité inhibitrice de la plante Ephedra major comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans milieu acide

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: 13/10/2020

Signature des étudiants (es):

(1): Abir (2): Douichine



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 candidats(es) :**

Nom et prénom du candidat : Sakli Abir et Douichine Ahlem

Intitulé du Sujet : Etude de l'efficacité inhibitrice de la plante Epecha major comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans milieu acide.

**Données d'identification du membre de jury :**

Nom et prénom : BENAHMED Merzoug

Grade : Professeur

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi - Tébessa

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

Différence, Tables des symboles  
Unités  
Table des abréviations  
Fautes de frappe

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Les réserves sont levées

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 25/10/2020

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

BENAHMED Merzoug



# **Dédicace**

**Nous dédions ce modeste travail a :**

**A nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leur soutien, sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.**

**A nos très chers frères et sœurs.**

**A nos amis (es).**

**A tous ceux qui nous sont chers.**



## Remerciement

**Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail**

**Nous tenons à adresser notre remerciement les plus chaleureux et notre profonde gratitude à notre encadreur Mme. BoubhedenaWafiamaitre de conférences, à *l'Université de Tébessa pour nos avoir proposé le thème de ce mémoire. C'est grâce à sa grande disponibilité, ses conseils, ses orientations et ses encouragements que nous avons pu mener à bien ce travail.***

***Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait Benahmed Merzougen étant président du jury et Chabi Kawther d'avoir accepté d'examiner ce travail.***

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

**Nos profonds remerciements vont également à tous mes collègues sans exception, nous n'oublions pas de remercier toutes les personnes qui nous facilité la tâche.**

## ***Résumé***

L'effet de l'extrait butanolique de la plante *Ephedramajorsur* la corrosion de l'acier XC35 dans la solution HCl1M a été étudié par les méthodes de perte en poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent que l'extrait est un bon inhibiteur de corrosion et le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'étude de l'effet de la température révèle la diminution d'inhibition avec l'augmentation de cette dernière jusqu'à une inhibition maximale à 800 ppm. Le tracé des courbes de polarisation dévoile que l'inhibiteur est de type mixte. L'extrait butanolique de la plante *Ephedra majorsuit* l'isotherme d'adsorption de Langmuir et l'adsorption est de type physique.

**Mots clés :** Corrosion, Inhibition, Acier, Extrait de plante, Adsorption.

## ملخص

قمنا بدراسة تأثير مستخلص "*Ephedra Major*" على تآكل الفولاذ XC35 في حمض كلور الهيدروجين (1M HCl) باستعمال التقنيات الآتية: فقدان الوزن ، ومنحنيات الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية, حيث بينت الدراسة أن زيادة التركيز المستخلص في المحلول تؤدي إلى زيادة كفاءة التثبيط وصولاً عند التركيز 800 ج م م, و هذه الأخيرة تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة, كما بينت منحنيات الاستقطاب أن للمستخلص سلوك مثبط من النوع المختلط. و قد أثبتت هذه الدراسة أن الامتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق نموذج Langmuir. و امتزاز المثبط في هذه الحالة هو من النوع الفيزيائي.

**الكلمات المفتاحية :** التآكل, تثبيط, الفولاذ, مستخلص النبتة, الامتزاز.

## ***Abstract***

The effect of the butanolic extract of the plant *Ephedra major* on the corrosion of XC35 steel in solution HCl 1M was studied by weight loss methods, polarization curves and spectroscopy of electrochemical impedance. The results show that the extract is a good corrosion inhibitor and the rate of inhibition increases with increasing concentration. The study of the effect of temperature reveals the decrease in inhibition with the increase of the latter up to a maximum inhibition at 800 ppm. The plot of the polarization curves reveals that the inhibitor is of the mixed type. The butanol extract from the plant *Ephedra major* follows the Langmuir adsorption isotherm and the adsorption is physical.

**Keywords:** Corrosion, Inhibition, Steel, Plant extract, Adsorption.

## Liste des symboles

symbole	Signification	unité
<b>t</b>	Temps	Heure
<b>s</b>	Surface de l'acier	Cm <sup>2</sup>
<b>m</b>	Masse	mg
<b>V<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion	mg/cm <sup>2</sup> .h
<b>EI</b>	Efficacité inhibitrice	%
<b>θ</b>	Taux de recouvrement	-
<b>I<sub>corr</sub></b>	Densité du courant de corrosion	mA/cm <sup>2</sup>
<b>α</b>	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
<b>R<sub>p</sub></b>	Résistance de polarisation	Ω. Cm <sup>2</sup>
<b>K<sub>ads</sub></b>	la constant d'équilibre du processus d'adsorption.	l/mg
<b>C<sub>inh</sub></b>	la concentration de l'inhibiteur.	(mg/l) ou (ppm)
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potentiel de corrosion	mV/ECS
<b>Z</b>	Impédance	Ω. Cm <sup>2</sup>
<b>T</b>	Température	K
<b>R<sub>p</sub></b>	Résistance de polarisation	Ω.cm <sup>2</sup>
<b>E</b>	Potentiel	V
<b>R</b>	Constante des gaz parfait	J/K.mol
<b>ΔG°<sub>ads</sub></b>	Energie d'adsorption libre	J/mol

<b><math>\Delta S^{\circ}ads</math></b>	L'entropie standard d'adsorption	J/mol. K
<b><math>\Delta S^{\circ}a</math></b>	L'entropie standard d'activation	J/mol.K
<b><math>\Delta H^{\circ}a</math></b>	L'enthalpie standard d'activation	KJ/mol
<b><math>\Delta H^{\circ}ads</math></b>	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
<b><math>Ea</math></b>	Energie d'activation	KJ/mol
<b>h</b>	Constante de Planck	J. K <sup>-1</sup>
<b><math>Rtc</math></b>	Résistance de transfert de charge	Ohm. cm <sup>2</sup>
<b><math>Cdc</math></b>	Capacité de la double couche	µF/cm <sup>2</sup>
<b><math>ZIm</math></b>	Partie imaginaire de l'impédance	Ohm. cm <sup>2</sup>
<b><math>ZRe</math></b>	Partie réelle de l'impédance	Ohm. cm <sup>2</sup>
<b><math>\beta a</math></b>	Coefficient de Tafel anodique	mV/ECS
<b><math>\beta c</math></b>	Coefficient de Tafel cathodique	mV/ ECS
<b><math>Na</math></b>	Nombre d'Avogadro	Atomes. mol <sup>-1</sup>
<b>F</b>	Fréquence	Hz

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique.
NACE	National association of corrosion engineers
HCl	Acide chlorhydrique.
1.0 M	Une fois molaire
DCM	Dichlorométhane.
<i>n</i> -BuOH	Butanol.
AcOEt	Acétate d'éthyle.
ER	Électrode de référence.
ET	Électrode de travail.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide Sulfurique
Hz	Hertz
CE	Contreélectrode.
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ECS	Electrode de Calomel Saturé.
OCP	Potentiel circuit ouvert
EBEM	Extrait butanolique de la plante <i>Ephedra Major</i>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau II.1 :</b> Composition chimique de l'acier XC35 .....	25
<b>Tableau II.2 :</b> Résultat des tests phytochimiques effectués sur les extraits de la plante " <i>Ephedra major</i> " .....	37
<b>Tableau III.1 :</b> Paramètres de corrosion de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM .....	42
<b>Tableau III.2 :</b> Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EBEM. ....	44
<b>Tableau III.3 :</b> Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM .....	46
<b>Tableau III.4 :</b> Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBEM. ....	48
<b>Tableau III.5 :</b> Paramètres de corrosion de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids .....	51
<b>Tableau III.6 :</b> Paramètres d'activation ( $E_a$ , $\Delta H_a$ et $\Delta S_a$ ) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM .....	57
<b>Tableau III.7 :</b> Les valeurs de coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures. ....	60
<b>Tableau III.8 :</b> Constantes d'adsorption $K_{ads}$ à différentes températures.....	61
<b>Tableau III.9 :</b> Paramètre thermodynamique de l'EBEM en milieu HCl.....	62
1M pour différentes températures .....	62

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b> photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Corrosion du fer en milieu acide.....	6
<b>Figure I.3 :</b> Structure atomique et électrique de l'interface métal – solution.....	8
<b>Figure I.4:</b> Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire[9]. ..	8
<b>Figure I.5:</b> Corrosion localisée.....	9
<b>Figure I.6 :</b> Corrosion généralisé.....	10
<b>Figure I.7:</b> Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	14
<b>Figure I.8 :</b> Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	14
<b>Figure I.9 :</b> Schéma descriptif de l'adsorption physique.....	16
<b>Figure. II.1 :</b> Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).....	23
<b>Figure. II.2.</b> Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	24
<b>Figure. II. 3 :</b> Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique.....	25
<b>Figure. II.4 :</b> Appareil de polissage (Grinder-Polish).....	26
<b>Figure. II.5 :</b> Dispositif de mesures électrochimiques.....	26
<b>Figure II.6:</b> Photo d' <i>Ephedra major</i> .....	27
<b>Figure II.7:</b> Evaporateur rotatif.....	29
<b>Figure II.8:</b> Montage de l'extraction liquide/liquide.....	29
<b>Figure II.9:</b> Organigramme d'extraction et d'évaporation de la plante " <i>Ephedra major</i> ".....	30
<b>Figure II.10:</b> montage à reflux de feuille d' <i>Ephedra major</i> (a) et filtration du mélange (b).....	31
<b>Figure II.11:</b> test de révélation d'amidons.....	32
<b>Figure II.12:</b> test de révélation des tanins catéchiques.....	32
<b>Figure II.13:</b> test de révélation des anthocyanes.....	33
<b>Figure II.14:</b> test de révélation des flavonoïdes.....	33
<b>Figure II.15:</b> test de révélation des tanins catéchiques.....	34
<b>Figure II.16:</b> test de révélation des composés réducteurs.....	34

<b>Figure II.17:</b> test de révélation d'hétérosides stéroïdiques et triterpénique .....	35
<b>Figure II.18:</b> test de révélation des triterpénique .....	35
<b>Figure II.19:</b> test de révélation des alcaloïdes, (a) réactif de Wagner et (b) réactif de Dragendorff ....	36
<b>Figure II.20:</b> test de révélation les coumarines .....	36
<b>Figure III.1 :</b> Evolution de la vitesse de corrosion $V_{corrG}$ et de l'efficacité inhibitrice $IE_G$ en fonction de différentes concentrations de l'EBEM .....	42
<b>Figure III.2 :</b> Evolution de la de la vitesse de corrosion $V_{corrG}$ et de l'efficacité inhibitrice $IE_G$ en fonction du temps d'immersion. ....	43
<b>Figure III.3 :</b> Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier XC35 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM .....	45
<b>Figure III.4 :</b> Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier XC35 dans HCl 1M à différentes concentration de l'EBEM à 20°C .....	46
<b>Figure III.5 :</b> Tracés d'impédance électrochimique de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes concentrations à 20°C .....	47
<b>Figure III.6 :</b> Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du EBEM .....	49
<b>Figure III.7 :</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du EBEM inhibiteur obtenue par : (a) perte de poids, (b) courbes de polarisation, (c) diagrammes d'impédance .....	50
<b>Figure III.8 :</b> Influence de la température sur la vitesse de corrosion avec et sans inhibiteur de l'acier XC35 dans HCl 1M.....	52
<b>Figure III.9 :</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice $IE_G$ (%) en fonction de la concentration de l'EBEM à différentes températures.....	53
<b>Figure III.10 :</b> Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBEM à différentes températures.....	54
<b>Figure III.11 :</b> La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBEM .....	55
<b>Figure III.12 :</b> La variation de $\ln V_{corrGT}$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBEM. ....	56
<b>Figure III.13 :</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures.....	58

<b>Figure III.14</b> :Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes température .....	58
<b>Figure III.15</b> :Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes température .....	59
<b>Figure III.16</b> :Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures.....	59
<b>Figure III.17</b> : Evolution de $\Delta G_{ads0}$ en fonction de la température. ....	62
<b>Figure III.18</b> : Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température.....	64

## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale</i> .....	1
<i>Chapitre I Etude Bibliographique</i> .....	4
I. Introduction.....	5
Partie 1 : Généralités sur la corrosion.....	5
I.1.1. Définition de la corrosion .....	5
I.1.2. Réactions de la corrosion.....	6
I.1.3. La base de la corrosion .....	7
I.1.4. Les différents modes de corrosion .....	7
I.1.5. Aspects de la corrosion.....	9
I.1.6. Effet de divers paramètres sur la corrosion.....	10
Partie 2 : Méthodes de protection contre la corrosion .....	11
I.2.1. Protection électrochimique .....	11
I.2.2. Protection par revêtement .....	11
I.2.3. Protection par inhibiteur .....	12
I.2.4. Définition de l'inhibiteur.....	12
I.2.5. Classes d'inhibiteurs.....	12
I.2.6. Classification par mécanisme réactionnelle .....	12
I.2.7. Classification par réaction partielle.....	13
I.2.8. Inhibiteur d'origine naturelle.....	15
I.2.9. Condition et propriétés d'utilisation .....	15
I.2.10. Les modèle d'adsorption .....	16
I.2.11. Isothermes d'adsorption.....	17
<i>Chapitre II Méthodes et procédures expérimentales</i> .....	21
II.1 Introduction.....	22
II.2 Méthode gravimétrique .....	22
II.3. Techniques électrochimiques .....	23
II.3.1. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert (OCP).....	23
II.3.2. Courbes de polarisation (méthode stationnaire).....	24
II.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode non stationnaire).....	25
II.4. Procédures expérimentales.....	25
II.4.1. Matériau utilisé.....	25
II.4.2. Préparation des plaques d'acier.....	25

II.4.3. Préparations des solutions.....	26
II.4.4. Dispositifs expérimentaux .....	26
II.5. Préparation de l'extrait et révélation phytochimique .....	27
II.5.1. Préparation de l'extrait.....	27
<i>Chapitre III</i> Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait n-butanol de la plante <i>Ephedra major</i> (EBEM) en milieu acide .....	39
III.1 Introduction .....	40
III.2 Etude du pouvoir inhibiteur de l'EBEM à 20°C .....	40
III.2.1 Les mesures de la perte de poids.....	41
III.2.2 Potentiel en circuit ouvert .....	44
III.2.3 Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	45
III.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	47
III.3 Etude de l'effet de la température par les mesures de la perte de poids.....	50
III.3.1 Détermination des énergies d'activation.....	54
III.3.2 Isotherme d'adsorption .....	57
<i>Conclusion générale</i> .....	70

***Introduction  
générale***

### Introduction générale

La corrosion des métaux est un phénomène de dégradation de ces matériaux sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents. Cette corrosion est assimilable à un gaspillage de matières premières, et elle peut provoquer des accidents graves, y compris une pollution de l'environnement. En raison de la viabilité de l'acier, son coût élevé de production et d'installations, la plupart des industries ont adopté plusieurs mesures visant à prolonger la durée de vie de ce métal largement utilisé [1,2].

L'utilisation des acides trouve une large application dans tous les domaines de l'industrie. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. La recherche dans le domaine de la corrosion a connu une très large expansion au cours des dernières années, elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables. En matière de protection, l'utilisation des produits d'origine naturelle biodégradable et moins coûteux s'avère indispensable. Les extraits de plantes sont généralement obtenus par des procédés d'extraction simples [3,4] et présentent de bonnes propriétés inhibitrices.

C'est dans ce contexte qu'intervient notre étude qui a pour objectif principal l'étude du pouvoir inhibiteur de l'extrait butanolique de la plante *Ephedra major* sur la corrosion de l'acier au carbone XC35 en milieu acide chlorhydrique (1M). Nous avons employé des techniques électrochimiques dans l'étude du phénomène de la corrosion de cet acier au carbone à savoir la gravimétrie qui est une méthode de mesure directe et les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et transitoires (impédance électrochimique). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait butanolique de la plante *Ephedra major* de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M.

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.

Le deuxième chapitre présente la préparation de l'extrait et révélation phytochimique ainsi que les méthodes d'étude permettant l'analyse et la compréhension du phénomène de la corrosion.

Le troisième chapitre a été dédié à l'étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl (1M) avec pour objectifs l'étude de l'effet de la concentration, de l'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion, de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que de la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.

A la fin, nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale.

### ***Références bibliographiques***

[1] A. FIALA, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse doctorat d'état en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Frères Mentouri Constantine, (2007).

[2] L. LAHCENE, Y. HAREK, Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Poly(4-Vinylpyridine), PortugaliaeElectrochimica Acta Vol. 22, pp. 227-247, 2004

[3] J.C. DA ROCHA, J.A.C.P. GOMES, E. D'ELIA, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corrosion Science Vol. 52 (7), pp. 2341-2348, 2010.

[4] V.V. TORRES, R.S. AMADO, C.F. DE SA, T.L. FERNANDEZ, C.A.S. RIEHL, A.G. TORRES, E. D'ELIA, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, Corrosion Science Vol. 53 (7), pp. 2385-2392, 2011.

# *Chapitre I*

*Etude Bibliographique*

## I. Introduction

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant [1]. Elle peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé comme la pollution et la contamination[2].

Pour protéger la matière contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [3].

### Partie 1 : Généralité sur la corrosion

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

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

1. La norme ISO 8044 définit la corrosion d'un métal comme une interaction physicochimique 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 [4].
2. NACE (National Association of Corrosion Engineers) définit la corrosion comme étant 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), ou un environnement liquide (eau de mer par exemple) ou bien un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles, chimiques ou pétrochimiques d'extraction pétrolière) [5].



Figure I.1: photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

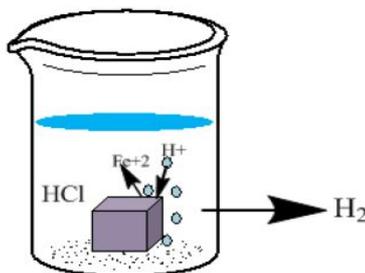
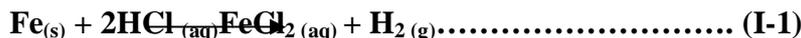
**I.1.2. Réactions de la corrosion**

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



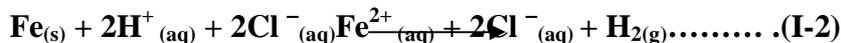
Exemple :

La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique définie par la réaction suivante :



**Figure I.2 :** Corrosion du fer en milieu acide

a) *En milieu aqueux :*



- ✓ L'agent oxydant est le proton solvate :  $\text{H}^+_{(aq)}$ .
- ✓ Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvate :  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et l'hydrogène gazeux  $\text{H}_{2(g)}$ .
- ✓ Les ions chlorurene participent pas directement à la réaction, donc :



La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout selon la réaction suivante :

- ✓ Réaction anodique de dissolution du métal (Fe)



- ✓ Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)



b) *On milieu neutre et alcalin :*

La corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité

Exemple :



L'équation (I-6) fait également apparaître l'eau car, en absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée (plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, on distingue :

- ✓ La corrosion humide (corrosion à température ambiante).
- ✓ La corrosion sèche (corrosion à haute température) [6].

### I.1.3. La base de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [7]

### I.1.4. Les différents modes de corrosion

Il existe plusieurs modes d'agressivité parmi lesquels on distingue :

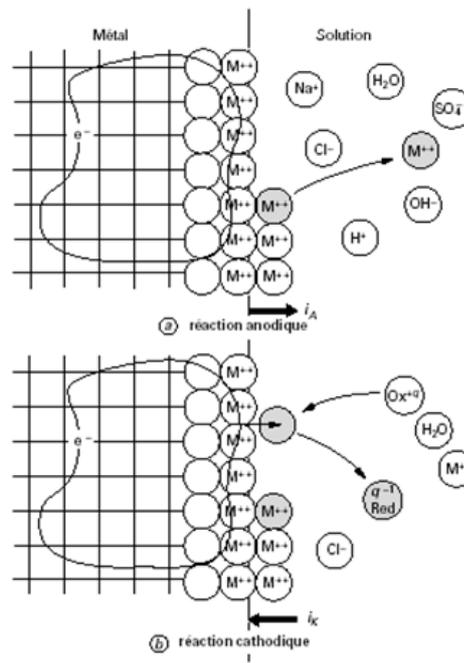
- ❖ La corrosion chimique
- ❖ La corrosion électrochimique
- ❖ La corrosion biochimique (la bio corrosion)
- ❖ La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

#### I.1.4.1. Corrosion chimique

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte.

#### I.1.4.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [8,9].

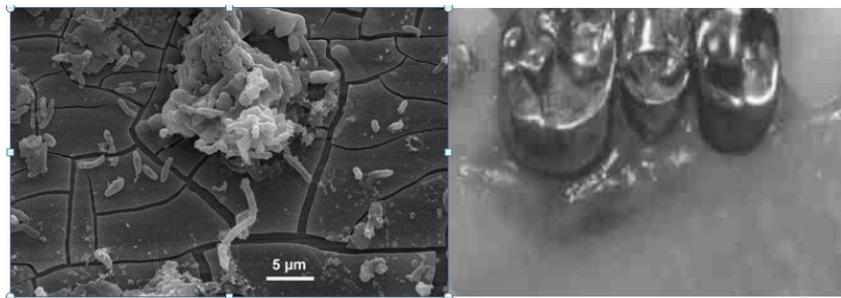


**Figure I.3 :** Structure atomique et électrique de l'interface métal – solution.

#### I.1.4.3. Corrosion biochimique (la bio corrosion)

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement. En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par :

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bactéries).



**Figure I.4:** Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire [9].

#### I.1.4.4. Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations...etc.

#### I.1.5. Aspects de la corrosion

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

##### I.1.5.1. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal a un taux bien supérieur au reste de la surface et elle peut avoir plusieurs formes [10,11], telle que : la corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse, la corrosion galvanique, la corrosion inter granulaire, la corrosion sélective et la corrosion bactérienne.



**Figure I.5:** Corrosion localisée

- ✓ Corrosion par piqure : Elle peut progresser en profondeur. Elle se manifeste essentiellement en présence d'ions chlorure. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.
- ✓ Corrosion galvanique : Dite aussi corrosion bimétallique c'est des formes les plus courantes de corrosion en milieu. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux différents.
- ✓ Corrosion sélective : C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- ✓ Corrosion cavernueuse : La corrosion cavernueuse ou corrosion par crevasses est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.
- ✓ Corrosion sous contrainte : La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

- ✓ Corrosion inter granulaire : C'est une attaque sélective aux joints de grains
- ✓ La corrosion bactérienne : La corrosion bactérienne est due au développement des organismes vivants sur des surfaces métalliques modifiant.
- ✓ Corrosion-fatigue : La corrosion-fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire

### I.1.5.2. Corrosion uniforme

Appelée aussi corrosion généralisée. C'est une forme de corrosion dans laquelle la perte est pratiquement uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu [12].

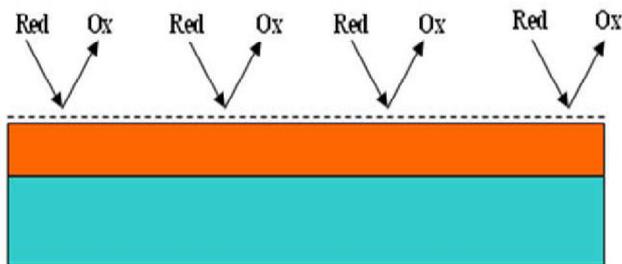


Figure I.6 : Corrosion généralisée

### I.1.6. Effet de divers paramètres sur la corrosion

- ✓ Effet de la température

L'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, par ce qu'elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réactions et de transport de charges [12].

- ✓ Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en 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 [13].

- ✓ La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [14].

- ✓ Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est dénaturé à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration

des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [15].

## Partie 2 : Méthodes de protection contre la corrosion

### I.2.1. Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. On distingue deux méthodes de protection [16] :

- Protection cathodique : le métal protéger sera la cathode de la pile et aura l'oxydation sur l'autre électrode
- Protection anodique : le métal protéger sera ici l'anode mais on fait en sorte que la réduction anodique forme une couche protectrice du métal.

### I.2.2. Protection par revêtement

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent [16].

1. *Protection par revêtements non métalliques* : C'est une protection physique
  - ✓ Peintures
  - ✓ Résine
  - ✓ Matières plastiques [17,18].
2. *Protection par revêtements métalliques* : Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Il existe deux types de revêtements métalliques ceux plus nobles que le substrat cathodique et ceux moins nobles que le substrat anodique [16].
  - a) *Revêtement anodique* : c'est le dépôt d'un métal plus réducteur par :
    - ✓ Electrolyse
    - ✓ En le plongeant dans le métal fondu.
  - b) *Revêtement cathodique* : c'est le dépôt d'un métal moins réducteur que : fer chrome, nickel, (chromage, nickelage).
    - ✓ Ils ne seront quasiment pas corrodés.

- ✓ Mais s'il y a rupture de la couche, ils vont servir de cathode et le fer sera alors corrodé.

### **I.2.3. Protection par inhibiteur**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion du métal. Ils peuvent agir sur le métal en modifiant son état de surface ou en intervenant sur les réactions anodiques ou cathodiques, ils forment une couche mono moléculaire sur le métal en créant une barrière avec le milieu extérieur. [19].

### **I.2.4. Définition de l'inhibiteur**

D'après la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [20].

### **I.2.5. Classes d'inhibiteurs**

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- ❖ Par formulation du produit :
  - ✓ Inhibiteurs organiques.
  - ✓ Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- ❖ Par mécanisme réactionnel :
  - ✓ Inhibiteurs d'adsorption.
  - ✓ Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- ❖ Par réaction partielle [21] :
  - ✓ Inhibiteurs anodiques.
  - ✓ Inhibiteurs cathodiques.
  - ✓ Inhibiteurs mixtes.

### **I.2.6. Classification par mécanisme réactionnelle**

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'interface et principes d'action, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption. Soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat.

**a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [22]. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité [23].

**b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

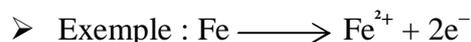
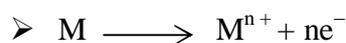
Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (oxyde/électrolyte) et (métal/oxyde) mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) [24].

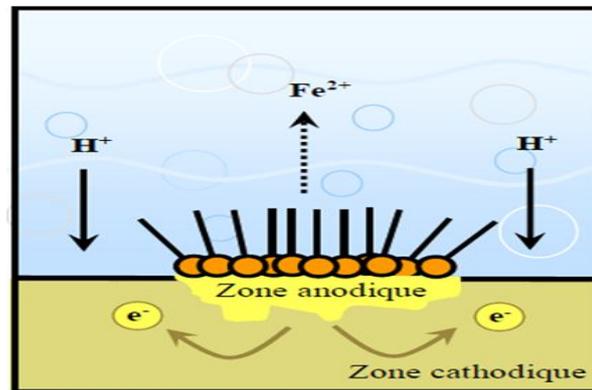
**I.2.7. Classification par réaction partielle**

La précipitation d'un produit insoluble peut se faire sur les anodes, cathodes ou à la fois sur les anodes et les cathodes, donc on distingue les [16]:

## ❖ Inhibiteurs anodiques (figure I.7):

- ✓ Diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- ✓ Très nombreux.
- ✓ Substances inorganiques comme, silicates, chromates.
- ✓ Sont très efficaces et souvent utilisés.
- ✓ Sont généralement une propriété indésirable.
- ✓ Sont souvent désignés comme dangereux [25].
- ✓ Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :

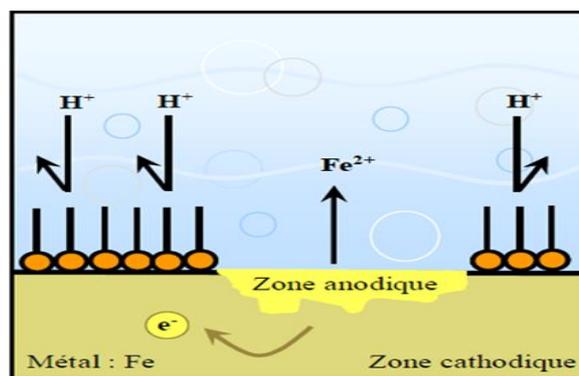




**Figure I.7:** Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

❖ Inhibiteurs cathodiques (figure I.8) :

- ✓ Diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- ✓ Sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique.
- ✓ Précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts.
- ✓ Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :
  - $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$  (milieu acide non aéré).
  - $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  (milieu acide aéré).



**Figure I.8 :** Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

❖ Inhibiteurs mixtes :

- ✓ Sont un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique.
- ✓ Diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

- ✓ Agissent sur les anodes et les cathodes.

### **I.2.8. Inhibiteur d'origine naturelle**

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 [26,27]. L'activation d'inhibition de la corrosion dans beaucoup d'extraits issus des plantes pourrait être due à la présence des constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, les flavonoïdes, des tannins et des composés polycycliques améliore normalement le film à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion [1].

### **I.2.9. Condition et propriétés d'utilisation**

#### **a) Conditions d'utilisation**

Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- ✓ Soit comme protection permanente
- ✓ Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage).

Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection :

- ✓ Protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion,
- ✓ Addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [1].

#### **b) Propriétés d'inhibiteurs**

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- ✓ Être stable en présence des autres constituants du milieu,
- ✓ Être stable aux températures d'utilisation,
- ✓ Être efficace à faible concentration,
- ✓ Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles
- ✓ Être compatible avec les normes de sécurité (non-toxicité) [28].

### I.2.10. Les modèle d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites [29].

Ce phénomène peut être mis en évidence par :

- ✓ L'étude des isothermes d'adsorption.
- ✓ L'examen de la surface par des techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS) [30].

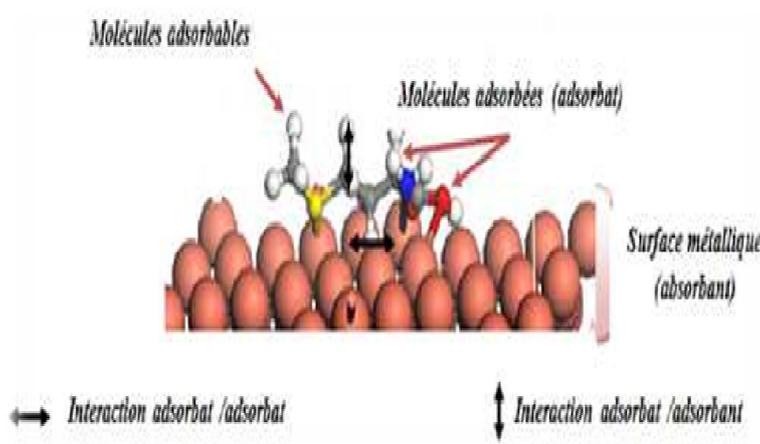
L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir physisorption et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [1].

#### I.2.10.1. Adsorption chimique

La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [1]. L'adsorption chimique entre l'inhibiteur et l'adsorbant consiste en la mise en commun de paires d'électrons formant des liaisons covalentes et /ou par des interactions électrostatiques dans les liaisons ioniques [30].

#### I.2.10.2. Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [1] (figure I.9).



**Figure I.9 :** Schéma descriptif de l'adsorption physique

### I.2.11. Isothermes d'adsorption

Les inhibiteurs présentent dans les composés organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. Certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisées pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion [31]. Pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes, il faut utiliser les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin [32,33]. Selon ces isothermes d'adsorption,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

- Isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots \dots (II.7)$$

- Isotherme d'adsorption de Temkin

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh} \dots \dots \dots (II.8)$$

- Isotherme d'adsorption de Frumkin

$$\ln \left[ \frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln K_{ads} + \alpha \theta \dots \dots \dots (II.10)$$

- Isotherme d'adsorption de Freundlich

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \dots \dots \dots (II.11)$$

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

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

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

$C_{inh}$ : la concentration de l'inhibiteur.

## ***Références bibliographiques***

- [1] H. HANANE, thèse Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, (2015).
- [2] P. GRENAND, C. MORETTI, H. JACQUEMIN, M.F PREVOST, Pharmacopées traditionnelles en Guyane, IRD Edition, Paris, (2004).
- [3] P. BOMMERSBACH, Thèse de doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [4] G. BERANGERA, H. MAZILLE, Corrosion des métaux et alliages : mécanisme et Phénomène, Edition Lavoisier, 412, Hermès Science Publications, (2002).
- [5] D. LANDOLT, Traité des matériaux corrosion et chimie de surface des métaux, Edition Alden Press, Oxford, GB, (1993).
- [6] H. ELBAKOURI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, Mémoire de DES, Université Mohammed 1 Oujda, Maroc, (2000).
- [7] R. MEHIBIL, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, Mémoire de Magistère, Université de Skikda, (2008).
- [8] S. BENSAADA, Effet des inhibiteurs de corrosion  $ZnCl_2$ ,  $Na_2MoO_4$  et  $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$  sur le comportement de l'acier pour armature à béton en milieu oxydant  $NaCl$ , Université Mohamed Khider, B.P 145 Biskra, (2013).
- [9] R. PERRIN, J.P. SCHARFF, Chimie industrielle, Edition Dunod, 2<sup>ème</sup> édition, (2002).
- [10] J.C. SCULLY, Corrosion Protection Principes fondamentaux, Edition Masson Paris, (1995).
- [11] B.F. BROWN, A. AGRAWAL, R. W. STAEHLE, Localized Corrosion, Edition, NACE, (1974).
- [12] A. AMMAR, F.M. ELKHORAFI, Werkst und Korros, Vol. 24, pp.702-710, (1973).
- [13] R.D. KANE, S. SRINIVASAN, Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production, CLI International-INC, Houston, (1996).
- [14] P. BOUMERSBACH, C. DUMON, J.P. MILLET, Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism, 207<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), (2005).

[15] C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE, Corrosion et anticorrosion, Edition Lavoisier, Paris, (2002).

[16] <https://www.researchgate.net/publication/308995229>

[17] M. NOUREDDINE, T. thèse de magister, Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de la corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative.

[18] S. SOUHILA, Synthèse et caractérisation d'inhibiteur bi-fonctionnel à la corrosion des aciers de construction, (2010).

[19] B. RANI, B.B.J. BASU, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview, International Journal of corrosion, (2012).

[20] C. FIAUD, C. LEMAITRE, N. PEBERE, Inhibiteur de corrosion, In : G. BERANGER, H. MAZILLE, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Edition Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication, (2002).

[21] M. HIBA, Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale, Thèse de magister, Université du 20 Août 1955 – Skikda, Algérie, (2014).

[22] A.D. MCNAUGHT, A. WILKINSON, Compendium of Chemical Terminology, (IUPAC Chemical Data), (1997).

[23] I. BOUALI, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications, Université de Lorraine, Nancy, France, (2018).

[24] J.B. CAMBON, thèse de doctorat-Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2012).

[25] F. CONSTANTIN, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, En cotutelle Franco, Roumaine, (2011).

[26] A. M. ABDEL-GABER- B. A. ABD-EL-NABEY- I. M. SIDAHMED, A.M. EL-ZAYADY, M. SAADAWY M, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic -media, Corrosion science, Vol. 48 (9), pp, 2765-2779, (2006).

[27] M. KLISKIC, J. RADOSEVIC, S. GUDIC-V. KATALINIC, Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution, Journal of applied electrochemistry, Vol. 30 (7), pp.823-830, (2000).

- [28] M. FAUSTIN, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M-Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France-2013.
- [29] B. PASCALE, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, Lyon, France, 2005.
- [30] A.KARIMA, Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de L'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux, Thèse de doctorat, (2017).
- [31] X. LI, S. DENG, H. FU, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Science*, Vol. 62, pp.163-175, (2012).
- [32] 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques-*Arabian journal of chemistry*, *Arabian journal of chemistry*, Vol.9, pp. 209-224, (2016).
- [33] D. B. LEFT, M.ZERTOUBI, A.Irhzo, M. Azzi, Huiles ET Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux ET alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *J. Mater. Environ. Science*, Vol.4 (6) ,pp.855-866, (2013).

# *Chapitre II*

*Méthodes et procédures  
expérimentales*

## II.1 Introduction

L'interface métal-solution est un système complexe, ce qui nous induit à utiliser différentes méthodes expérimentales, pour étudier les phénomènes de corrosion et les propriétés de l'inhibiteur. La première partie de ce chapitre expose les méthodes et les techniques expérimentales à utiliser ainsi qu'une description générale des matériaux constituant les électrodes de travail, les milieux d'études (solutions corrosives) et les différents montages et appareillages utilisés pour chaque type de test (électrochimiques ou gravimétriques). Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté les différentes étapes de la préparation de l'extrait ainsi que les tests de révélation phytochimique.

## II.2 Méthode gravimétrique

Cette méthode, qui est relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface ( $S$ ) dans un milieu corrosif maintenu à température constante pendant un temps bien déterminé ( $t$ ) et à mesurer la différence de masse  $\Delta m$  des échantillons avant  $m_i$  et après  $m_f$  pour chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} = \frac{m_i - m_f}{t \cdot S} \dots \dots \dots (II - 1)$$

Dans cette relation :

$m_i$  : Masse initiale de l'échantillon avant l'immersion dans la solution en mg

$m_f$  : Masse final de l'échantillon après l'immersion dans la solution en mg

$S$  : surface totale de l'échantillon en  $cm^2$

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

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion  $mg/cm^2.h$

Le taux de recouvrement  $\theta$  et l'efficacité inhibitrice  $EI\%$  sont calculés par les équations suivantes :

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

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

Avec  $V_{corr}$  et  $V_{corr}^{inh}$  sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.



**Figure. II.1 :** Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).

### II.3. Techniques électrochimiques

La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique...) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges...) [1]. Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique.

Ces techniques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

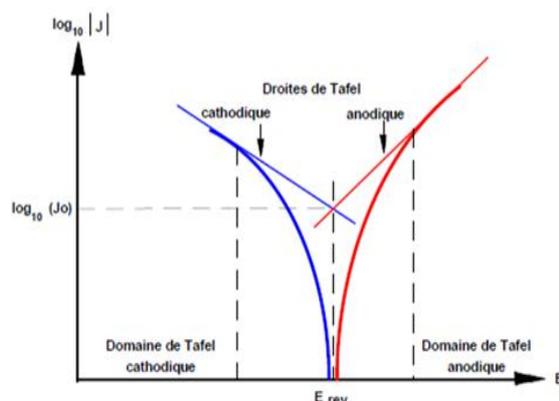
#### II.3.1. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est appelé aussi potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre. C'est une grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu. 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...) [2].

### II.3.2. Courbes de polarisation (méthode stationnaire)

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

À l'aide d'un potentiostat, on peut déterminer en appliquant, différents potentiels 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) [3]. Cette méthode permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $V_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [4]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i = f(E)$  (figure II.2), l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A/cm^{-2}$ ).



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

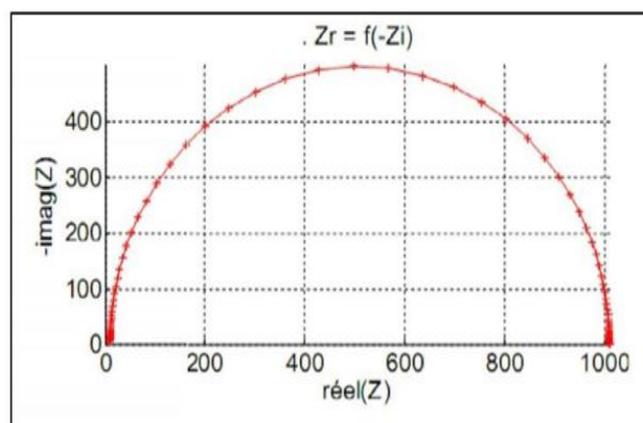
L'efficacité inhibitrice EI% en appliquant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \times 100 \dots\dots\dots (II - 4)$$

Dans cette relation,  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}^{inh}$  sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur (l'extrait de la plante) [7].

### II.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode non stationnaire)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale [5]. La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution [6].



**Figure. II. 3 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique

## II.4. Procédures expérimentales

### II.4.1. Matériau utilisé

Dans le cadre de cette étude le matériau utilisé est un acier au carbone notéXC35 très utilisé en générale à cause de ses bonnes caractéristiques mécaniques et sa bonne usinabilité. Cet acier est souvent employé dans la fabrication des axes, la boulonnerie et la forge. La composition chimique est donnée comme suit (pourcentage massique) dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 :** Composition chimique de l'acier XC35

Elément	Carbone	Manganèse	Silicium	Phosphore	Soufre	Fer
%	0,35	0,65	0,25	0,035	0,035	balance

### II.4.2. Préparation des plaques d'acier

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage à l'aide d'un appareil « GRINDER-POLISHE » (figure II.4). L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 80, 180, 320, 400, 800, 1200, 2400 et 4000, afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les aciers ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Puis on sèche les échantillons à l'aire libre.



**Figure. II.4 :** Appareil de polissage (Grinder-Polishe)

### II.4.3. Préparations des solutions

- Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue à partir de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% (Merck) en utilisant de l'eau distillée.
- Les essais ont été effectués à la présence de HCl 1M, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait de la plante "*Ephedramajor* ».

### II.4.4. Dispositifs expérimentaux

#### II.4.4.1. Appareillage

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique est un potentiostat-galvanostat, PGZ301 type Radiomètre, associé au logiciel « voltamaster4 » (figure II.5).



**Figure. II.5 :** Dispositif de mesures électrochimiques

#### II.4.4.2 Cellule électrochimique à trois électrodes

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

❖ Electrode de travail (ET)

Dans cette étude notre électrode de travail est un acier au carbone XC35 sous une forme carrée de dimensions  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  a été raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode de travail.

❖ Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée schématisée par la séquence électrochimique,  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{KCl}_{(s)}$  (ECS). Celle-ci présente un potentiel de  $+ 0.241\text{V}$  par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

❖ Electrode auxiliaire (CE)

L'électrode auxiliaire, ou la contre électrode utilisée, est un fil en platine.

## II.5. Préparation de l'extrait et révélation phytochimique

### II.5.1. Préparation de l'extrait

#### II.5.1.1. Matériel végétal

Les feuilles d'*Ephedra major* ont été récoltées dans la wilaya de Bejaïa, les feuilles d'*Ephedra* sont séchées à l'ombre à température ambiante pendant des semaines. (Figure.II.6).



**Figure II.6:** Photo d'*Ephedra major*.

Les feuilles sèches ont été coupées en petits morceaux. Ce morceau obtenu a été conservé dans des sachets en papier à température ambiante, dans un endroit sec et à l'abri de l'humidité et de la lumière jusqu'à son utilisation.

### II.5.1.2. Extractions

Les extraits utilisés au cours de nos études sont préparés selon le mode d'extraction de macération figure II.9.

#### a) Macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide)

La macération (extraction solide-liquide) est une opération qui consiste à laisser séjourner la matière végétale (coupées en petits morceaux) dans le mélange eau /méthanol (méthanol aqueux) pour extraire les principes actifs (composés phénoliques et flavonoïdes). Le protocole de la macération de cette plante est le suivant :

- Peser "m" grammes de la matière végétale ;
- Chauffer 30mld'eau jusqu'à ébullition ;
- Mettre la matière végétale (m g) sur le méthanol aqueux bouillant (30 :70) ;
- Agiter de temps en temps jusqu'à parfaite refroidissement ;
- Laisser macérer pendant 24 h, ensuite filtrer sur un coton ;
- Récupérer le filtrat dans un flacon ;
- Répéter la procédure trois fois, pour récupérer le max de métabolites secondaire ;
- Les macéras hydro alcoolique de 3 jours sont placés dans un seul récipient.

#### b) Evaporation

La solution obtenue a été évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavap) (figure II.7) qui permet d'éliminer le solvant sous vide.

Le protocole d'évaporation est le suivant :

- ✓ Placer la solution dans le ballon d'évaporation ;
- ✓ Procéder à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant à une température inférieure à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux ;
- ✓ Le résidu a été dissous dans l'eau chaude et gardé au froid pendant 48 heures pour éliminer de la chlorophylle, les cires, les graisses ...etc.



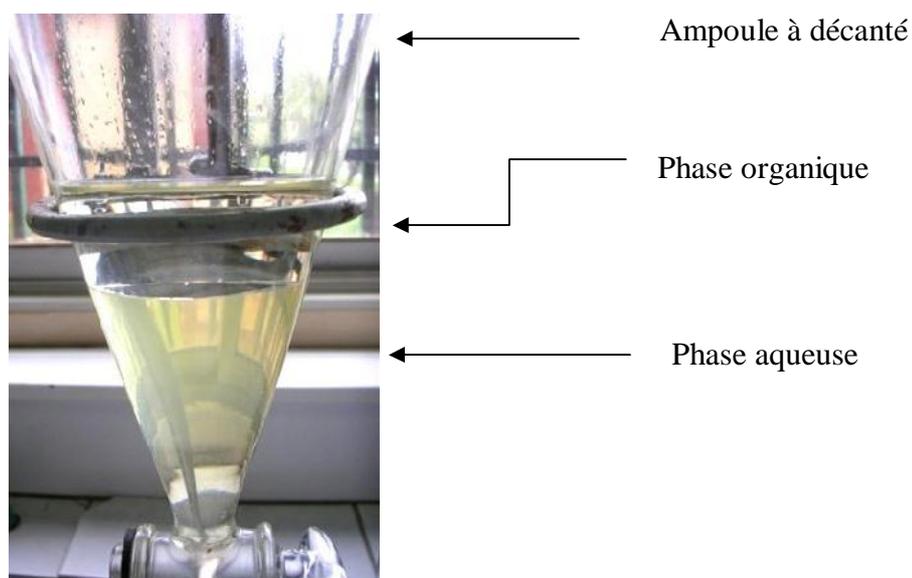
**Figure II.7:** Evaporateur rotatif

**c) Filtration et extraction**

Ensuite le mélange a subi une filtration. Le filtrat ainsi obtenu formant la phase aqueuse est soumis à une extraction liquide-liquide (figure II.8) on utilisant les solvants suivant dans un ordre de polarité croissant commençant par : le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol, on récupère à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, et après une concentration à sec, on a pesé les masses récupérés.

Au total, trois extraits ont été obtenus :

- Extrait dichlorométhane (DCM),
- Extrait acétate d'éthyle (AcOEt),
- Extrait n-butanol (n-BuOH).



**Figure II.8:** Montage de l'extraction liquide/liquide.

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



Figure II.9: Organigramme d'extraction et d'évaporation de la plante "*Ephedra major*"

### II.5.1.3. Révélation phytochimiques

La détection des différentes familles de composés chimiques existant dans la plante est l'un des objectifs essentiels de l'examen phytochimique. Ceci constitue la première étape de la recherche des molécules actifs présentes dans la plante étudiée.

Les tests phytochimiques sont basés sur des essais de solubilités, des réactions de coloration et de précipitation, ainsi que des examens sous lumière ultraviolette.

Dans notre travail, nous avons exposé le matériel végétal aux différents voies de macérations.

Les extraits utilisés pour les tests ont été obtenus après une ébullition à reflux pendant une heure, de 10 g du matériel végétal dans 60 ml de solvant, suivie d'une filtration du mélange [7]. (Figure.II.10)



**Figure II.10:** montage à reflux de feuille d'*Ephedra major* (a) et filtration du mélange (b)

Le mélange est filtré et l'extrait aqueux est soumis aux tests suivants :

#### II.5.1.3.1. Macération a l'eau distillée

##### a) Recherche d'amidons

Dans un tube à essai on mélange 5 ml de l'extrait aqueux avec 10 ml d'une solution de NaCl saturée. Chauffer le mélange dans un bain marie jusqu'à l'ébullition. Ensuite on a ajouté le réactif d'amidon ( $KI + I_2$ ). Un test négatif est révélé par l'absence d'une coloration bleu violacé [7]. (Figure II.11)



**Figure II.11:** test de révélation d'amidons

**b) Recherche des saponosides :**

La détection des saponosides est réalisée en ajoutant 1,5 ml d'eau distillé à 2 ml de l'extrait aqueux, puis la solution est fortement agitée. Après 20 minutes la teneur en saponosides est évaluée [7].

- ❖ Pas de mousse = test négatif.
- ❖ Mousse moins de 1 cm = test faiblement positif.
- ❖ Mousse de 1-2 cm = test positif.
- ❖ Mousse plus de 2 cm = test très positif.

Un test positif est révélé par l'apparition d'une mousse de 1-2 cm.

**c) Recherche des tanins**

Un volume de 2 ml d'extrait, est additionné à 1 à 2 gouttes de la solution de  $\text{FeCl}_3$  à 1%. Après quelques minutes d'incubation, le chlorure ferrique développe une coloration verdâtre ou verte qui indique la présence des tanins catéchiques ou bleu-noirâtre qui révèle l'existence des tanins galliques [8]. L'apparition d'une coloration verdâtre indique la présence des tanins catéchiques. (Figure II.12)



**Figure II.12:** test de révélation des tanins catéchiques

**d) Recherche des anthocyanes**

On mélange 2 ml d'extrait aqueux avec 2 ml de HCl (2N) dans un tube à essai. On ajoute quelques gouttes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 10%. Un test négatif est révélé par l'absence d'une coloration rouge violacé [9]. (Figure II.13)



**Figure II.13:** test de révélation des anthocyanes

**II.5.1.3.2. Macération a l'éthanol****a) Recherche des flavonoïdes**

À 5 ml de l'extrait éthanolique, on ajoute 1 ml d'HCl concentré et quelques milligrammes (0,5g) de tournures de magnésium. La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition d'une couleur rouge ou rose [8]. Un test fortement positif (figure II.14).



**Figure II.14:** test de révélation des flavonoïdes

**b) Recherche des tanins catéchiqes**

La présence des tanins est effectuée en ajoutant à 1 ml d'extrait éthanolique 2 ml d'eau distillée et 2 à 3 gouttes de solution diluée de  $\text{FeCl}_3$ . Un test positif est révélé par l'apparition d'une coloration verte [7]. (Figure II.15)



**Figure II.15:** test de révélation des tanins catéchiques

**c) Recherche des composés réducteurs**

On ajoute 20 gouttes de liqueur de Fehling à un mélange de 1 ml d'extrait éthanolique et 2ml d'eau distillée, puis chauffer le tout pendant quelque minute [7,8]. Un test négatif est indiqué par l'absence d'un précipité rouge brique. (Figure II.16)



**Figure II.16:** test de révélation des composés réducteurs

**d) Recherche d'hétérosides :**

Evaporer 10 ml d'extrait éthanolique à sec, puis dissoudre le résidu obtenu dans 10 ml d'anhydride acétique et 10 ml de chloroforme (V/V), puis filtrer. Traiter le filtrat par quelque goutte d'acide sulfurique concentré.

Si cette réaction donne des colorations :

- Vert bleu : présence d'hétérosides stéroïdiques.
- Vert violet : présence d'hétérosides triterpéniques[7].



**Figure II.17:** test de révélation d'hétérosides stéroïdiques et triterpénique

Puisque le test précédent n'a pas révélé la présence de d'hétérosides stéroïdiques et d'hétérosides triterpénique (figure II.17), un deuxième test a été effectué pour détecter les triterpénique.

Donc : On mélange 1,25g de la plante avec 5 ml de  $\text{CHCl}_3$  et 0,25 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Un test positif est révélé par l'apparition de deux phases (figure II.18).



**Figure II.18:** test de révélation des triterpénique

#### II.5.1.3.3. Macération avec l'acide sulfurique

On ajoute 10ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué à 10g de poudre végétale dans un bécher de 100ml. Laisser agiter et macérer pendant 24 h à la température ambiante. Après filtrer le mélange et lavé à l'eau distillé de manière à obtenir environ 10ml de filtrat.

##### a) Recherche des alcaloïdes

La détection de ces composés consiste de tester par le réactif de Wagner et Dragendorff. Un volume (1ml) du filtrat est traité par 5ml du réactif de Wagner et un autre volume (1ml) du filtrat par 5ml du réactif de Dragendorff. La formation d'un précipité brun ou orange à rouge respectivement révèle la présence des alcaloïdes [10]. Un test positif est indiqué par la présence d'un précipité brun et l'autre orange. (FigureII.19)



**Figure II.19:** test de révélation des alcaloïdes, (a) réactif de Wagner et (b) réactif de Dragendorff

#### II.5.1.3.4. Recherche les coumarines

Placer 1g de La plante humide dans un tube à essai (figure II.20). Couvrir le tube avec un papier imbibé de NaOH et placer dans un bain marie pendant quelque minute. Ajouter 0.5 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}(\text{NH}_3)$  (10%), ensuite mettre deux tâches sur un papier filtre. L'examen est réalisé sous la lumière ultraviolette et l'apparition d'une fluorescence intense révèle la présence de coumarines [11]. Un test fortement positif est révélé par l'apparition d'une fluorescence jaune intense.



**Figure II.20:** test de révélation des coumarines

#### II.5.1.4. Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux de l'étude phytochimique du "*Ephedra major*" ont été basés sur des tests effectués au laboratoire, montrant la présence ou l'absence de certains groupes chimiques dans notre plante. Les résultats des essais réalisés sont regroupés dans le tableau 1.

**Tableau II.2** : Résultat des tests phytochimiques effectués sur les extraits de la plante "*Ephedra major*"

Famille des composés	Couleur du composé	Etat de test	Résultats final
Amidon	Apparition d'une coloration bleue-violacé	(-)	Absence
Saponosides	Apparition d'une mousse de 2 cm	(+++)	Présence
Tanins catéchiques	Apparition d'une coloration verte ou verdâtre	(+++)	Présence
Anthocyane	Apparition d'une coloration rouge violacé	(-)	Absence
Flavonoïde	Apparition d'une coloration rouge	(+++)	Présence
Composé réducteur	Apparition d'un précipité rouge-brique	(-)	Absence
Alcaloïde	Apparition d'un précipité orange à rouge	(+++)	Présence
Coumarine	Apparition d'une fluorescence des taches	(+++)	Présence
Hétérosides triterpénique	Apparition de deux phases	(+++)	Présence
Hétérosides stéroïdiques	Apparition d'une coloration marronne	(-)	Absence

Test négatif (-) / test faiblement positif (+) / test moyennement positif (++) / test fortement positif (+++).

Au vu de ces résultats cités dans le tableau1, on peut déduire que la plante "*Ephedramajor*" est riche en quantités importantes des flavonoïdes, des Tanins catéchiques, Saponosides, Coumarine, Triterpènes et Alcaloïde. L'absence d'amidon, Anthocyane, Composé réducteur et des Hétérosides stéroïdiques a été confirmée.

## ***Références bibliographiques***

- [1] 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Engineering and Applied Sciences* Vol.3 (9), PP.688-696, (2008).
- [2] 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).
- [3] A.J. BARD, L.R. FAULKNER, *Electrochimie Principes, Méthodes et Applications*, Edition Masson, Paris, (1983).
- [4] A. CAPRANI, I. EPELBOIN, PH. MOREL, H. TAKENOUTI, 5<sup>th</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1975).
- [5] N. HACKERMAN, H. R. SCHIMIDT, The role of adsorption from solution in corrosion inhibitor action, *Corrosion*, Vol,5(7), pp. 243-237, (1949).
- [6] M. BILEL, Mémoire de magister, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [7] C. TOUAMI, Examen phytochimique et pouvoir anti-microbien et anti-radicalaire des extraits de *Nepeta amethystina* (Gouzia) de la région d'Ain Sefra (Algérie), Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2017).
- [8] Y. KARUMI, P.A. ONYEYILI, V.O. OGUGB UAJA, Identification of active principles of balsamina (Balsam apple) leaf extract. *J. Med. Scien* Vol, 4pp. (179-182), (2004).
- [9] O.I. OLOYEDE, Chemical Profile of Unripe Pulp of *Carica papaya*. *Pakistan journal of nutrition*, Vol, (4) pp. 379-381, (2005).
- [10] F. MAJOB, M. KAMALINEJAB, N. GHADERI, H.R. VAHIDIPOUR., Phytochemical screening of some species of Iranian plants, *Iranien Journal of Pharmaceutical Research*, pp.77-82, (2003).
- [11] H. BENMEHDI, Valorisation des plantes médicinales à activité hypoglycémiantes comme la coloquinte, Thèse de Magister, Chimie organique appliquée 2000, Université de Tlemcen

# *Chapitre III*

**Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier par  
l'extrait n-butanol de la plante Ephedra major (EBEM) en milieu  
acide**

### III.1 Introduction

Comme tous les matériaux, l'acier doux tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs. L'acier doux, métal couramment utilisé dans des installations en raison de son coût peu élevé et de ses propriétés mécaniques intéressantes. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives qui les rendent vulnérables face à la corrosion.

Plusieurs moyens de protection sont applicables selon le milieu agressif dont l'objectif est de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi ces moyens, on peut citer l'ajout dans le milieu corrosif de quelques composés chimiques appelés les inhibiteurs de corrosion. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue [1].

Ces derniers sont souvent des substances minérales telles que les chromates, les nitrites, les sulfures, les amines et des substances organiques contenant des liaisons insaturées et / ou des atomes polaires comme O, N, et S [2-5]. Ils sont considérés comme de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Cependant, les recherches concernant l'utilisation des produits d'origine naturelle biodégradable et moins coûteux s'avère indispensable. Les extraits de plantes sont généralement peuvent être obtenu par des procédés d'extraction simples [6,7] et présentent de bonnes propriétés inhibitrices.

Ce chapitre est consacré à l'application de l'extrait butanolique de la plante *Ephedra major* que nous avons préparés selon le mode d'extraction de macération comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. On présentera notamment l'influence de la concentration et de la structure de l'extrait sur le comportement de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M.

### III.2 Etude du pouvoir inhibiteur de l'EBEM à 20°C

Dans le but d'étudier le pouvoir inhibiteur de l'EBEM sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1 M, nous avons utilisé trois méthodes, à savoir, la gravimétrie qui est une méthode de mesure directe et les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et transitoires (impédance électrochimique). Ces techniques nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur, son mode d'action ainsi que certains paramètres propres à la corrosion.

### III.2.1 Les mesures de la perte de poids

#### ❖ Principe

La mesure des pertes de masse représente une première alternative dans l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode, caractérisée par sa mise en œuvre relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important.

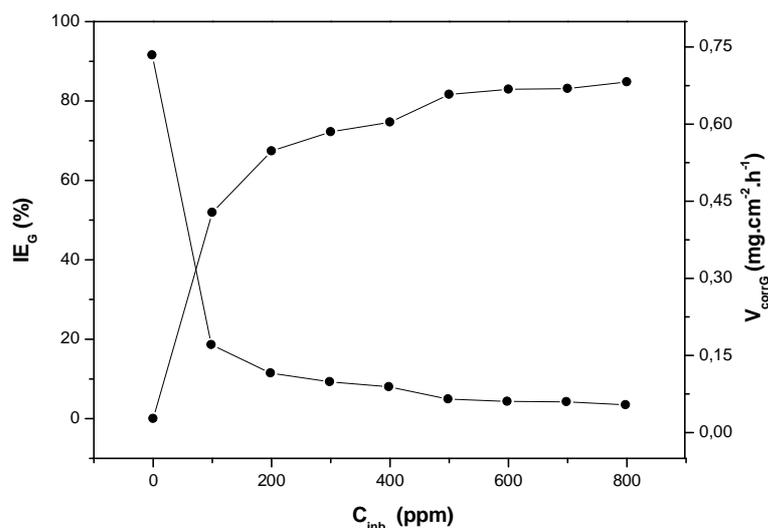
#### ❖ Effet de la concentration

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier doux XC35 en milieu HCl (1M) en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 5h d'immersion à une température de 20°C à l'air atmosphérique. La vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ), le taux de recouvrement de la surface  $\theta$  et l'efficacité inhibitrice  $IE_G$  (%) obtenus sont résumés dans le tableau III.1. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$IE_G(\%) = \theta \times 100 = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \times 100 \dots \dots \dots (III-1)$$

Dans cette relation,  $V_{corrG}$  et  $V_{inhG}$  représentent les valeurs des pertes de poids de l'acier après 5 heures d'immersion respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur en milieu HCl 1M.

La figure III.1 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice  $IE_G$  et de la vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  de l'acier XC35 immergé dans HCl 1M pendant 5 heures à 20°C en fonction de la concentration de l'EBEM. Les courbes montrent que la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de  $0,0539 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  à 800 ppm tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.



**Figure III.1 :** Evolution de la vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  et de l'efficacité inhibitrice  $IE_G$  en fonction de différentes concentrations de l'EBEM

**Tableau III.1 :** Paramètres de corrosion de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM

C (mg/L)	$V_{inhG}$ ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	$V_{corrG}$ ( $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ )	$\theta$	$IE_G$ (%)
100	0,1707	0,3549	0,51905	51,91
200	0,1157	0,3549	0,67397	67,40
300	0,0986	0,3549	0,72218	72,22
400	0,0889	0,3549	0,74951	74,65
500	0,0651	0,3549	0,81657	81,66
600	0,0605	0,3549	0,82953	82,95
700	0,0599	0,3549	0,83122	83,12
800	0,0539	0,3549	0,84813	84,81
900	0,1074	0,3549	0,69738	69,74
1000	0,1081	0,3549	0,69541	69,54

L'observation du tableau, permet de tirer les constatations suivantes :

- L'efficacité inhibitrice  $IE_G$  (%) et le taux de recouvrement  $\theta$  augmentent tandis que la vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  diminue avec l'augmentation de la concentration de l'EBEM.
- L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 84,81 % à la concentration critique 800ppm. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de

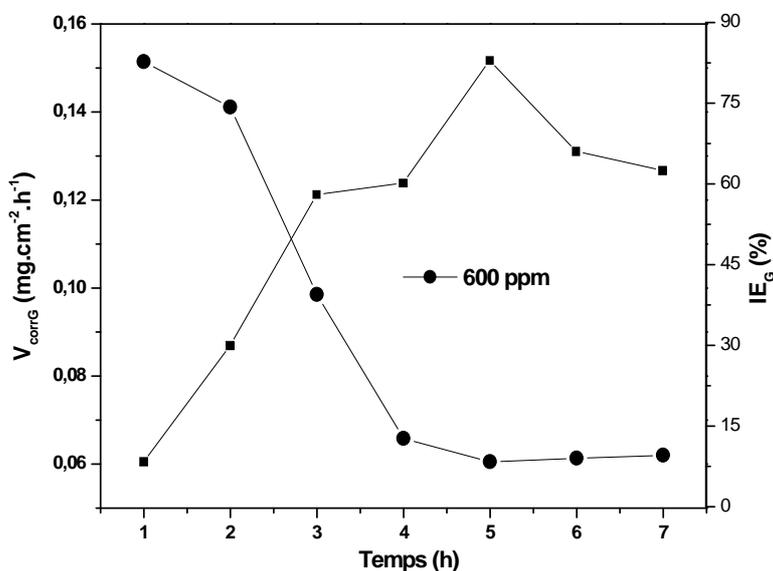
l'extrait n-butanol de la plante *Ephedra major* à la surface du métal et couvre les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal sur la surface de l'acier doux XC35[8-11].

- Au-delà de la concentration critique on remarque que l'efficacité inhibitrice diminue. Cette diminution peut être expliquée par un excès des molécules qui se dispersent rapidement dans tous les sens (désordres des molécules) ne laissant pas l'inhibiteur s'adsorber davantage à la surface du métal et couvrant les sites actifs de la surface, ce qui empêche la formation d'une couche barrière qui augmente la réactivité du métal.
- L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M.

#### ❖ Effet du temps d'immersion

L'effet du temps d'immersion, dans un intervalle de 1 à 7 heures, a été examiné par la méthode de la perte de masse. Les résultats présentés dans le tableau III.2, montrent que l'efficacité de l'inhibition varie de 8,35 à 82,95 pour une concentration de (600ppm).

La figure III.2 illustre la variation du pouvoir inhibiteur du composé l'EBEM (600ppm) en fonction du temps d'immersion dans la solution acide HCl 1M à une température égale à 20°C.



**Figure III.2 :** Evolution de la de la vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  et de l'efficacité inhibitrice  $IE_G$  en fonction du temps d'immersion.

**Tableau III.2 :** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EBEM.

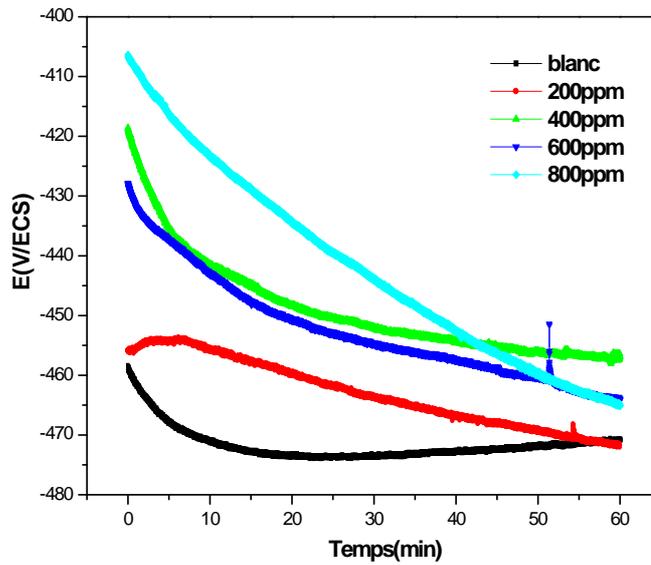
Temps (h)	C (mg/L)	$V_{inhG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$V_{corrG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$\Theta$	$IE_G$ (%)
1	600	0,1514	0,1652	0,08353	8,35
2	600	0,1411	0,2015	0,29975	29,96
3	600	0,0985	0,2345	0,57996	58,00
4	600	0,0658	0,1652	0,60169	60,17
5	600	0,0605	0,3549	0,82953	82,95
6	600	0,0613	0,1806	0,66058	66,06
7	600	0,0620	0,1653	0,62492	62,49

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

L'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 360min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Shriver et Ishtiaque ont expliqué que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [12,13]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que l'EBEM présente de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier XC35 dans une solution acide chlorhydrique 1 M.

### III.2.2 Potentiel en circuit ouvert

L'évolution du potentiel, en fonction du temps, est présentée sur la figure III.3. D'après ces courbes, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur, le potentiel varie vers les potentiels les plus nobles par rapport au potentiel du blanc. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 60 min : les mesures peuvent alors être effectuées.



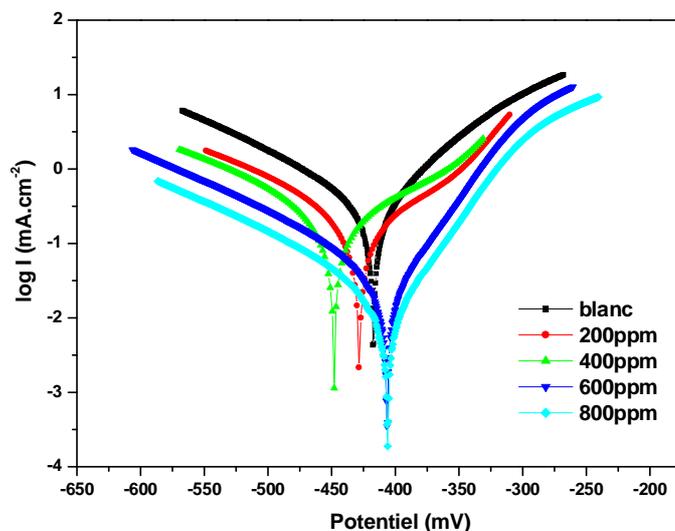
**Figure III.3 :** Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier XC35 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM

### III.2.3 Courbes de polarisation potentiodynamiques

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'EBEM, à des concentrations variant de 200ppm à 800ppm, en milieu HCl 1 M, à 20°C, est reportée sur la figure III.4. Au vu de résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de l'EBEM se traduit systématiquement par une diminution des densités de courants anodiques et cathodiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), les potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes cathodiques et anodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) et le pourcentage d'efficacité d'inhibiteur ( $IE_p$ ) pour les différentes concentrations de l'EBEM, sont regroupés dans le Tableau III.3. L'efficacité inhibitrice de l'EBEM a été déterminée à partir de la relation :

$$IE_p (\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots \dots \dots (III-2)$$

Dans cette relation,  $i_{corr}^{\circ}$  et  $i_{corr}^{inh}$  sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodiques de Tafel, après immersion du matériau pendant 60 minutes en milieu acide respectivement en absence et en présence l'EBEM.



**Figure III.4 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier XC35 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EBEM à 20°C

**Tableau III.3 :** Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM

Inhibiteur	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_{corr}$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	$IE_p$ (%)
blanc	0	425,8	57,52	0,4119	80,8	127,5	/
EBEM	200	448,2	110,76	0,1523	111,5	96,9	63,68
	400	409,3	314,41	0,1081	50,6	125,8	73,75
	600	406,4	576,66	0,0568	55,6	132,9	86,21
	800	405,9	691,99	0,0478	52,4	137,6	88,39

L'observation du tableau, permet de tirer les constatations suivantes :

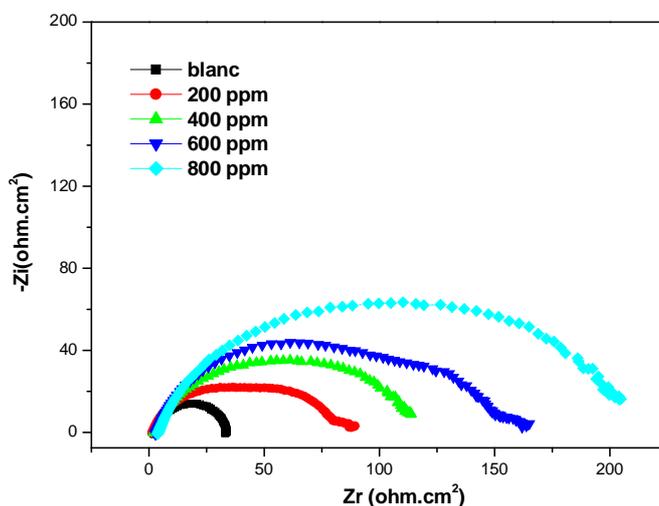
- La densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'EBEM.
- L'action d'inhibiteur se traduit par une diminution des courants partiels anodiques et cathodiques correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction d'oxydation du fer (Fe) et à la réduction du proton  $H^+$ .
- Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiels de corrosion sont modifiés, d'où, l'EBEM peut être classé comme inhibiteur mixtes en milieu acide [14,15]. De manière générale, si la différence entre les valeurs de potentiel de corrosion  $E_{corr}$  en présence et en absence de l'inhibiteur est supérieure à **85 mV/ECS**, l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique, par

contre si cette différence est inférieure à **85 mV/ECS** l'inhibiteur est de type mixte [16-18]. Le déplacement maximal dans la présente étude est de l'ordre de **22.4 mV**, ce qui confirme que l'inhibiteur est de type mixte.

- L'efficacité inhibitrice (IEp) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'EBEM, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [19], en formant une couche protectrice.
- L'étude par les courbes de polarisation confirme également le caractère inhibiteur de la corrosion de l'EBEM étudiée obtenue précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

### III.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédances sont réalisées en milieu HCl 1M aéré à 20°C en présence et en absence d'inhibiteur, une fois que l'immersion atteint sa stabilité après une attente de 60 min en circuit ouvert. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBEM sont présentés sur la figure III.5. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz à 10 mHz.



**Figure III.5 :** Tracés d'impédance électrochimique de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes concentrations à 20°C

Nous remarquons que pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert et généralement liée au comportement de la double couche [20]. A partir de ces

diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}(\Omega \text{ cm}^2)$  et de la capacité de la double couche  $C_{dl}(\mu\text{F.cm}^2)$  et par conséquent, à l'efficacité inhibitrice  $IE_{Imp}(\%)$  de l'extrait dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ( $-Z_{max}$ ) à partir de l'équation :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \times \frac{1}{R_{ct}} \dots \dots \dots (III-3)$$

Où  $f_{max}$  est la fréquence à la valeur maximale de la partie imaginaire du diagramme d'impédance. L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation :

$$IE_{Imp}(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{corr}}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \dots \dots \dots (III-4)$$

Où  $R_{ct}^{inh}$  et  $R_{ct}^{corr}$  représentent les valeurs de la résistance de transfert de charge respectivement en présence et en absence de l'inhibiteur. Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1 M avec et sans inhibiteur sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.4).

**Tableau III.4 :** Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBEM.

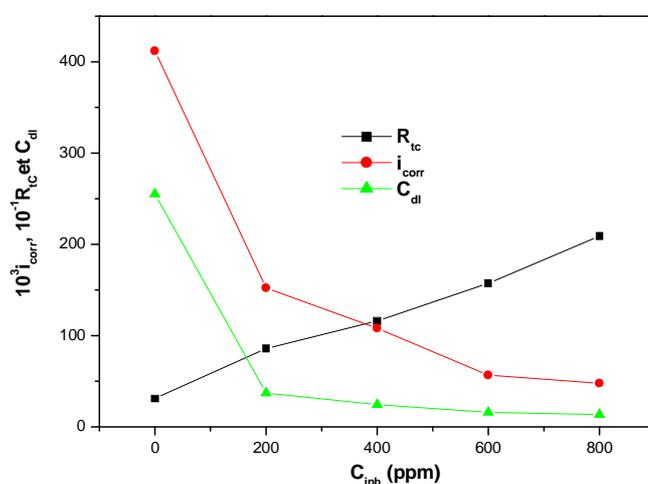
Inhibiteurs	C (ppm)	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2$ )	$IE_{Imp}$ (%)
blanc	0	2,442	31,18	2551	/
	200	0,849	85,86	370,6	63,68
EBEM	400	1,760	116,1	243,9	73,14
	600	1,553	157,3	159,8	80,18
	800	3,168	209,0	135,5	85,08

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

- L'addition de l'EBEM à la solution comme inhibiteur de corrosion conduit à l'augmentation de la taille de la courbe ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplati (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de

capacité  $C_{dl}$  qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.

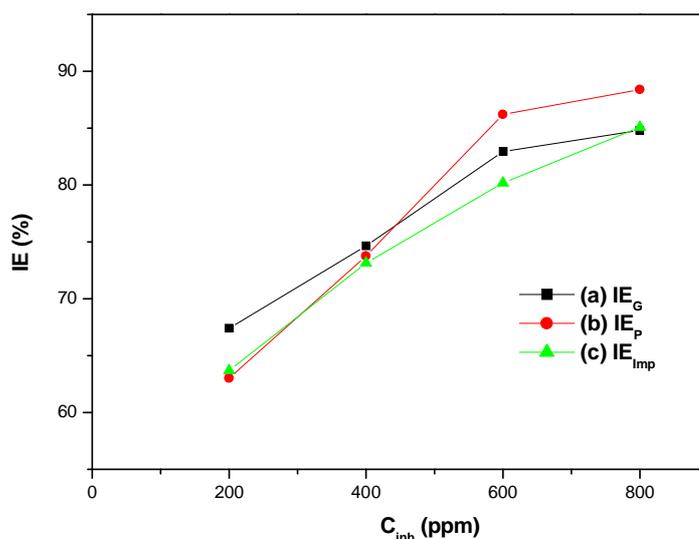
- La résistance de polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît (Tableau III.4).
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'EBEM, et atteint une valeur maximale de 85.08%.
- 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 plus l'inhibiteur s'adsorbe à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [21].
- A basses fréquences, l'apparition d'une boucle inductive, peut être attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à la surface de l'électrode comme  $Cl_{ads}^-$  et  $H_{ads}^+$ .



**Figure III.6 :** Evolution des paramètres cinétiques en absence et en présence du EBEM

La figure.III.6 illustre bien cette proportionnalité. La capacité de la double couche diminue de la même façon que la densité de courant de corrosion en ajoutant l'EBEM à la solution.

La variation de l'efficacité inhibitrice de l'EBEM en fonction de la concentration en milieu HCl 1M pour les différentes méthodes utilisées, est illustrée sur la figure III.7. L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie, par les courbes de polarisation et celles obtenues par les mesures d'impédance.



**Figure III.7 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du EBEM inhibiteur obtenue par : (a) perte de poids, (b) courbes de polarisation, (c) diagrammes d'impédance

### III.3 Etude de l'effet de la température par les mesures de la perte de poids

La température a un effet très important sur le phénomène de corrosion. Elle peut à la fois, influencer et modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif donné. Lors du décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, on utilise souvent des inhibiteurs qui ont pour rôle de protéger ces installations contre les attaques des acides. Lorsque la température augmente, des changements sur le mode d'action des inhibiteurs apparaissent. Elle accélère habituellement les réactions de corrosion et peut aussi provoquer un affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion [22].

L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion du fer et de l'acier en milieux acides dans des solutions comme HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a fait l'objet d'un grand nombre d'études [23-31]. Compte tenu de l'importance de ce facteur (température), nous avons étudié le comportement de l'acier doux dans une solution HCl 1M sans (témoin) avec l'ajout de l'extrait n-butanol de la plante *Ephedra major* (EBEM) objets de cette étude à différentes concentrations dans un intervalle de température variant de 20 à 60°C.

Notons aussi que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) et permet

la détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ , de l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$  et de l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  du processus de corrosion.

Des mesures gravimétriques en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM sur l'acier XC35 en milieu HCl 1M à différente température a été effectué.

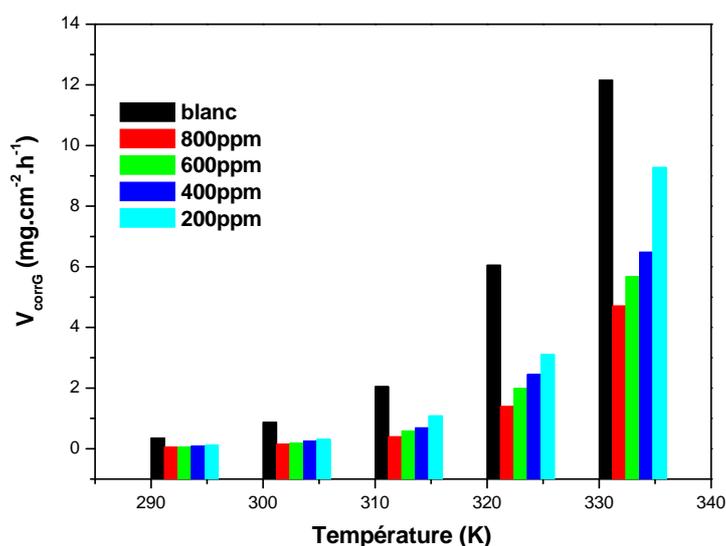
L'efficacité inhibitrice est déterminée après 5 h d'immersion, pour des températures de 20, 30, 40, 50 et 60° C à l'aide d'un bain thermostaté. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.5 suivant :

**Tableau III.5 :** Paramètres de corrosion de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids

T (°C)	C (mg/L)	$V_{corrG}$ (mg .cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$\theta$	$IE_G$ (%)
	blanc	0,3549	//	//
20°C	200	0,1157	0,67399	67,40
	400	0,0888	0,74979	74,98
	600	0,0605	0,82953	82,95
	800	0,0539	0,84813	84,81
	blanc	0,8720	//	//
30°C	200	0,3080	0,64679	64,68
	400	0,2500	0,71330	71,33
	600	0,1887	0,78361	78,36
	800	0,1509	0,82695	82,70
	blanc	2,0499	//	//
40°C	200	1,0860	0,47022	47,02
	400	0,6880	0,66437	66,44
	600	0,5860	0,71413	71,41
	800	0,3939	0,80784	80,78
	blanc	6,0573	//	//
50°C	200	3,1070	0,38801	38,80
	400	2,4500	0,59553	59,55
	600	1,9870	0,67192	67,20
	800	1,3931	0,77001	77,00
	blanc	12,1567	//	//
60°C	200	9,2800	0,23663	23,66
	400	6,4828	0,46673	46,67
	600	5,6805	0,53273	53,27
	800	4,7068	0,61282	61,28

D'après le tableau III.5, on remarque que :

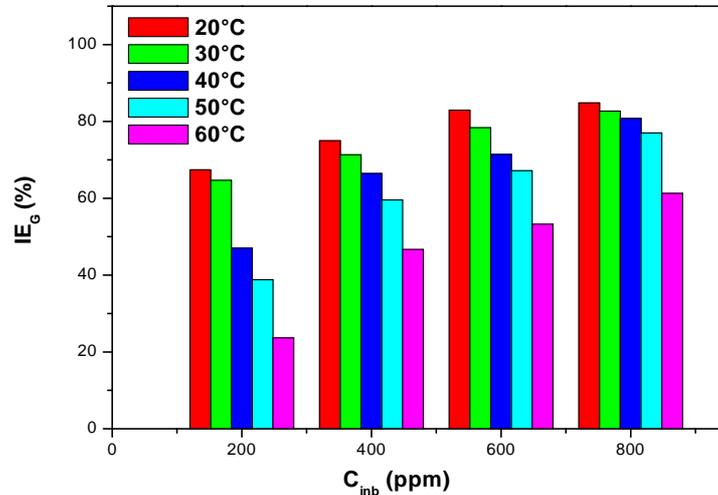
- L'augmentation de la température provoque la diminution de l'efficacité inhibitrice montrant un phénomène de désorption, c'est-à-dire la couche protectrice formée sur la surface de l'acier par adsorption de l'extrait de la plante est détruite et n'est pas résistante. D'après Ammar et al. [32], ce phénomène a été expliqué par la forte sensibilité des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice  $IE_G$  (%) diminuent tandis que celles de la vitesse de corrosion ( $V_{corrG}$ ) augmentent avec la température dans la plage 20 à 60°C pour toutes les concentrations utilisées.
- Dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température (Figure 8).
- Pour toutes les concentrations de l'EBEM, la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) dans la solution acide seule (Figure 8).
- L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre.



**Figure III.8 :** Influence de la température sur la vitesse de corrosion avec et sans inhibiteur de l'acier XC35 dans HCl 1M

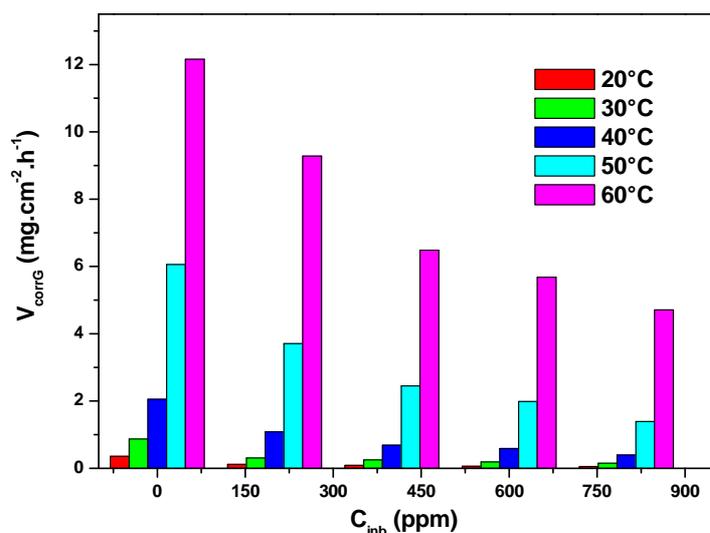
L'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures est présentée sur la figure III.9. On remarque que L'évolution de l'augmentation

de l'efficacité inhibitrice est plus marquée pour des concentrations plus fortes en inhibiteur quand la température diminue.



**Figure III.9 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice  $IE_G$  (%) en fonction de la concentration de l'EBEM à différentes températures.

La figure III.10 montre l'évolution de la vitesse de corrosion  $V_{corrG}$  de l'acier immergé dans HCl 1M pendant 5 heures en fonction de la concentration de l'EBEM. On remarque que la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température et atteint une valeur de  $4,7068 \text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$  à  $60^\circ\text{C}$  et à une concentration 800ppm.



**Figure III.10 :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBEM à différentes températures

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition et déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des molécules. Donc l'extrait étudié s'adsorbe sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode).

### III.3.1 Détermination des énergies d'activation

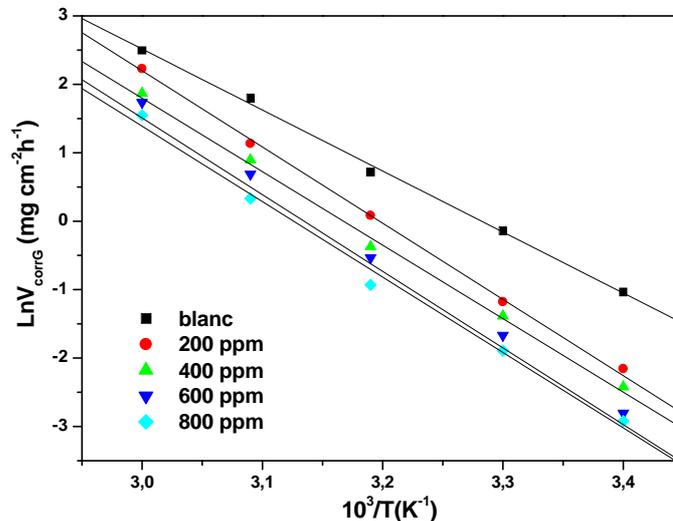
L'énergie d'activation est exprimée par l'équation d'Arrhenius entre la vitesse de corrosion et la température à différentes concentrations [33].

$$\ln V_{corrG} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots (III-5)$$

Dans cette relation, "*E<sub>a</sub>*" représente l'énergie d'activation, "*V<sub>corr G</sub>*" la vitesse de corrosion obtenue à partir des mesures de la perte de poids, "*A*" le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, "*R*" la constante des gaz parfaits et "*T*" la température.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ( $\ln V_{corr G} = f(1/T)$ ) est représentée sur la figure III. 11. Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et en présence de l'EBEM. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et en présence de l'extrait n-butanol de la plante *Ephedra major* à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs de

l'énergie d'activation en absence et en présence de l'EBEM sont représentées dans le tableau III.6.



**Figure III.11 :** La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBEM

Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'EBEM qu'en leur absence. A partir de ces résultats, il est évident que l'ajout d'un inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente. En 1965, Radovici[34] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ( $E_a$ ) et en présence de l'inhibiteur ( $E_{ainh}$ ). Il distingua :

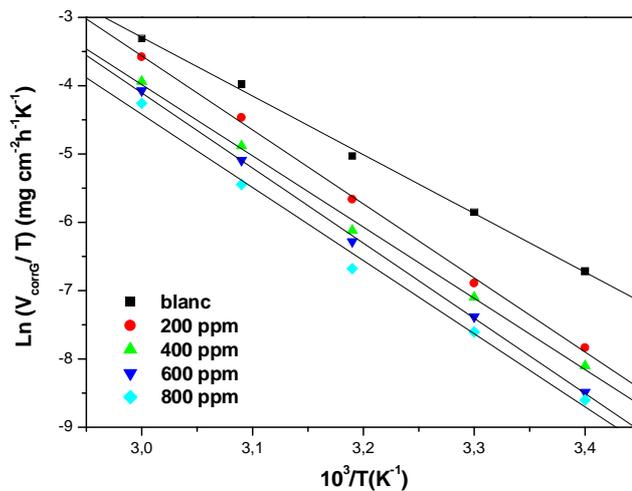
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ainh} > E_a$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ainh} < E_a$ . Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ainh} = E_a$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante :

$$V_{corrG} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \dots \dots \dots (III-6)$$

Dans cette relation,  $h$  est la constante de Planck,  $N$  le nombre d'Avogadro,  $\Delta H_a^0$  l'enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^0$  l'entropie d'activation.

La variation de  $\ln\left(\frac{V_{corrG}}{T}\right)$  en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (figure III.12), avec une pente de  $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)$  et une ordonnée égale à  $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$  à l'origine. Les valeurs de  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  ont été calculées et énumérées dans le tableau III.6.



**Figure III.12 :** La variation de  $\ln\left(\frac{V_{corrG}}{T}\right)$  en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBEM.

**Tableau III.6 :** Paramètres d'activation ( $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$ ) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM

Concentration (M)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^0$ (J.mol <sup>-1</sup> )
<b>blanc</b>	74,119	71,488	-10,439
<b>200</b>	91,166	90,058	42,995
<b>400</b>	89,330	86,698	29,427
<b>600</b>	94,091	91,459	42,703
<b>800</b>	91,643	89,012	32,753

D'après le tableau III.6, on peut constater que :

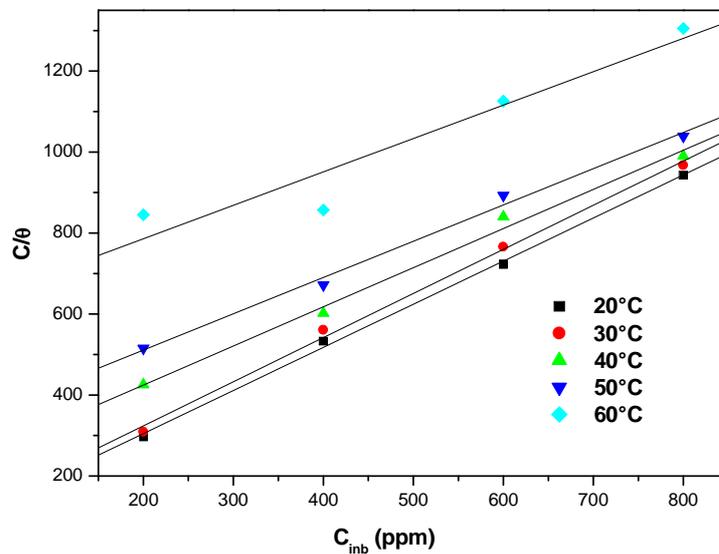
- En présence d'inhibiteurs,  $\Delta H_a^0$  montre des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de la solution non inhibée.
- Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^0$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [35].
- Les valeurs positives de l'entropie à la présence de l'extrait peuvent être expliquées par le remplacement des molécules d'eau par celle de l'extrait [36], provoquant une augmentation du désordre.

### III.3.2 Isotherme d'adsorption

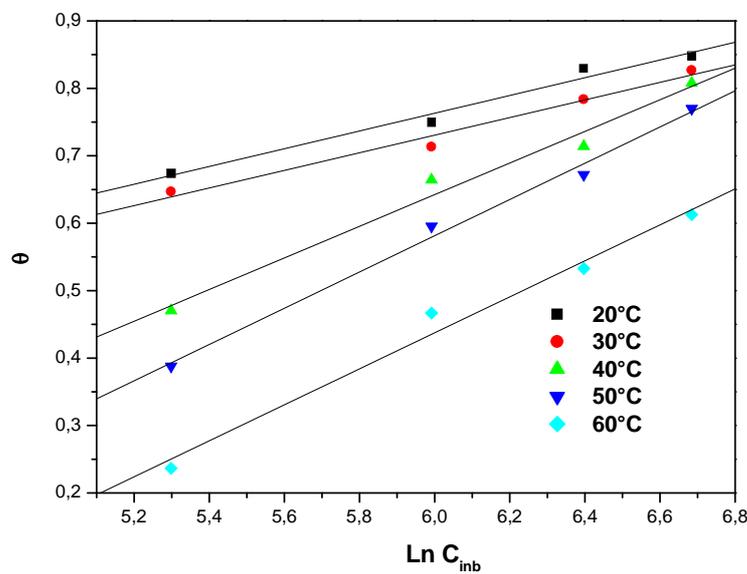
Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de l'EBEM, et obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudié (20-60°C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'extrait. Cette dernière est décrite par deux principaux types à savoir l'adsorption physique (la physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [37]. 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 [38]. Ainsi différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et de Freundlich ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figure III.13, III.14, III.15 et III.16). Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé  $\theta$  est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \dots \dots \dots (III-7)$$

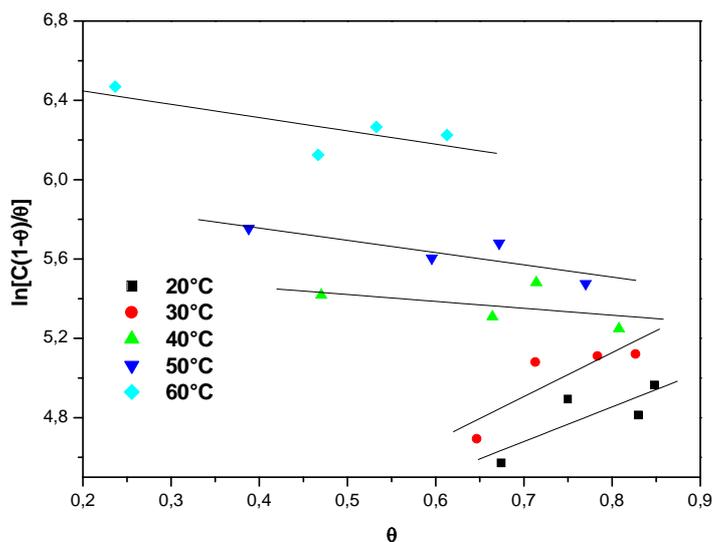
Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par des équations qui sont déjà expliquées en détail dans le chapitre. I.



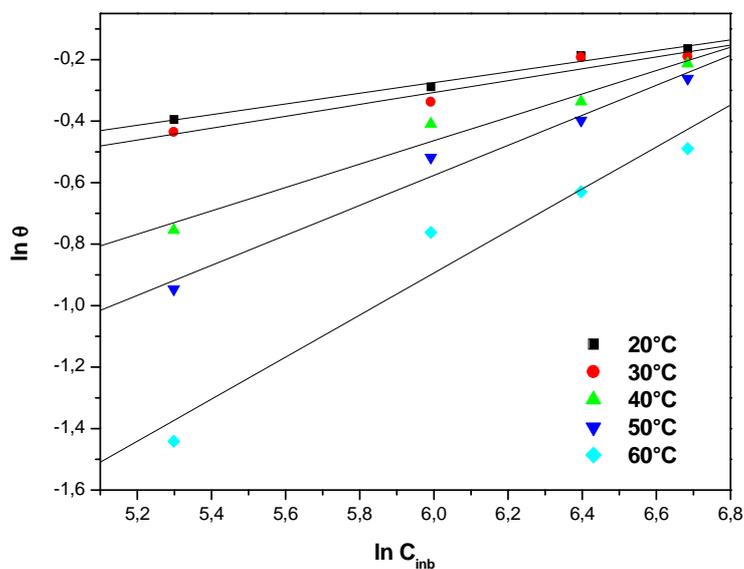
**Figure III.13 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures.



**Figure III.14 :** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures



**Figure III.15 :** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures



**Figure III.16 :** Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures

Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ont été utilisés pour choisir l'isotherme la plus représentative (Tableau III.7).

**Tableau III.7 :** Les valeurs de coefficient de corrélation ( $R^2$ ) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures.

Température (°C)	Isotherme de Langmuir $R^2$	Isotherme de Temkin $R^2$	Isotherme de Freundlich $R^2$	Isotherme de Frumkin $R^2$
20	0,9984	0,9798	0,9826	0,6677
30	0,9970	0,9802	0,9411	0,7270
40	0,9931	0,9817	0,9713	0,2222
50	0,9937	0,9927	0,9801	0,7127
60	0,9126	0,9829	0,9482	0,5614

Après le tracé des différentes isothermes à différentes températures, le coefficient de corrélation le plus adapté pour notre cas est celle du modèle d'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation des courbes est très proche de l'unité par rapport aux autres.

Seule la courbe  $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$  en fonction de la concentration est linéaire dans tout le domaine de température étudié, on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 par rapport aux autres (figure III.12), cela montre que l'adsorption de l'EBEM sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Selon l'isotherme de Langmuir,  $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$  est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots \dots (III-8)$$

Les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption ( $K_{ads}$ ) qui sont portées sur le tableau III.8 ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \dots \dots \dots (III-9)$$

**Tableau III.8 :** Constantes d'adsorption  $K_{ads}$  à différentes températures

Température (°C)	$K_{ads}$ (L.mg <sup>-1</sup> )
20	$1,159 \times 10^{-2}$
30	$1,029 \times 10^{-2}$
40	$4,180 \times 10^{-3}$
50	$2,700 \times 10^{-3}$
60	$1,328 \times 10^{-3}$

Nous remarquons que les valeurs de K diminuent en fonction de la température (Tableau IV.8). La constante d'équilibre  $K_{ads}$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) par l'équation suivante[39]:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_s} \times \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \dots \dots \dots (III-10)$$

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

**T** : est la température en Kelvin.

**Cs** : est la concentration de l'eau dans la solution (10<sup>6</sup>mg. L<sup>-1</sup>)

L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure III.17) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H_{ads}^0$  et l'entropie standard d'adsorption  $\Delta S_{ads}^0$  en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation de Vant'Hoff :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \dots \dots \dots (III-11)$$

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \ln \frac{1}{10^6} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} \dots \dots \dots (III-12)$$

L'évolution de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour l'EBEM, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau III.9.

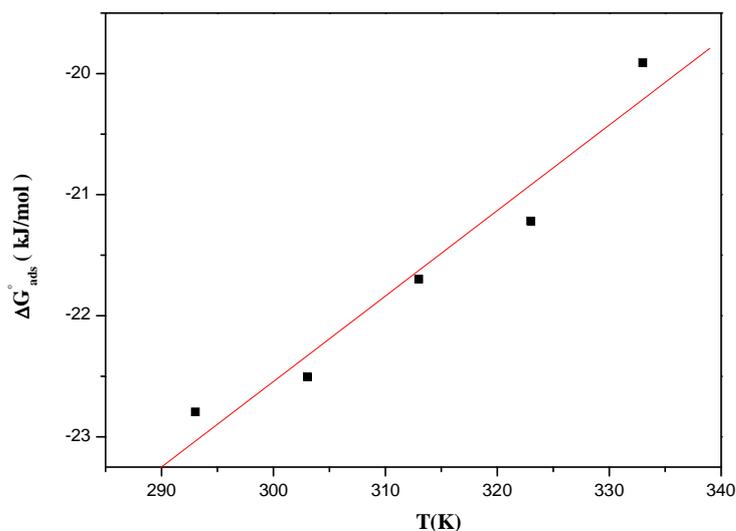


Figure III.17 : Evolution de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  en fonction de la température.

Tableau III.9 : Paramètre thermodynamique de l'EBEM en milieu HCl

1M pour différentes températures

Température (°C)	$K_{ads}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
20	$1,159 \times 10^{-2}$	-22,796		
30	$1,029 \times 10^{-2}$	-22,506		
40	$4,180 \times 10^{-3}$	-21,698	-43,72	-0,071
50	$2,700 \times 10^{-3}$	-21,217		
60	$1,328 \times 10^{-3}$	-19,911		

D'après le tableau III.9, dans les mêmes conditions on constate que :

Les valeurs de  $K_{ads}$  de l'EBEM diminuent avec l'augmentation de la température.

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption varient entre **-22,80** et **-19,91 kJ/mol** (Tableau 9). Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Habituellement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique) tandis que celles proches plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un transfert de charges entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin de former une liaison de coordination (chimisorption)

[40-42]. Dans notre cas Les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  calculées sont inférieures à  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , montrant que cet extrait est physisorbé sur la surface de l'acier. Cependant, on ne peut exclure le phénomène de chimisorption.

La dépendance de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  à la température, peut être interprétée selon ce qui suit :

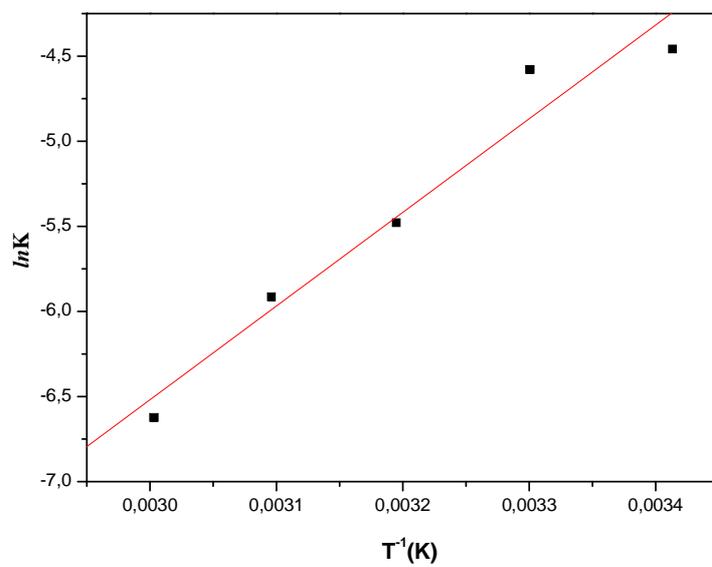
- a) Si les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  augmentent en fonction de la température (deviennent moins négatifs), alors le processus d'adsorption est exothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est influencée par l'augmentation de la température provoquant ainsi sa désorption de la surface de l'acier.
- b) Si les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  diminuent en fonction de la température (deviennent plus négatives), alors le processus d'adsorption est endothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est favorisée par l'augmentation de la température [43,44].

Le cas (a) est observé pour l'adsorption de l'extrait étudié à la surface de l'acier XC35 dans une solution HCl en fonction de la température, indiquant ainsi que le processus d'adsorption est exothermique.

La valeur  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. La valeur négative indique que le processus d'adsorption est exothermique. Un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) est attribué explicitement à la chimisorption [45], tandis que la réaction exothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) peut impliquer une physisorption ou une chimisorption ou bien encore au mélange des deux [46].

Dans notre cas, La valeur de l'enthalpie calculée à partir de l'équation de Gibbs Helmholtz est de l'ordre de  $-43,72 \text{ kJ/mol}$ , ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier confirmant la physisorption. Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température.

La figure III.18 présente la variation de  $\ln K_{en}$  fonction de l'inverse de la température avec une pente de  $(-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R})$  et une ordonnée à l'origine de  $(\ln \frac{1}{10^6} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R})$ . La valeur de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ , calculée à partir de l'équation de Van't Hoff, est égale à  $-45,72 \text{ kJ/mol}$ , confirme le caractère exothermique de l'adsorption sur la surface métallique. La valeur obtenue par les deux méthodes est en bon accord. En plus, la valeur de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  déduite est égale à  $-0,077 \text{ kJ/ K mol}$ , elle est très proche de celle obtenue précédemment (Tableau III.9).



**Figure III.18** : Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température

### Références bibliographiques

- [1] D. B. LEFT, M. ZERTOUBI, A. IRHZO, M. AZZI, Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, J. Mater. Environ. Science. Vol. 4 (6), pp. 855-866, (2013).
- [2] M. HOSSEINI, S.F.L. MERTENS, M. GHORBANI, M.R. ARSHADI, Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media, Mater. Chemical. Physics. Vol. 78 (3), pp. 800-808, (2003).
- [3] H. H. HASSAN, E. ABDELGHANI, M.A. AMIN, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies Electrochimical. Acta Vol. 52 (22), pp. 6359-6366, (2007).
- [4] H. H. HASSAN, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments Electrochimical. Acta Vol.53 (4) pp. 1722-1730 (2007).
- [5] Y. ABOUD, A. ABOURRICHE, T. SAFFAJ, M. BERRADA, M. CHARROUF, A. BENNAMARA, N.AL HIMIDI, H. HANNACHE, 2,3-Quinoxalinedione as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl Mater. Chemical. Physics. Vol.105 (1) pp. 1-5 (2007) 1.
- [6] J.C. DA ROCHA, J.A.C.P. GOMES, E. D'ELIA, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corrosion Science Vol. 52 (7), pp. 2341-2348, (2010).
- [7] V.V. TORRES, R.S. AMADO, C.F. DE SA, T.L. FERNANDEZ, C.A.S. RIEHL, A.G. TORRES, E. D'ELIA, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, Corrosion Science Vol. 53 (7), pp. 2385-2392, (2011).
- [8] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, Current Applied Physics, Vol. 11, (3), pp. 382-392, (2011).
- [9] M. ABDALLAH, Rhodanineazosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 44, (4), pp. 717-728, (2002).
- [10] S. A. ALI, A. M. El SHAREEF, R. F. AL-GHANDI, M. T. SAEED, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion science Vol. 47 (11), pp. 2659-2678, (2005).

- [11] N. SOLTANI, M. KHAYATKASHANI, Gundeliatournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, International Journal of Electrochemical Science Vol. 10 (1), pp. 46-62, (2015).
- [12] E.B. CHOI, I.K. YOUN, C.S. PAK, Preparation of Protected  $\beta$ -Keto Aldehydes from  $\beta$ -Keto Esters via Selective Reduction of Acyl(alkoxycarbonyl)ketene Dithioacetals, Synthesis, (10), pp. 792-794, (1988).
- [13] D. LADUREE, D. PAQUER, P. RIOULT, Réactions de condensation avec des carbanions de sulfonylcétones. Propriétés chimiques des composés d'addition, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 96, (10), pp. 254-258, (1977).
- [14] Y. ABOUD, A. ABOURRICHE, T. SAFFAJ, M. BERRADAA, M. CHARROUF, A. BENNAMARA, H. HANNACHE, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, Desalination, Vol. 237, (1-3), pp. 175-189, (2009).
- [15] M.A. HEGAZY, a novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 51, (11), pp. 2610-2618, (2009).
- [16] D. JAYAPERUMAL, Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid, Materials Chemistry and Physics Vol. 119 (3), PP. 478-484, (2010).
- [17] M. A. HEGAZY, I. AIAD, Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl) imino) methyl) pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 31, pp. 91-99, (2015).
- [18] A. ZARROUK, B. HAMMOUTI, T. LAKHLIFI, M. TRAISNEL, H. VEZIN, FOUAD, 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 Vol. 90, pp. 572-584, (2015).
- [19] D. NOUREDDINE, M. HADJI, M. BENAHMED, Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Métaux, Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC), IC-WNDT-MI'14.(2014).
- [20] Q.B. ZHANG, Y.X. HUA, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, Electrochimica Acta, Vol. 54, (6), pp. 1881-1887, (2009).
- [21] K. BENCHEKROUN, F. DALARD, J. J. RAMEAU, A. EL GHAZALI, Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2

aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance, *New Journal of Chemistry* Vol.26 (7), pp. 946-952, (2002).

[22] I.B. OBOT, N.O. OBI-EGBEDI, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation, *Corrosion Science*, Vol. 52, (1), pp. 198-204, (2010).

[23] S. T. ARAB, E. A. NOOR, Inhibition of Acid Corrosion of Steel by Some SAlkylisothiuronium Iodides, *Corrosion*, Vol. 49, (2), pp. 122-129, (1993).

[24] Z. JIANG, J. WANG, Q. HU, S. HUANG, The influence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) on the corrosion of titanium in 10 N sulfuric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 37, (8), pp. 1245-1252, (1995).

[25] F. BENTISS, M. TRAISNEL, L. GENGEMBRE, M. LAGRENEE, A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS, *Applied Surface Science*, Vol. 152, (3-4), pp. 237-249, (1999).

[26] S.S. ABD EL-REHIM, S.A.M. REFAEY, F. TAHA, M.B. SALEH, R.A. AHMED, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium using 2-amino Thiophenol and 2-Cyanomethyl Benzothiazole, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, (4), pp. 429-435, (2001).

[27] S.T. ARAB, A.M. AL-TURKUSTANI, The Effect of Temperature on The Inhibition of the Acid Corrosion of Mild Steel by some Sulfonium Bromide Derivatives, *International Journal of Chemistry*, Vol. 12, pp. 249-268, (2002).

[28] A. POPOVA, E. SOKOLOVA, S. RAICHEVA, M. CHRISTOV, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*, Vol. 45, (1), pp. 33-58, (2003).

[29] H.L. WANG, H.B. FAN, J.S. ZHENG, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.77, (3), pp. 655-661, (2003).

[30] M. BOUKLAH, N. BENCHAT, B. HAMMOUTI, A. AOUNITI, S. KERTIT, Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Materials Letters*, Vol. 60,(15), pp. 1901-1905, (2006).

- [31] A. POPOVA, M. CHRISTOV, A. VASILEV, Inhibitive properties of quaternary ammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion. Part II: EIS results, *Corrosion Science*, Vol. 49, (8), pp. 3290-3302, (2007).
- [32] I. A. AMMAR, F. M. El KHORAFII, Adsorbability of thiourea on iron cathodes", *Materials and corrosion* Vol.24 (8), pp. 702-707, (1973).
- [33] W. HUANG, J. ZHAO, Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 278 (1-3), pp.246-251, (2006).
- [34] O. RADOVICO, Proceeding 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 330 (1990).
- [35] M. BEHPOUR, S. M. GHOREISHI, M. KHAYATKASHANI, N. SOLTANI, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punicagranatum peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 131 (3), pp.621-633, (2012).
- [36] SH. POURNAZARI, M. H. MOAYED, M. RAHIMIZADEH, In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl<sub>3</sub> catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid, *Corrosion Science* Vol. 71, pp.20-31, (2013).
- [37] S. DENG, X. LI, H. FU, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corrosion Science*, Vol. 53, (1), pp. 302-309, (2011).
- [38] I. AHAMAD, R. PRASAD, M. A. QURAIISHI, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* Vol.52 (3), pp.933-942, (2010).
- [39] S.A. UMOREN, U. M. EDUOK, M. M. SOLOMON, A. P. UDOH, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sidaacutafor mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian journal of chemistry*, Arabian journal of chemistry 9, 209-224, (2016).
- [40] G. AVCI, Inhibitor effect of N, N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mildsteel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, (1), pp. 234-238, (2008).
- [41] D. ÖZKIR, K. KAYAKIRILMAZ, E. BAYOL, A. A. GÜRTEN, F. FANDEMIRLI, *Corrosion Science*, Vol. 56, pp. 143-152, (2012).

- [42] M. A. HEGAZY, M.F. ZAKY, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Science*, Vol. 52, (4), pp. 1333-1341, (2010).
- [43] L. TANG, G. MU, G. LIU, the effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid, *Corrosion Science*, Vol. 45, (10), pp. 2251-2262, (2003).
- [44] N. LABJAR, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté, Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux, Faculté des Sciences Rabat, Université Mohammed V Agdal.
- [45] M. BOBINA, A. KELLENBERGER, J.P. MILLET, C. MUNTEAN, N. VASZILCSIM, Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor, *Corrosion Science*, Vol. 69, pp. 389-395, (2013).
- [46] D.K. YADAV, D.S. CHAUHAN, I. AHAMAD, M.A. QURAIISHI, Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, *RSC Advances*, Vol. 3,(2), pp. 632-646, (2013).

*Conclusion  
générale*

### Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action inhibitrice de l'extrait de la plante *Ephedra major* sur la corrosion de l'acier XC35 dans l'acide chlorhydrique 1M. Cette étude a été réalisée dans différentes concentrations de l'inhibiteur (200 ppm à 800 ppm) à différentes températures (20°C à 60°C) afin d'examiner l'influence de ces deux paramètres sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice. Les différents résultats dans cette étude obtenus par la méthode de perte de masse ainsi que les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique).

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

- ✓ Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont montré que l'EBEM possède un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier XC35 dans le milieu acide chlorhydrique 1M.
- ✓ La vitesse de la corrosion diminue en fonction de la concentration de l'EBEM.
- ✓ L'efficacité inhibitrice de cet extrait augmente avec l'accroissement de la concentration et atteint une valeur maximale à 800ppm et diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice peut être expliquée par l'adsorption des molécules de cet extrait sur la surface de l'acier en formant une couche protectrice, ce qui empêche la dissolution de l'acier, par contre sa diminution avec l'augmentation de la température, s'explique par la destruction de la couche protectrice, conduisant à augmenter la vitesse de dissolution de l'acier. Ce comportement illustre la physisorption des molécules inhibitrices.
- ✓ Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorption de l'adsorption de l'EBEM à savoir : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est supérieure à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que la valeur négative de l'enthalpie d'adsorption.
- ✓ L'étude thermodynamique montre 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 ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) montrent la spontanéité de l'adsorption de l'inhibiteur EBEM.
- ✓ 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

## Conclusion générale2020

---

proportionnelle au courant de corrosion, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.

- ✓ Les courbes de polarisation montrent le caractère mixte de l'inhibiteur.

Ce travail prévoit de multiples perspectives à savoir :

- ✓ Les recherches peuvent être complétées par tester les autres extraits de la même plante *Ephedra major*-t-elle que : l'extrait dichloro méthane (DCM) et l'extrait acétate d'éthyle (AcOEt) pour avoir une efficacité meilleure.
- ✓ Formulation de mélanges d'inhibiteurs efficaces (l'effet de synergie) dans les conditions réelles du fonctionnement.
- ✓ L'application d'EBEM avec d'autres milieux agressifs et avec d'autres matériaux qui peuvent être intéressante.