



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 présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

THÈME :

*Etude de la résistance à la corrosion
d'un acier au carbone par des extraits
de plante en milieu HCl 1M*

Présenté par :

BERRAIS Roumaïssa

BENMEDAKHENE Ines

Devant les membres du jury :

ZITOUNI	Amel	MCB	Université de Tébessa	Présidente
BOUGUessa	Sabrina	MCA	Université de Tébessa	Rapporteur
EL-HASSASNA	Souhir	MAA	Université de Tébessa	Examinatrice

Soutenue le : 22/06/2021



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 présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

THÈME :

*Etude de la résistance à la corrosion
d'un acier au carbone par des extraits
de plante en milieu HCl 1M*

Présenté par :

BERRAIS Roumaïssa

BENMEDAKHENE Ines

Devant les membres du jury :

ZITOUNI	Amel	MCB	Université de Tébessa	Présidente
BOUGUessa	Sabrina	MCA	Université de Tébessa	Rapporteur
EL-HASSASNA	Souhir	MAA	Université de Tébessa	Examinatrice

Soutenue le : 22/06/2021



Université Larbi Tébessa- Tébessa

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

Département : sciences de la matière

Filière : chimie

Spécialité : chimie organique

Année universitaire 2020/2021



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

Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : Berradj Boumaitia
Ben meda Khéne Tarek

Intitulé du Sujet : Etude de la résistance à la corrosion d'un acier
au carbone par des extraits de plante en milieu HCl.M.

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Zitouni Amel

Grade : MCB

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessa- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du Mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

R.A.S

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

R.A.S

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 13.07.2021

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

Zitouni Amel

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Berrais Roumaïssa

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : sciences de la matière

N° de carte d'étudiant : 161634027797

Année universitaire : 2020/2021

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Spécialité : chimie organique

Intitulé du mémoire : Etude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone par des extraits de plante en milieu HCl 1M.

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai 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 :

L'étudiant sera convoqué 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'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant(e) :



12 جويلية 2021

Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Benmedakheh Inesse*

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : *Sciences de la matière*

N° de carte d'étudiant : *M.201534024241*

Année universitaire : *2020/2021*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie organique*

Intitulé du mémoire : *Etude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone par des extraits de plante en milieu HCl 1M.*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai 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 :

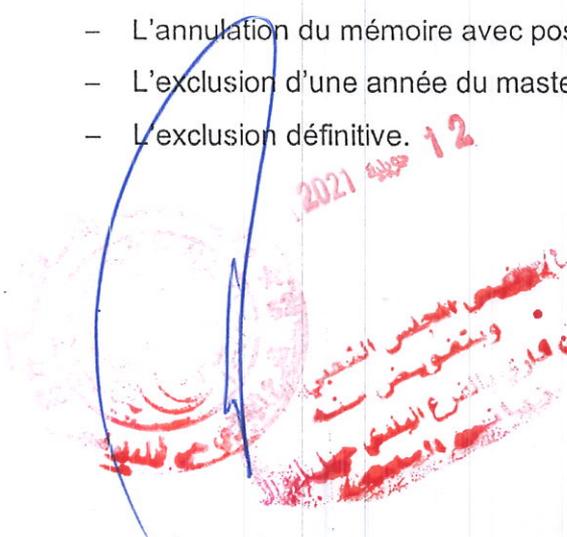
L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont :

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

Fait à Tébessa, le : *12 جويلية 2021*

Signature de l'étudiant(e) :

Benmedakheh Inesse



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

Tout d'abord nous remercions Allah tout puissant qui nous a donné la force, le courage et surtout la patience pour bien vouloir terminer et réussir ce travail.

Nous souhaitons dans un premier temps adresser un hommage à notre directrice de ce mémoire madame **Sabrina BOUGUessa**. Qu'elle reçoit ici l'expression de nos profonds respects, nos gratitudee et nos reconnaissances pour son soutien, sa gentillesse, la qualité de ses conseils et de son encadrement scientifique. Elle a su nous guider et orienter notre recherche aux bons moments. Nous allons garder toujours en mémoire, sa disponibilité pour des discussions intenses et rationnelles, son partage de connaissance et d'expérience, son encouragement continu.

Nous remercions sincèrement le professeur **Abdelkrim GOUASMIA** directeur de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie (LMOH), pour nous avoir facilité l'accès à son laboratoire, ce qui nous a permis la réalisation de ce travail.

Je remercie évidemment Mme **Amel ZITOUNI** maître de conférence classe B à l'université de Tébessa pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Nous remercions sincèrement madame **Souhir EL-HASSASNA** maitre-assistant classe A à l'Université de Tébessa d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examinatrice.

Nous voudrions exprimer nos remerciements à monsieur le professeur **Merzoug BENAHMED** professeur à l'université de Tébessa et Madame **Wafia BOUKHEDENA** maitre de conférence classe B à l'université Larbi Tébessi pour nous avoir conseillés, guidés et soutenu au cours de la réalisation de ce travail. Nous les remercions vivement pour ses précieux conseils, ses aides, ses nombreuses idées, ses générosités scientifiques et de ses ouvertures d'esprit.

Nous adressons également nos sincères remerciements à la doctorante **Narimane SAIGAA** pour son temps, sa disponibilité, sa motivation, sa gentillesse et son aide au niveau de laboratoire, nous lui souhaitons le succès dans sa vie.

Nous remercions vivement **Ayoub Nadji** doctorant à l'université de Tébessa pour son aide et ces conseils.

Nous remercions vivement les doctorantes **Asma** et **Hanna** pour ces conseils.

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

Dédicace

En premier lieu je remercie Allah qui m'a donnée la force, l'inspiration et surtout la patience pour terminer ce travail

Je dédie ce mémoire à :

Mes très chers parents

Aucun dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, jusqu'au jour-là. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.

Mon frère Fakhri, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour sa patience illimitée, ses encouragements continus, son aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour ses grands sacrifices.

Ma chère soeur et amie : Noura.

Mes chers frères : Hcen et Yassine.

Mes chères amies : Nacira, Rahima , Sarra , Lamia,Kanza.

MAYSSA

Dédicace

Au nom d'ALLAH le miséricordieux le clément,

Je dédie ce modeste travail à mes deux sources de foi et de patience : Mon cher père et ma chère mère qu'ALLAH vous gardent et bénissent vos pas.

A ma chère soeur et amie : Abla Benmedakhene.

A mes frères : Mouataz billah, Ridha.

A mon amie et mon binôme : Roumaissa Berrais.

A ma copine de chambre " Sara Mesli " qui m'encourage chaque jour par leur vraie amitié dont la langue se vide pour la décrire.

Mes chères amies : Haoua, Loubna, Abir, kanza, Lamia, Nour, Kaouther.

A tous les personnes que j'aime.

INES BENMEDAKHENE

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition de la corrosion.....	4
I.3. L'origine de la corrosion.....	4
I.4. Facteurs de corrosion.....	5
I.5. Vitesse de corrosion.....	5
I.6. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion.....	6
I.7. Les types de corrosion.....	7
I.7.1. Corrosion chimique.....	7
I.7.2. Corrosion biochimique (bactérienne).....	7
I.7.3. Corrosion électrochimique.....	8
I.8. Revue des différentes modes de corrosion.....	8
I.8.1. La corrosion généralisée (uniforme).....	8
I.8.2. Corrosion localisée.....	9
I.9. Généralité sur les aciers.....	14

I.9.1. Fabrication de l'acier.....	14
I.10. Lutte contre la corrosion.....	14
I.11. Protection de la corrosion par les inhibiteurs.....	15
I.11.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	15
I.11.2. Propriétés.....	15
I.11.3. Les classes d'inhibiteurs.....	16
A. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	17
B. Selon leur mode d'action.....	17
I.12. Isothermes d'adsorption.....	19
Références bibliographiques	21

Chapitre II : Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction.....	25
II.2. Méthodes d'étude de la corrosion.....	25
II.2.1. Méthode gravimétrique (perte de masse).....	25
a) Avantages de la méthode gravimétrique.....	26
b) Inconvénients de la méthode gravimétrique.....	26
II.2.2. Les méthodes électrochimiques.....	27
A. Méthodes stationnaires.....	27
1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps.....	27
2. Courbes de polarisation.....	28
B. Méthode transitoire.....	29
II.3. Procédures expérimentales.....	29
II.3.1. Matériau utilisé.....	30
II.3.2. Préparation des plaques d'acier.....	31

II.3.3. Préparation de la solution corrosive.....	31
II.4. Dispositifs expérimentaux.....	31
II.4.1. Cellule électrochimique à trois électrodes.....	31
II.5. Préparation de l'extrait.....	33
II.5.1. Présentation du matériel végétal.....	33
II.5.2. Extraction.....	34
A. Macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide).....	34
B. Filtration et extraction.....	35
Références bibliographiques	36

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par deux extraits de plante.....	38
III.1.1. Introduction.....	38
III.1.2. Etude gravimétrique.....	38
III.2.1. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	38
III.2.2. Influence de la concentration des extraits acétate d'éthyle et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion.....	39
A. Effet de la concentration sur l'efficacité et la vitesse de corrosion.....	41
B. Effet de la température sur l'efficacité et la vitesse de corrosion.....	42
III.2. Isotherme d'adsorption.....	44
III.2.1. Modèle d'isotherme.....	44
III.2.2. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption.....	47
a) L'énergie d'activation apparente.....	50
III.4. Etude électrochimique.....	53

III.4.1. Méthode expérimentale pour effectuer les essais électrochimiques.....	53
III.4.2 Suivi du potentiel libre.....	54
A. Influence de la concentration de l'inhibiteur.....	55
a) Les courbes de polarisation.....	55
b) La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
B. Effet de la température.....	61
III.4.3. Etude comparative des résultats obtenue par trois méthodes.....	66
Références bibliographiques	69
Conclusion générale	71

Annexe

Les Abréviations

Abréviation	Signification
NACE	National association of corrosion Engineers
HCl	Acide chlorhydrique.
1 M	Une fois molaire
1-BuOH	Butanol.
AcOEt	Acétate d'éthyle.
ER	Électrode de référence.
ET	Électrode de travail.
CE	Contre électrode.
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ECS	Electrode de Calomel Saturé.
OCP	Potentiel circuit ouvert
EBAR	Extrait butanolique de <i>Asphodelus ramosus</i>
EAAR	Extrait d'acétate d'éthyle d' <i>Asphodelus ramosus</i>
Ph	Potentiel d'Hydrogène
K	Kelvin

Les symboles

Symboles	Signification	Unité
V_{corr}	Vitesse de corrosion	$mg.cm^{-2}.min^{-1}$
Θ	Taux de recouvrement	-
T	Temps	min
S	Surface de l'acier	cm^2
T	température	$^{\circ}C, K$
EI	Efficacité inhibitrice	%
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	$mA.cm^{-2}$
α	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
K_{ads}	la constant d'équilibre du processus d'adsorption.	$L.mg^{-1}$
C_{inh}	la concentration de l'inhibiteur.	$mg.l^{-1}$ ou (ppm)
E_{corr}	Potentiel de corrosion	Mv
Z_{im}	Partie imaginaire de l'impédance	$\Omega.Cm^2$
Z_{re}	Partie réelle de l'impédance	$\Omega.cm^2$
R	Constante des gaz parfait	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
ΔG°_{ads}	Energie d'adsorption libre	$KJ.mol^{-1}$
ΔS°_{ads}	L'entropie standard d'adsorption	$KJ.mol^{-1}.K^{-1}$
ΔH°_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	$KJ.mol^{-1}$
β_a	Coefficients de Tafel anodique	$mV.dec^{-1}$
β_c	Coefficients de Tafel cathodique	$mV.dec^{-1}$
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega.cm^2$
E_a	Energie d'activation	$KJ.mol^{-1}$
E_a^{inh}	Energie d'activation de l'inhibiteur	$KJ.mol^{-1}$
C_{dl}	Capacité de la double couche	$\mu F.cm^{-2}$
R^2	Coefficient de corrélation	-

Liste des figures

N°	Titre	Page
I.1	La forme de corrosion.	8
I.2	Corrosion uniforme.	9
I.3	Corrosion localisée.	9
I.4	Les différentes formes de la corrosion localisée.	10
I.5	Corrosion par piqûres.	10
I.6	Représentation schématique d'une pile de corrosion.	11
I.7	Corrosion inter-granulaire.	11
I.9	Corrosion caverneuse.	12
I.10	Corrosion sélective.	12
I.11	Corrosion filiforme.	13
I.12	Corrosion sous contrainte.	13
I.13	Organigramme de classement des inhibiteurs de la corrosion.	16
II.1	Appareillage et préparation des solutions lors de la méthode gravimétrie.	26
II.2	Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.	28
II.3	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	29
II.4	Représentation dans le plan de Nyquist la courbe de l'impédance et son circuit équivalent.	30
II.5	Montage électrochimique.	32
II.5	Photos d'A .R	33
III.1	L'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.	39
III.2	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EAAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.	41
III.3	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.	42
III.4	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait (a) EAAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.	43

III.5	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait (b) EBAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.	43
III.6	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EAAR sur la surface de l'acier dans la solution HCl 1M à différentes températures.	46
III.7	L'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EBAR sur la surface de l'acier dans la solution HCl 1M à différentes températures	46
III.8	Variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température de EAAR.	48
III.9	Variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température de EBAR.	49
III.10	Tracé d'Arrhenius de $\ln V_{corr}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence de l'extrait acétate d'éthyle de la plante.	51
III.11	Tracé d'Arrhenius de $\ln V_{corr}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence de l'extrait butanolique de la plante.	51
III.12	Evolution du potentiel d'abandon en absence et en présence de l'EAAR à 20°C.	54
III.13	Evolution du potentiel d'abandon en absence et en présence de l'EBAR à 20°C.	55
III.14	Courbes de polarisation de l'acier 42CD4 dans la solution HCl 1 M à différentes concentrations de l'EAAR à 20 °C.	56
III.15	Courbes de polarisation de l'acier 42CD4 dans la solution HCl 1 M et à différentes concentrations de l'EBAR à 20 C°.	56
III.16	Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EAAR (Représentation dans le plan de Nyquist).	58
III.17	Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EBAR (Représentation dans le plan de Nyquist).	59
III.18	Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteur (EAAR).	67
III.19	Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteur (EBAR).	68

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
II.1	composition chimique de l'acier 42CD4.	32
III.1	Influence de la concentration de deux extraits (EAAR et EBAR) sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.	40
III.2	coefficient de corrélation (R2) pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures de l'inhibiteur (EAAR).	45
III.3	Coefficient de corrélation (R2) pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures de l'inhibiteur (EBAR).	45
III.4	Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption d'EAAR et EBAR sur la surface de l'acier 42CD4.	47
III.5	Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de EAAR et EBAR sur la surface de l'acier 42CD4.	49
III.6	Paramètres d'activation pour l'acier au carbone 42CD4 dans HCl 1 M pour différentes concentrations en inhibiteur EAAR	52
III.7	Paramètres d'activation pour l'acier au carbone 42CD4 dans HCl 1 M pour différentes concentrations en inhibiteur EBAR.	52
III.8	Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier 42CD4 en absence et en présence des extraits (EAAR et EBAR) dans le milieu HCl 1M.	57
III.9	Paramètres électrochimiques de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différentes concentration des extraits (EAAR et EBAR).	60
III.10	Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EAAR.	62
III.11	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de l'EAAR.	63
III.12	Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EBAR.	64
III.13	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à	65

différentes températures sans et avec l'ajout de l'EBAR.

III.14 variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes **67**
électrochimiques pour les extraits (EAAR et EBAR).

Résumé

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet de deux extraits (butanolique et d'acétate d'éthyle) de la plante *A.R* comme inhibiteur vert sur la corrosion de l'acier 42CD4 dans un milieu acide (HCl 1M), en utilisant la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats montrent que l'extrait de l'acétate d'éthyle agit comme un inhibiteur plus au moins efficace par rapport l'extrait butanolique, les deux extrait de type mixte.

L'étude de l'effet de la température a révélé la diminution d'inhibition avec l'augmentation de cette dernière jusqu'à une inhibition maximale à 700 ppm pour les deux extraits (butanolique et de l'acétate d'éthyle) de la plante *A.R*.

L'adsorption des molécules des extraits de la plante *A.R* sur la surface de l'acier est de type physisorption et se fait selon l'isotherme de langmuir.

Mots clés : corrosion, inhibiteur, adsorption, acier, la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, extraits de plante.

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة تأثير مستخلص البيوتانول والاسيتات الايثيلي لنبته ا,ر كمثبط اخضر

ضد تآكل الصلب الكربوني في وسط حمضي باستخدام قياسات نقص الكتلة ، منحنيات

الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية

بينت هذه النتائج ان مستخلص اسيتات الايثيل يعمل كمثبط اكثر فعالية مقارنة بمستخلص

البيوتانول و هما مستخلصان من النوع المختلط

حيث اثبتت دراسة تأثير الحرارة على تآكل الصلب الكربوني زيادة كفاءة التثبيط على هذه الاخيرة

إن امتزاز الجزيئات من مستخلصات نبات ا,ر على سطح الفولاذ هو من نوع التحلل ويحدث وفقًا
نموذج لونقمير .

الكلمات المفتاحية: التآكل, المثبط, الامتزاز, الصلب الكربوني, قياسات نقص الكتلة, منحنيات

الاستقطاب, مطيافية الممانعة الكهربائية, المثبط الاخضر.

Abstract

The present work is devoted to the study of the effect of two extracts (butanolic and ethyl acetate) of the plant A.R as a green inhibitor on the corrosion of 42CD4 steel in an acidic medium (HCl 1M), using the gravimetric method, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy.

The results show that the ethyl acetate extract acts as a more or less effective inhibitor compared to the butanol extract, the two extracts of mixed type.

The study of the effect of temperature revealed the decrease in inhibition with the increase of the latter up to a maximum inhibition at 700 ppm for the two extracts (butanolic and ethyl acetate) of the plant A.R.

The adsorption of the molecules from extracts of the *Asphodelus ramosus* plant to the steel surface is physisorption-type and occurs according to the langmuir isotherm.

Keywords: corrosion, inhibitor, adsorption, steel, gravimetric method, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, Plant extracts.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Dans la nature tous les produits métalliques, en particulier ceux fabriqués à partir du fer ou d'acier, finissent par rouiller et par se désintégrer lorsque certaines conditions d'humidité, de température et de composition de l'atmosphère sont réunies. Ce phénomène naturel est appelé la corrosion.

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement, c'est un problème constant et continu, il est impossible de l'éviter, on peut seulement l'atténuer. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1], les conséquences de la corrosion sont graves dans divers domaines mais en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions, tous ces événements sont fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [2].

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide [3].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est un axe en plein développement si on prend compte le nombre de publications sortants chaque année, en 2020 par exemple on a recensé environ 2387 articles dans science directe seul. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels « écologiques », facilement disponible et renouvelables [4].

Notre travail repose sur l'étude du pouvoir inhibitrice des extraits d'une plante contre la corrosion d'un acier au carbone et par conséquent nous avons préparé dans un premier temps l'extrait butanolique et d'acétate d'éthyle de la plante *A.R* et dans la deuxième démarche nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de ces extraits contre la corrosion de l'acier au carbone 42CD4 dans un milieu chlorhydrique de 1M en utilisant la gravimétrie qui est une méthode de mesure directe et quelques méthodes électrochimiques comme le suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP), l'extrapolation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Cependant, le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.
- Le deuxième chapitre est consacré à une description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition ainsi qu'une présentation bibliographique de la plante *A.R* et de la méthode de préparation des extraits utilisés.
- Le troisième chapitre est focalisé sur l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M par deux extraits de la plante *A .R*, dont nous avons abordé l'influence de la concentration et de la température sur la vitesse de corrosion, modélisation des isothermes d'adsorption, l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice et le calcul des paramètres thermodynamiques d'adsorption et d'activation.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques

- [1] M.H.Hussin, M.J.Kassim, *Materials Chemistry and Physics*, 125: 461-468, **2011**.
- [2] I. Khalfaoui, *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl*, Mémoire de master, Université de Mohamed Khider de Biskra, **2019**.
- [3] D.L.Benmessaoud, M.Zertoubi, A.Irhzo, M.Azzi, *Huile et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique*, *Journal of Materials and Engineering Structures* 4(6): 855-866, **2013**.
- [4] A.N.Benothmane, A.Fetatnia, *Inhibition de la corrosion de l'acier AM9 avec l'extraits de feuilles de fenouil (EFF)*, Mémoire de master, Université 8 mai 1945 Guelma, **2020**.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.) [1].

Afin d'éviter ou empêcher la destruction ou la dégradation la surface métallique, on peut recourir à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui reste un moyen le plus économique de réduire le taux de corrosion et de préserver les installations. Cette méthode suit le stand up en raison de son faible coût et de sa méthode de pratique [2-4].

I.2.Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même.

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [5,6].

I.3.L'origine de la corrosion

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

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La

corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont ses effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspect, parfois inattendus [7].

I.4. Facteurs de corrosion

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion :

✓ **Facteurs définissant le mode d'attaque « facteurs liés au milieu »**

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement [7].

✓ **Facteurs liés au métal**

Parmi les facteurs liés au métal, on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion [8].

✓ **Facteurs dépendants du temps**

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs [9].

I.5. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

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

Où :

Δm : la perte de masse après le temps d'exposé de l'échantillon,

S : surface de l'échantillon,

t : temps d'exposition,

La vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (i), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. La vitesse de corrosion se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{i}{n \cdot F} \dots\dots\dots (I.2)$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C/mol) [10].

I.6. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO_2 [11-12].

- **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [13].

- **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 [14].

- **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature 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].

- **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 [13].

I.7. Les types de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique et biochimique

I.7.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [16].

I.7.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates [17]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [16].

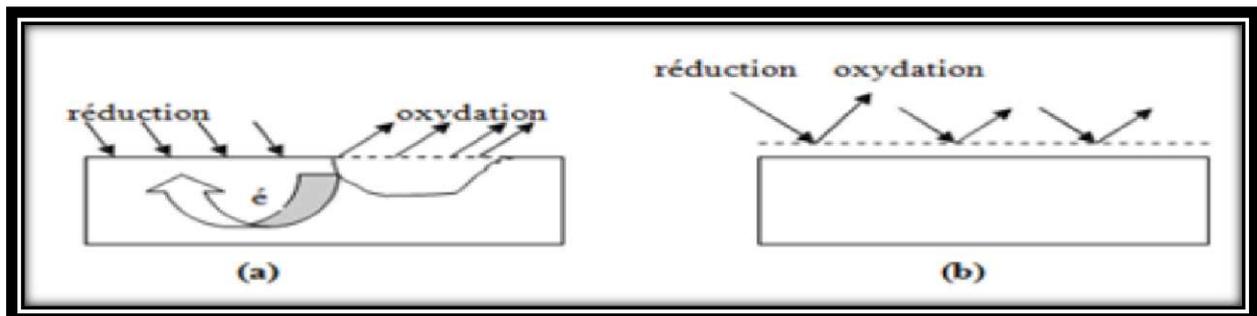
I.7.3. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion où les zones qui constituent les anodes sont attaquées, lorsqu'il existe un courant électrique qui circule entre anodes et cathodes [18]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique. Les métaux ne sont en générale pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique.

I.8. Revue des différents modes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal.

En général, ces formes principales sont classées en deux grandes familles différentes : la corrosion généralisée et la corrosion localisée (figure I.1) [19].



a) Corrosion localisée

(b) Corrosion généralisée

Figure I.1 : La forme de corrosion.

I.8.1. La corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [20].

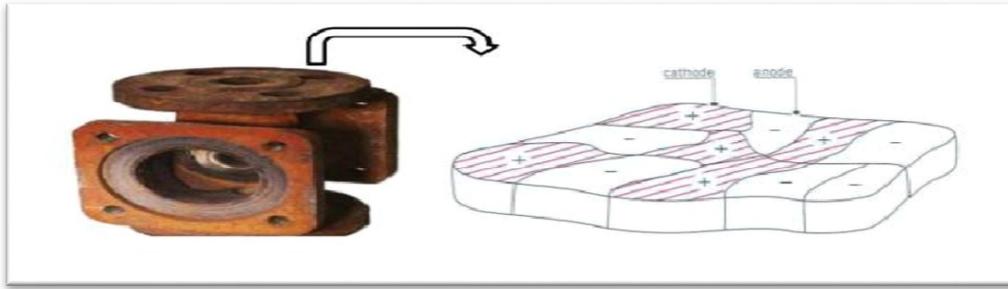


Figure I.2: Corrosion uniforme.

I.8.2. Corrosion localisée

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion généralisée [21].



Figure I.3 : Corrosion localisée.

Pour la corrosion localisée, nous distinguons plusieurs types que nous pouvons schématiser comme suit [22] :

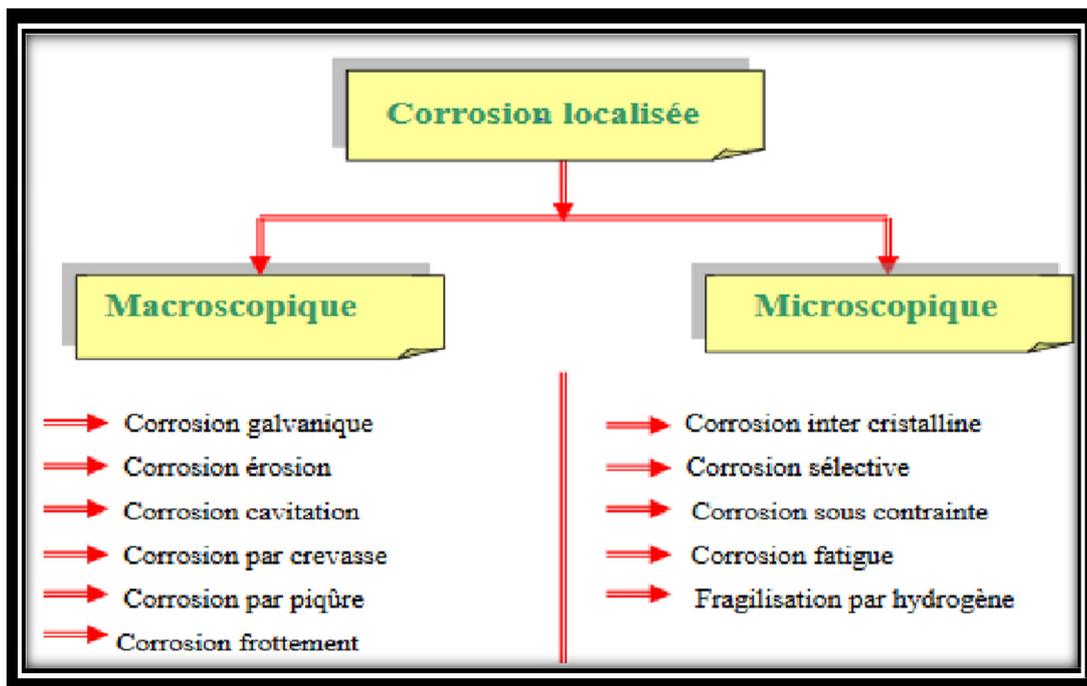


Figure I.4 : Les différentes formes de la corrosion localisée.

- **Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium) [23].



Figure I.5 : Corrosion par piqûres.

- **Corrosion galvanique**

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode [24].

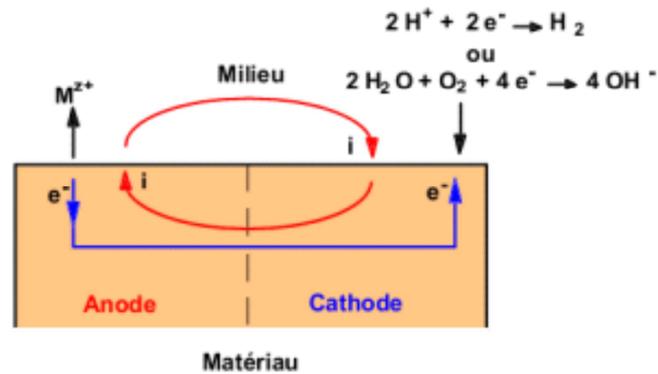


Figure I.6 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

- **Corrosion inter-granulaire**

Cette forme de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit leur résistance mécanique [25].

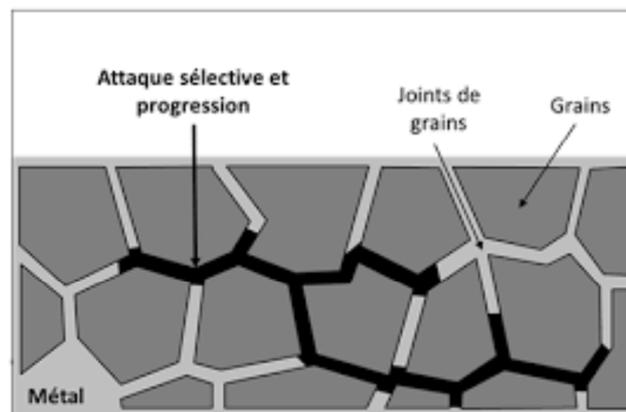


Figure I.7 : Corrosion inter-granulaire.

- **Corrosion par crevasse**

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène [26]. La corrosion caverneuse la plus typique se produit sur les matériaux qui sont passifs préalablement, ou des matériaux qui peuvent facilement être passivés (acier inoxydable, aluminium, alliages d'acier non allié ou faiblement allié dans des milieux plus ou moins alcaline, etc.), lorsque ces matériaux sont exposés à des espèces agressifs (par exemple chlorures) qui peuvent conduire à une rupture locale de la couche d'oxyde de surface [27].

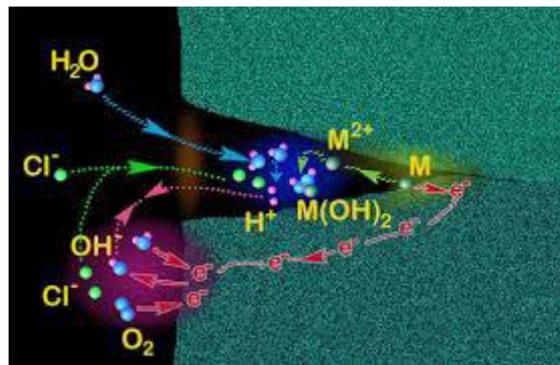


Figure I.9 : Corrosion caverneuse.

- **Corrosion sélective**

Elle est très dangereuse parce qu'elle est indétectable. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [28].



Figure I.10 : Corrosion sélective.

- **Corrosion filiforme**

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis, ...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme [29].



Figure I.11 : Corrosion filiforme.

- **Corrosion sous contraintes**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, d'initiation et de propagation. Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température [30].

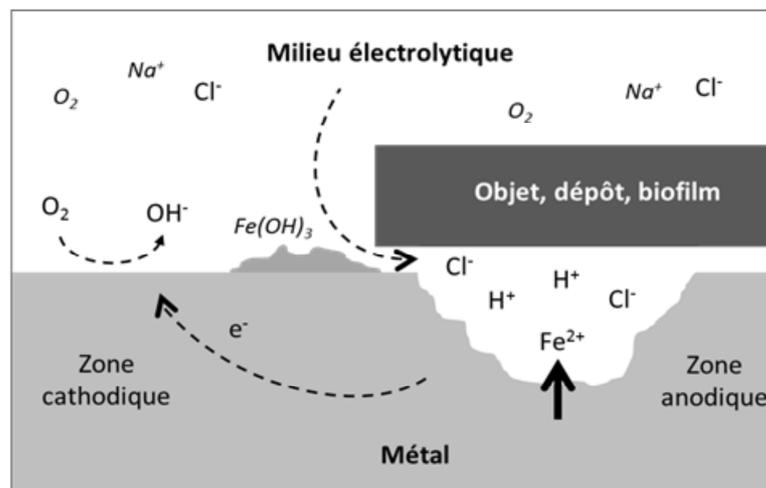


Figure I.12 : Corrosion sous contrainte.

I.9.Généralité sur les aciers

L'acier est un alliage métallique utilisé en génie mécanique principalement composé de fer et de carbone (à des taux compris entre 0,02 % et 2 % selon la masse de carbone).

La teneur en carbone qui confère aux alliages les propriétés d'un minéral appelé «acier».

L'acier est développé pour résister aux contraintes mécaniques, aux attaques chimiques ou à une combinaison des deux, et il existe d'autres métaux qui dépendent du fer, pas de l'acier, comme la fonte et les ferro-alliages, par exemple [31].

I.9.1. Fabrication de l'acier

L'acier est actuellement produit de deux manières fondamentales:

- ❖ Dans les fours de fusion, à partir de minerai de fer et de coke tout en réduisant le carbone dans le transformateur.
- ❖ Dans un four électrique solide récupéré. Nous parlons de recyclage d'acier ou d'acier électrique [32].

I.10.Lutte contre la corrosion

Différentes mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive par corrosion des milieux acides. La protection la plus fiable et immédiate est la prévention à la corrosion par le choix des métaux ou alliages résistants aux milieux agressifs. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception d'une installation, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Il existe plusieurs techniques de protection:

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.

- Protection électrochimique.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la protection de la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs verts [33].

I.11. Protection de la corrosion par les inhibiteurs

I.11.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est «une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu» [34].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [35].

L'inhibition est réalisée par un ou plusieurs mécanismes :

- ralentissent de la corrosion par adsorption en formant des films protecteurs de quelques molécules d'épaisseurs.
- formation de précipités qui couvrent le métal et le protègent contre l'attaque corrosive.
- formation de couches passives [36].

I.11.2. Propriétés

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants [37].

I.11.3. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [38].

Le classement des inhibiteurs de corrosion est donné dans la figure suivante (**figure I.13**).

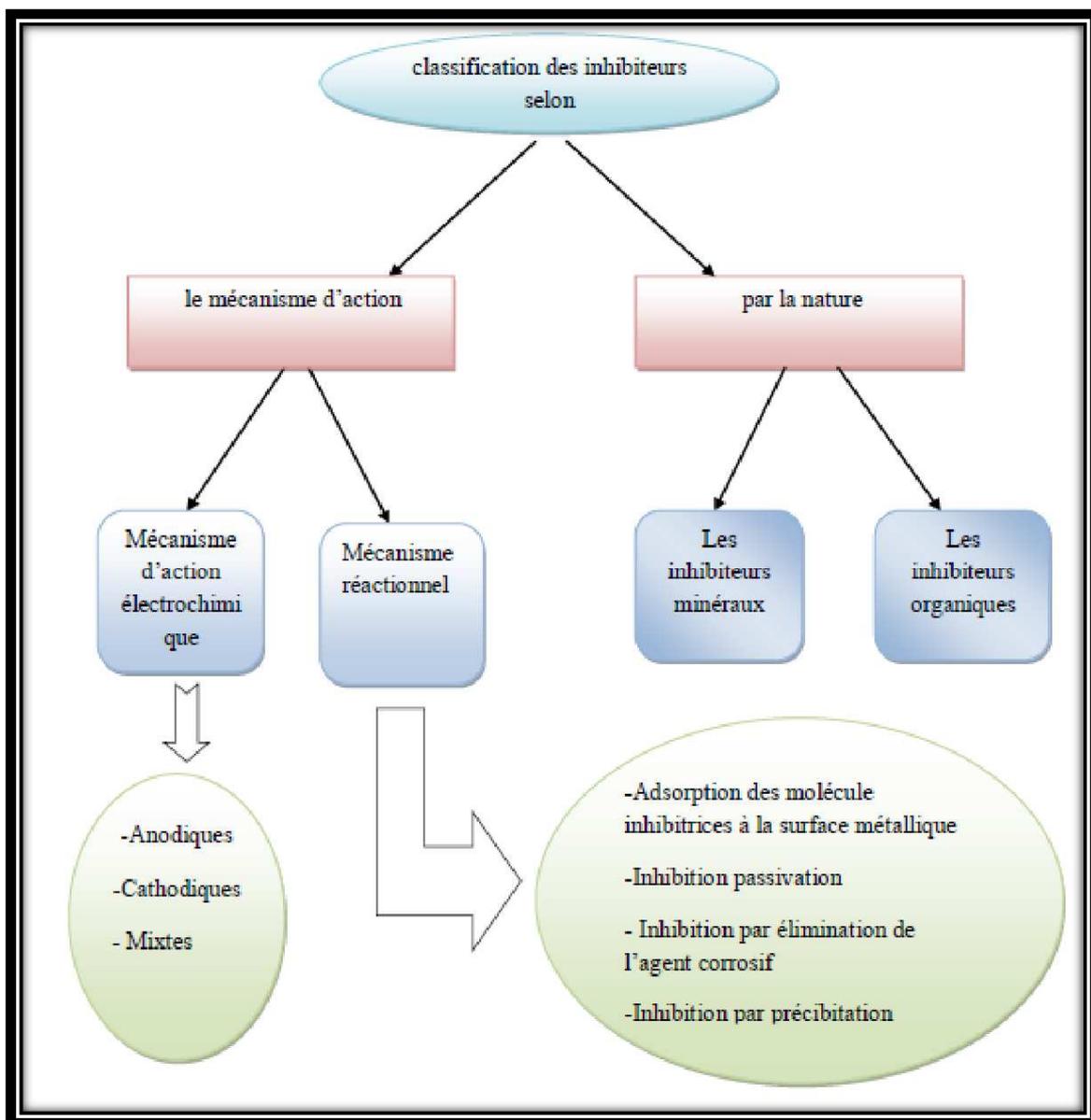


Figure I.13 : Organigramme de classement des inhibiteurs de la corrosion.

A. Classement selon la nature de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, leur efficacité est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée, leur action réside dans le résultat de leur adsorption à la surface du matériau qui ralentit simultanément les processus anodiques et cathodiques. Leur utilisation est préférable pour des raisons d'écotoxicité. L'effet de l'inhibiteur augmente souvent avec son poids moléculaire [39].

➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ils sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus fréquemment utilisés. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé à cause des problèmes qu'ils engendrent à l'environnement [40].

B. Selon leur mode d'action

➤ Selon la nature électrochimique du processus

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé **inhibiteur anodique**. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé **inhibiteur cathodique**. **Les inhibiteurs mixtes** agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [41].

➤ Selon le mécanisme réactionnel mise en jeu

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Pour les inhibiteurs d'adsorption, ils existent deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types d'adsorption distincts peuvent être distinguées: la physisorption et la chimisorption.

- **L'adsorption physique** : conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres [40]).
- **La chimisorption** : résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface [40].

✓ **Inhibition de corrosion par passivation**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [42].

✓ **Inhibition de corrosion par précipitation**

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [42].

✓ Inhibition de corrosion par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [43].

I.12. Isothermes d'adsorption

Les inhibiteurs 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 [44]. 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 [45,46]. Selon ces isothermes d'adsorption, θ est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

Isotherme d'adsorption de Langmuir

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

Isotherme d'adsorption de Temkin

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh} \dots\dots\dots (III.2)$$

Isotherme d'adsorption de Frumkin

$$\ln \frac{\theta}{C(1-\theta)} = \ln k_{ads} + \alpha \theta \dots\dots\dots (III.3)$$

Isotherme d'adsorption de Freundlich

$$\log \theta = \log k_{ads} + \alpha \log c \dots\dots\dots (III.4)$$

α : 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.

θ : le taux de recouvrement de la surface.

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur.

Références bibliographiques

- [1] A.Short, *Introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention*, National Corrosion Service, NPL, 1-9, **2003**.
- [2] M.S.Al-Otaibi, A.M.Al-Mayouf, A.A Khan, M.Mousa, S.A.Al-Mazroa, H.Z.Alkathlan, *Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media*, Arabian Journal of Chemistry, 1-7, **2012**.
- [3] I.B.Obot, N.O.Obi-Egbedi, S.A.Umoren, *Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl*, Corrosion Science, 51: 1868-1875, **2009**.
- [4] Y.Yıldırım, M.Çetin, *Synthesis and evaluation of new long alkyl side chainacetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors*, Corrosion science, 50: 155-165, **2008**.
- [5] E.Bardal, *corrosion and protection*, Springer, 5, **2004**.
- [6] B.Normad, B.Balland, *prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique*, presses polytechniques, 2, **2004**.
- [7] D.Landolt, *Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, vol. 12: 553, **1993**.
- [8] J.J.Lamoureux, *Précis de corrosion*, édition : Paris: Masson, Laval (Québec) : Beauchemin, **1994**.
- [9] H.Uhlig, *corrosion et protection*, Edition : Dunod, Paris, **1970**.
- [10] A.N.Benothmane, A.Fetatnia, *Inhibition de la corrosion de l'acier AM9 avec l'extrait des feuilles de fenouil (EFF)*, Mémoire de master, Université 8 mai 1945 Guelma, **2020**.
- [11] L.N.Putilova, S.A.Balezin, V.P.Barranki, *Métalllic corrosion inhibitors*, Pergamon Press, New-York, USA 196, **1960**.
- [12] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst, Corrosion*, 24:702, **1973**.

[13] S.Payan, *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module*, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, **2001**.

[14] E.S.Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Mscow, Russia, **1986**.

[15] 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*, Corros. Sci. 45: 33, **2003**.

[16] K.Rouibah, *Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle*, Mémoire de Magistère, USTHB, Algiers, **2003**.

[17] A.Diamant, *Document sur La Corrosion*, **2003**.

[18] J.Bernard, A.Michel, J.Philibert, J.Talbot, *Métallurgie Générale*, 2ème Edition, Masson, Paris, **1991**.

[19] C.Ben Mouhoub, *Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Poly pyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion*, thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, **2015**.

[20] A.Aldykiewicz, H.Isaacs, A.Davenport, *The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 142: 3342-3350, **1995**.

[21] A.Frignani, M.Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. *Corr.Inh*, 895 Ferrara, **1990**.

[22] M.Benzargoun, N.Touban, *Etude de l'effet inhibiteur sur l'extrait de plante Calotropisprocera (Krnaka) la corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M*, Université de Ghardaïa, **2019-2020**.

[23] P.Bommersbach, *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2005**.

- [24] R.G.Buchhet, *A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phase in aluminum alloys*, J, Electrochem .soc, **1995**.
- [25] O.Lewis, *Form of corrosion: Intergranular corrosion and stress corrosion*, Tasks, **2014**.
Available: <http://amateurcasting.net/css/Intergranular-Corrosion-Stainless-Steel.html>.
- [26] B.Grosgeat, P.Colon, *La Corrosion*, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, **2009-2010**.
- [27] N.Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, **2004**.
- [28] R.Perry, D.Green, J.Maloney, e. al, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, n° 17th ed, **1997**.
- [29] Crabtree et al, *The Compatibility of oil field waters*, Ch12: 367 ,**1999**.
- [30] Accost, *La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer le spécialiste de la préservation des ouvrages maritimes et fluviaux*, **2018**.
Available: <http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer>.
- [31] M.Lebrini, *Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide*, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, **2005**.
- [32] Sahin, M.Bilgic, S.Yilmaz, *The inhibition effects of some cyclic Nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums*, Applied Surface Science 195, **2002**.
- [33] A.Oulabbas, *Effet des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides*, Université Badji Mokhtar, Annaba, **2019**.
- [34] *Nace Glossary of Corrosion Terms*. Materials Protection, 4:79, **1965**.
- [35] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Peberé : *Inhibiteur de corrosion*, In : G.Beranger, H.Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)*, Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication, **2002**.

- [36] M.G.Henriquez, *Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5X65 en milieu CO₂*, thèse de doctorat , l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **2011**.
- [37] K.Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI, **2005**.
- [38] O.M.Vololonirina, *Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé*, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, **2011**.
- [39] H.Messaoud, *nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine: corélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale*, Mémoire de magister, Université 20 Aout 1955, Skikda, **2014**.
- [40] F.Constantin, *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, Université de Pttesti-Roumanie, France, **2011**.
- [41] E.Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*, CC Nathan (Houston, TX: NACE, 1981), 28,**1973**.
- [42] T.Daniel Thangadurai, K.Natarajan, *Transition Metal Chemistry*, 27: 485–489, **2002**.
- [43] M.Orlandi, B.Rindone, G.Molteni, P.Rummakkoc, G.Brunow, *Tetrahedron*, 57: 371-78, **2001**.
- [44] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract*, *Corrosion Science*, Vol. 62: 163-175, **2012**.
- [45] S.A.Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P.Udoh, *Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sidaacuta for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques-Arabian journal of chemistry*, *Arabian journal of chemistry*, Vol.9: 209-224, **2016**.
- [46] 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): 855-866, **2013**.

CHAPITRE II

TECHNIQUES

D'ÉTUDE ET

CONDITIONS

EXPÉRIMENTALES

II.1.Introduction

La corrosion des métaux dépend de plusieurs facteurs ce qui rend l'étude de ce phénomène, très complexe, d'où la nécessité d'utilisation de plusieurs méthodes pour caractériser la surface, estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dégradation des métaux. Le but de la première partie de ce chapitre consiste à présenter 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 appareillages et montages utilisés pour chaque type de test (gravimétrique ou électrochimique). Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter les différentes étapes de la préparation de l'extrait.

II.2.Méthodes d'étude de la corrosion

Actuellement l'étude de corrosion fait appel à deux méthodes très puissantes et aussi complémentaires entre - eux :

- Les méthodes électrochimiques stationnaires
- Les méthodes électrochimiques transitoires

Par contre la gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour étudier la corrosion, elle permet de toucher le phénomène d'altération des métaux par la mesure des pertes en terme de masse, mais de point de vue : précisions et grandeurs tirées, cette méthode est très faible face aux méthodes électrochimiques: stationnaires et transitoires [1].

II.2.1.Méthode gravimétrique (perte de masse)

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important [2], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [3]. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai [4].

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} ((g.cm^{-2}.min^{-1})).\dots\dots\dots (II. 1)$$

Δm : La perte de masse en g.

S: La surface exposée en cm^2 .

t : Le temps d'exposition dans la solution en minute.

V_{corr} : exprimée en $(g.cm^{-2}.cm^{-1})$.

L'efficacité inhibitrice ($Ei\%$) et le taux de recouvrement θ des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$Ei(\%) = \frac{(V_{corr} - V_{corr}^{inh})}{V_{corr}} \times 100 \dots\dots\dots (II.2)$$

$$\theta = \frac{(Ei\%)}{100} = \frac{(V_{corr} - V_{corr}^{inh})}{V_{corr}} \dots\dots\dots (II.3)$$

V_{corr} et V_{corr}^{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.



Figure II.1 : Appareillage et préparation des solutions lors de la méthode gravimétrie.

a) Avantages de la méthode gravimétrique

- ✓ Elle fournit les évidences physiques les plus fiables possibles.
- ✓ Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- ✓ Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion [5].

b) Inconvénients de la méthode gravimétrique

- ✓ Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- ✓ Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.

- ✓ Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation [6].

II.2.2. Les méthodes électrochimiques

A. Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [7].

1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre [8]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [9]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [10]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires et la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [11-12]. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [13].

Par le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert on peut indiquer le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

Les courbes de la figure II.2 illustrent les différents cas [14].

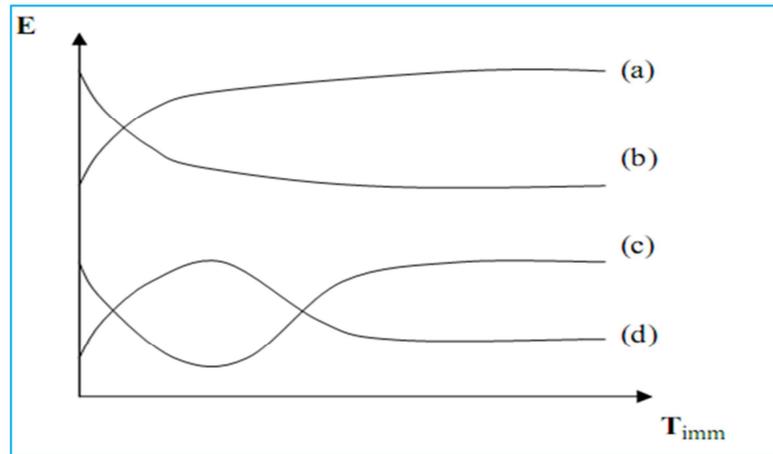


Figure II.2: Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.

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

2. Courbes de polarisation

La courbe 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.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet 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. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [15]. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}) 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 et le potentiel (Figure II.3) [16].

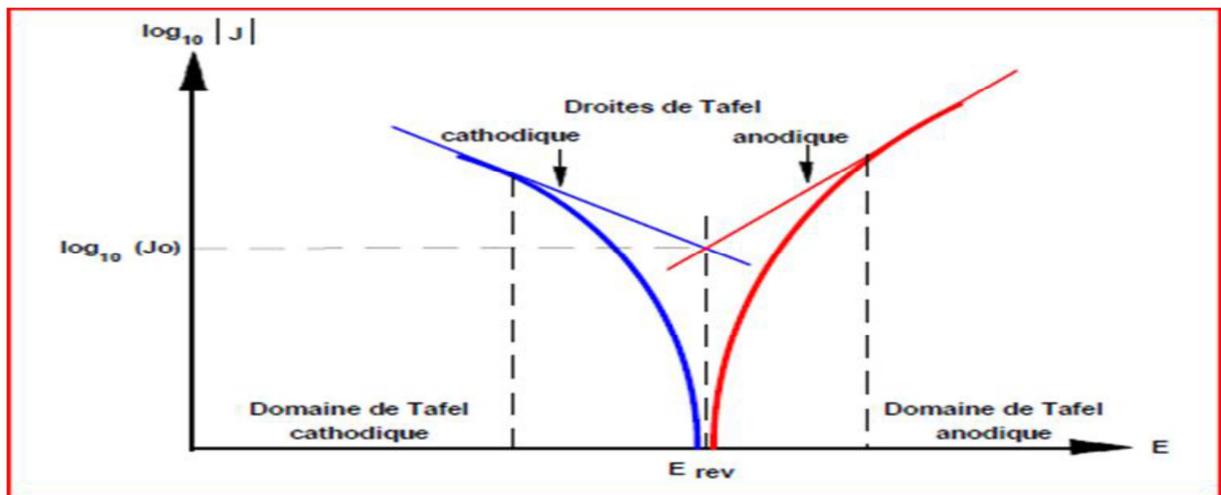


Figure II.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

B. Méthode transitoire

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation [7].

✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [17] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal-solution, sous formes de diverses constantes de temps.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à expliquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La S.I.E. permet l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [18].

L'un des tracés de Nyquist les plus simples est celui d'un demi-cercle qui peut être vu sur la figure II.4 qui représente un circuit comprenant la résistance de la solution R_s en série avec l'ensemble (résistance de polarisation R_p , ici confondue avec la résistance de transfert de charge R_t , en parallèle sur la capacité de double couche C_{dc}) [19].

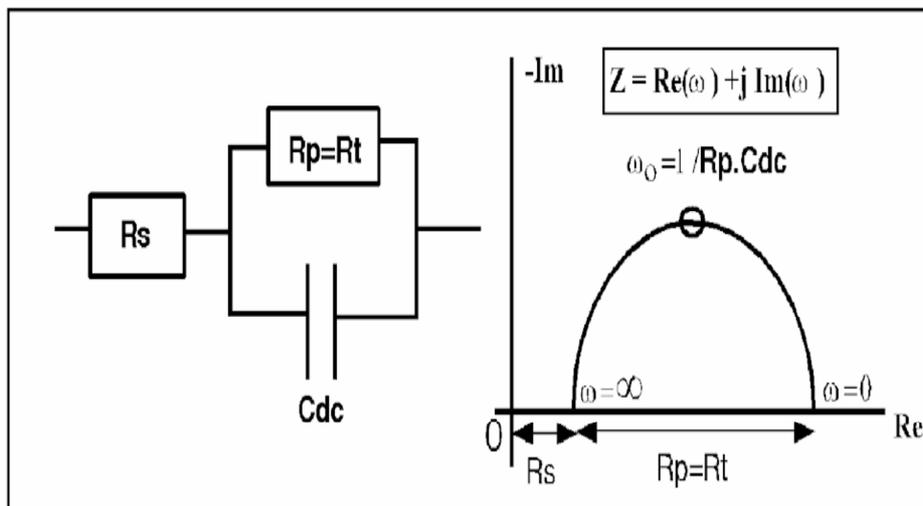


Figure II.4: Représentation dans le plan de Nyquist la courbe de l'impédance et son circuit équivalent.

II.3.Procédures expérimentales

II.3.1.Matériau utilisé

Dans le cadre de cette étude le matériau utilisé est un acier au carbone 42CD4 de construction faiblement allié au Chrome-Molybdène. Il a une bonne trempabilité à l'huile, et une bonne résistance aux surcharges à l'état traité. C'est un acier très employé en mécanique, pour des pièces de moyennes à forte section : arbres, essieux, crémaillères, vilebrequins, bielles, engrenages. Cet acier est parfois utilisé pour des pièces trempées superficiellement.

Tableau II.1: composition chimique de l'acier 42CD4.

Elément	C	Cr	Mo	Mn	Si	P	S	Fe
(%) Massique	0.38-0.45	0.90-1.20	0.15-0.30	0.60-0.90	0.4	0.035	0.035	Le reste

II.3.2. Préparation des plaques d'acier

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage. L'opération de polissage a pour but de préparer les échantillons d'acier avant immersion dans les solutions. Elle a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 100, 400, 1000 et 2000, afin d'obtenir un état de surface lisse plane et plus uniforme. Ensuite, les échantillons sont rincés à l'eau distillée et dégraissés par l'acétone et séchés à l'air libre.

II.3.3. Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail nous avons utilisé l'acide chlorhydrique 1M comme solution corrosive. La solution acide chlorhydrique est préparée à partir de la solution commerciale 37% en utilisant de l'eau distillée.

Après la préparation de la solution corrosive, nous préparons des solutions (HCl+inhibiteurs) à différentes concentrations d'inhibiteur (100ppm, 300ppm, 500ppm, 700ppm).

II.4. Dispositifs expérimentaux

II.4.1. 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 est percé de cinq orifices rodés permettant le passage en position fixe et reproductible des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE.

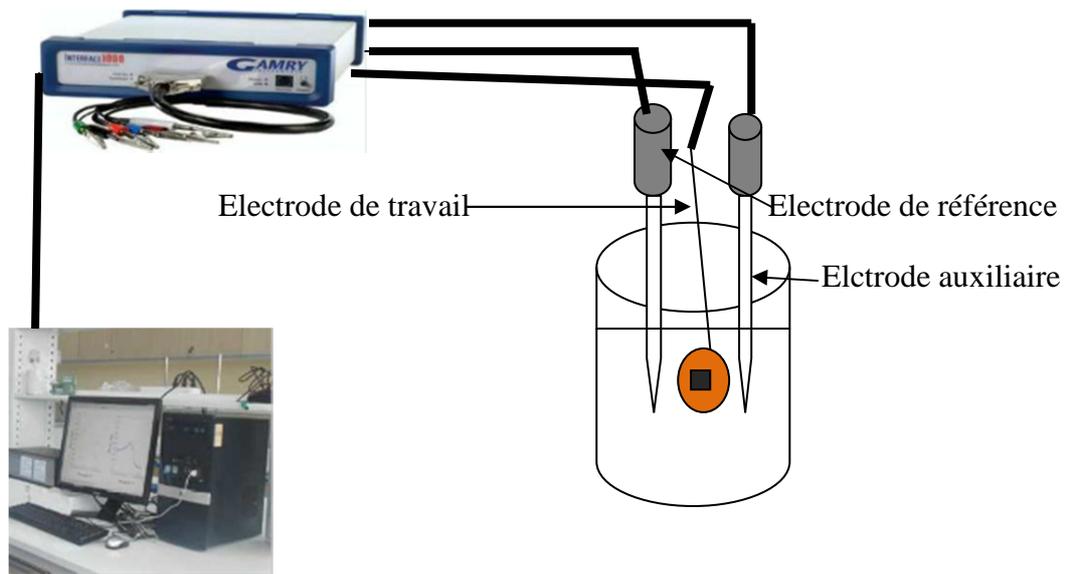


Figure II.5: Montage électrochimique.

- **L'électrode de travail**

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

- **L'électrode auxiliaire ou contre électrode (CE)**

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

- **L'électrode de référence (ER)**

L'électrode la plus utilisée dans les laboratoires est l'électrode au calomel saturée (ESC), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. Celle-ci présente un potentiel de $+0.241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

II.5. Préparation de l'extrait

II.5.1. Présentation du matériel végétal

Dans cette investigation la plante utilisée est *Asphodelus ramosus*, elle est été collectée dans la région au nord-ouest Algérien. Les feuilles de cette plante ont été coupé en petit morceaux et séchés à l'ombre à température ambiante pendant 3 semaines. La matière végétale est stockée soigneusement dans des sacs jusqu'à son utilisation.

Dans ce qui suit, nous donnons un aperçu général sur la plante utilisée dans cette investigation, suivit d'une classification scientifique.

❖ *A.R*

A.R, parfois appelée asphodéle à petits fruits ou bâton-blanc ramifié, est une plante herbacée vivace de la famille des Liliacées, selon la classification classique, ou des Asphodélacées, selon la classification phylogénétique, du genre *Asphodelus*, aux feuilles en rosette ou en touffe, de forme simple, entière. Les tiges sont en épi, de couleur blanche ou rose. Elle fleurit d'avril à juillet. Elle est en partie comestible.



Figure II.6 : Photos d'*A.R*.

❖ **Classification scientifique**

Règne	Plantae
Sous-règne	Tracheobionta
Division	Magnoliophyta
Classe	liliopsida
Sous-classe	liliidae
Ordre	Lilales
Famille	Liliaceae
Genre	Asphodelus

II.5.2.Extraction

Au cours de notre travail les extraits utilisés sont préparés selon le procédé de macération et extraction.

A. Macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide)

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

- Peser une masse (g) de la plante;
- introduire la masse dans un erlenmeyer et recouvrir la matière végétale de mélange (30% / 70%) d'eau distillée /méthanol;
- 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;
- 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.

B. 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 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, deux extraits ont été obtenus :

- Extrait dichlorométhane (DCM), on obtient un rendement faible donc on n'utilise pas cet extrait dans notre travail,
- Extrait acétate d'éthyle (AcOEt),
- Extrait n-butanol (1-BuOH).

Références bibliographiques

- [1] M.Bouarfa, *Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M par des dérivés pyrazolique*, Mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, **2016**.
- [2] H.Hamani, *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles Molécules bases de Schiff*, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, **2015**.
- [3] M.Bilel, *Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, **2011**.
- [4] A.Schweitzer, *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, Edited by Philip, New York, **1983**.
- [5] A.Bensaha, A.Sabrou, *Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de Periploca*, mémoire de master, Université de Ghardaïa, **2020**.
- [6] L.Touhami, *la corrosion et protection contre la corrosion*, université d'ouargla, **2001/2002**.
- [7] P.Boummersbach, *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*, Thèse de doctorat, université de Lyon, **2005**.
- [8] S.Audisio, H.Mazille, C.Siniki, *Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue)*, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, **1984**.
- [9] M.Keddam, R.Oltra, C.Duret-thual, *Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes* In B.Närmand, N.Peberé, C.Richard, M.Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445- 482, **2004**.
- [10] M.Keddam, J.P.Millet, *Caractérisation électrochimique de la corrosion*, In G. Beranger, H.Mazille, *Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes*, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 139-160, **2002**.
- [11] C.Mendibide, *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique*, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 179, **2003**.
- [12] P.Boummersbach, C.Aleman-dumont, J.P.Millet, B.Normand, *Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods*, *Electrochimica Acta*, 51(6): 1076-1084, **2005**.
- [13] S.R.Pech, *Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma*, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 199, **2006**.

- [14] E.L.Liening, *Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion*, NACE, Houston, 85-122, **1986**.
- [15] A.Bard, L.Faulkner, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, **1983**.
- [16] D.C.Zocher, J.Mater, *Perform*, 15: 33, **1976**.
- [17] C.Gabielli, M.Keddam, *Electrochim Acta*, 19: 335, **1974**.
- [18] L.Jaubert, *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*, Thèse de doctorat, Lyon, France, **2004**.
- [19] B.Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, **2004**.

CHAPITRE III
RÉSULTATS
ET
DISCUSSIONS

III. Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M par deux extraits de plante

III.1. Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur de deux extraits butanolique et d'acétate d'éthyle de la plante *A.R* face à la corrosion de l'acier au carbone 42CD4 dans un milieu acide HCl 1M, pour réaliser cette étude, nous avons fait appel à la méthode gravimétrique et aux méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et nous avons présenté l'influence de la concentration et la température sur le comportement de l'acier en milieu HCl 1M. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption.

III.2. Etude gravimétrique

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de la perte de masse en utilisant la technique gravimétrique. Cette méthode a trouvé une large application grâce à sa mise en œuvre simple qui ne nécessite pas un appareillage important.

III.2.1. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

L'effet du temps d'immersion a été étudié par la méthode gravimétrique dans une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M à une température égale à 20°C, à l'air atmosphérique, à différents temps d'immersion et dans un intervalle de 1 à 6 heures.

Ainsi, la vitesse de corrosion a été calculée par la relation suivante :

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

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Où : m_1 et m_2 sont les masses de l'échantillon avant et après l'essai en mg ;

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

t : temps d'immersion de l'échantillon dans la solution en min.

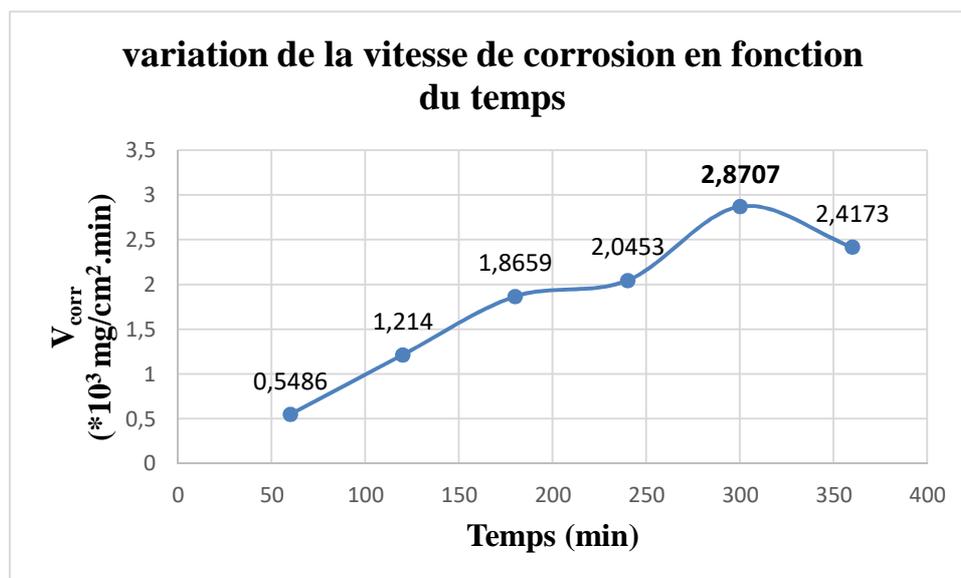


Figure III.1 : L'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

Les résultats présentés sur la Figure III.1 montrent que la vitesse de corrosion augmente en fonction du temps d'immersion jusqu'à un temps critique de 5 heures (la meilleure vitesse de corrosion). Cela indique qu'il y a une perte de masse de l'acier c'est-à-dire une destruction de l'acier dans ce milieu corrosif et après ce temps la vitesse de corrosion va diminuer, ce résultat peut être expliqué par la formation d'une couche protectrice stable et adhérente sur la surface de l'acier [1].

III.2.2. Influence de la concentration des extraits acétate d'éthyle et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Pour réaliser cette étude, on a examiné l'effet de la température et de la concentration dans une solution HCl 1M dans un temps d'immersion de 5 heures (le meilleur temps qui donne la meilleure vitesse de corrosion) sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'extraits de l'acétate d'éthyle (EAAR) et butanolique (EBAR) de la plante *A.R* à une gamme de température allant 20 à 40°C sans agitation de la solution.

Le tableau suivant représente la variation de la vitesse de corrosion, du taux de recouvrement (θ) et de l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations et températures.

Tableau III.1 : Influence de la concentration des deux extraits (EAAR et EBAR) sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

Temp (°C)	Conc (mg/L)	EAAR			EBAR		
		V _{corr} (*10 ³ mg/cm ² .min)	θ	EI (%)	V _{corr} (*10 ³ mg/cm ² .min)	θ	EI (%)
20	0	2,8707	-	-	2,8707	-	-
	100	1,0314	0,6407	64,07	1,2163	0,5763	57,63
	300	0,9162	0,6809	68,09	0,9754	0,6602	66,02
	500	0,5987	0,7915	79,15	0,7713	0,7313	73,13
	700	0,3107	0,8918	89,18	0,5500	0,8084	80,84
25	0	3,9067	-	-	3,9067	-	-
	100	1,5152	0,6122	61,22	1,7361	0,5556	55,56
	300	1,3889	0,6445	64,45	1,3784	0,6472	64,72
	500	0,9091	0,7673	76,73	1,1354	0,7094	70,94
	700	0,5556	0,8578	85,78	0,7947	0,7966	79,66
30	0	6,1742	-	-	6,1742	-	-
	100	2,4735	0,5994	59,94	2,8846	0,5328	53,28
	300	2,2807	0,6306	63,06	2,3563	0,6184	61,84
	500	1,6162	0,7382	73,82	1,9355	0,6865	68,65
	700	0,1089	0,8235	82,35	1,5346	0,7514	75,14
35	0	7,7966	-	-	7,7966	-	-
	100	3,3333	0,5725	57,25	3,8889	0,5012	50,12
	300	3,0769	0,6054	60,54	3,1852	0,5915	59,15
	500	2,3188	0,7026	70,26	2,6852	0,6556	65,56
	700	1,5972	0,7951	79,51	2,1014	0,7305	73,05
40	0	8,1047	-	-	8,1047	-	-
	100	3,9116	0,5174	51,74	4,2857	0,4712	47,12
	300	3,3333	0,5887	58,87	3,6190	0,5534	55,34
	500	2,5170	0,6894	68,94	3,0476	0,6239	62,39
	700	1,9048	0,7650	76,50	2,3485	0,7102	71,02

Le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) sont donnés par les relations suivantes :

$$\theta = \frac{V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}^0} \dots \dots \dots (\text{III.2})$$

$$EI = \theta \times 100 \dots \dots \dots (\text{III.3})$$

V_{corr}^0 : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

A) Effet de la concentration sur l'efficacité et la vitesse de corrosion

Les figures III-1 et III-2 présentent respectivement l'effet de la concentration des extraits acétate d'éthyle (EAAR) et butanolique (EBAR) de la plante A.R sur la vitesse de corrosion.

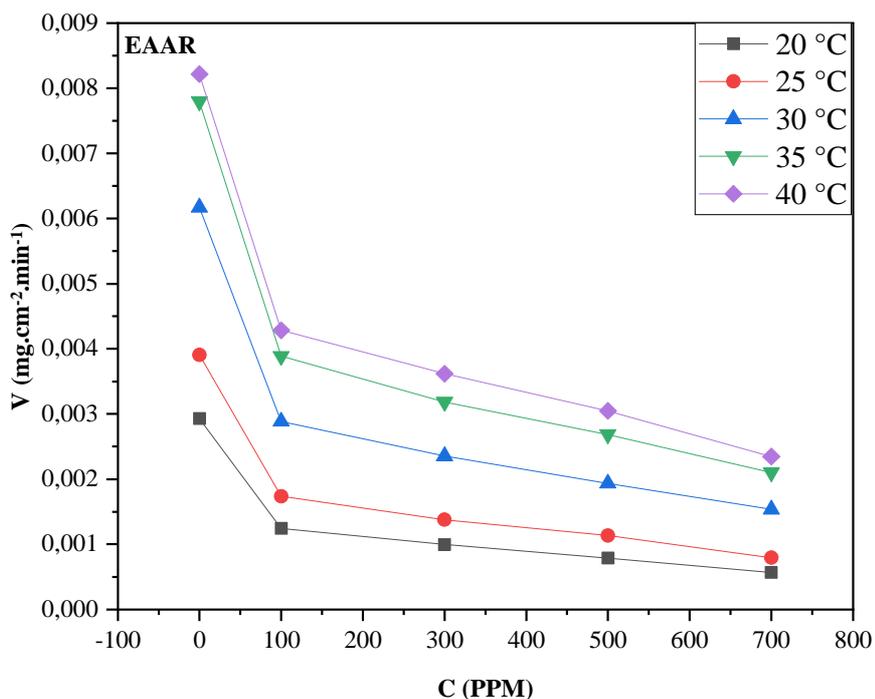


Figure III.2 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EAAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.

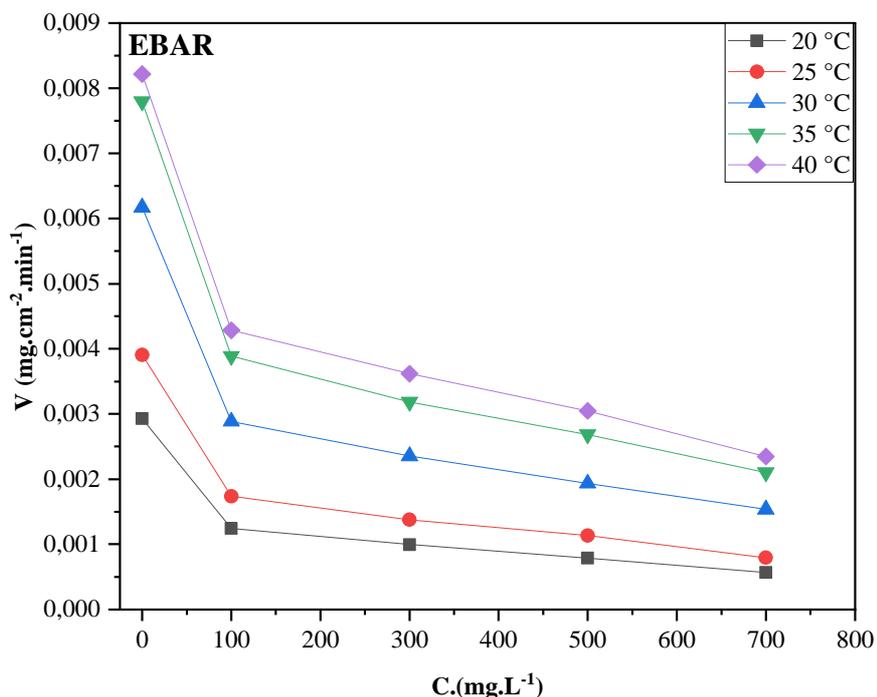


Figure III.3 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l’EBAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.

L’analyse des résultats du tableau III.1 d’une part et l’examen des figures III.2 et III.3 d’autre part montrent que :

- ✓ La vitesse de corrosion V_{corr} diminue avec l’accroissement de la concentration des deux extraits, tandis que le taux de recouvrement augmente et atteint une valeur maximale à 20°C.
- ✓ L’efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de **89,18 %** en présence d’EAAR et de **80.64 %** dans le cas de l’inhibiteur EBAR à une concentration de 700 mg/L à 20°C.
- ✓ Cela indique que les composés phytochimiques des deux extraits (EAAR et l’EBAR) sont adsorbés sur la surface de l’acier en bloquant les sites actifs contre la corrosion [2,3] et par conséquent, ils possèdent de bonnes propriétés inhibitrices contre la corrosion de l’acier 42CD4 en milieu HCl 1M.

B) Effet de la température sur l’efficacité et la vitesse de corrosion

Les figures III.4 et III.5 présentent l’évolution de l’efficacité inhibitrice en fonction de la température des deux extraits.

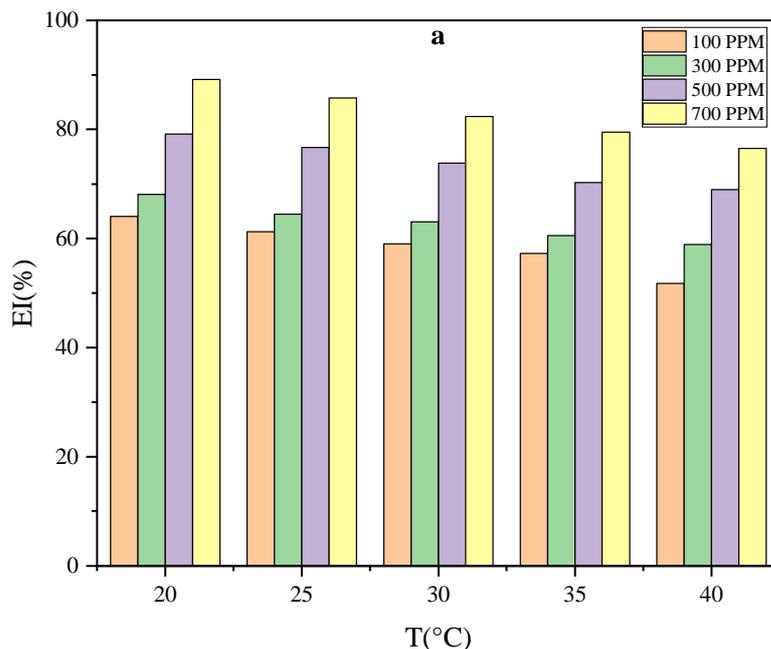


Figure III.4 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait (a) EAAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.

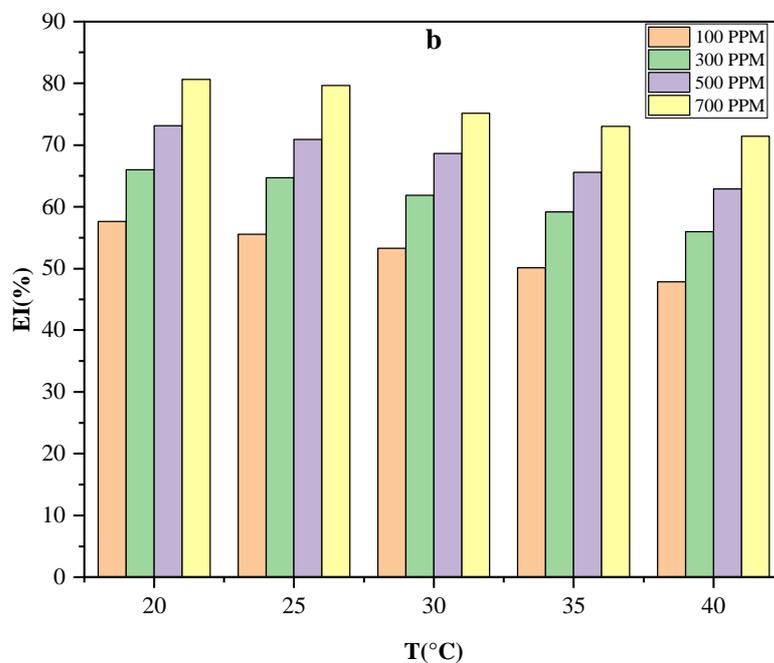


Figure III.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait (b) EBAR dans la solution HCl 1M à différentes températures.

D’après les résultats tirés du tableau III.1 et des figure III.4 et III.5, on note que :

Dans la gamme de température étudiée, on constate que l’augmentation de cette dernière provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution du taux de recouvrement et alors la diminution de l’efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l’interaction métal-inhibiteur [4].

III.3. Isotherme d’adsorption

III.3.1. Modèle d’isotherme

L’inhibition de la corrosion de l’acier 42CD4 par les extraits (EAAR et EBAR) est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d’adsorption sont alors un complément important pour étudier le mécanisme qui conduit à l’adsorption de ces composés. Ainsi, on distingue souvent deux types d’adsorption : la chimisorption et la physisorption. Pour identifier le type d’adsorption qui correspond à la présente étude, on a testé les modèles d’isotherme de : Langmuir, Temkin, Fremkin et Freundlich. Ces derniers sont utilisés par différentes auteurs pour connaître le mode d’adsorption des molécules de l’inhibiteur sur la surface du substrat [5].

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

$$\text{Langmuir : } \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha} \log k_{ads} C_{inh}$$

$$\text{Fremkin: } \ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] = \ln k_{ads} + \alpha \theta$$

$$\text{Freundlich: } \log \theta = \log k_{ads} + \alpha \log C$$

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

$$\theta = \frac{v_{corr}^{\circ} - v_{corr}^{inh}}{v_{corr}^{\circ}} \dots \dots \dots (III.4)$$

v_{corr}° : Vitesse de corrosion en absence de l’extrait.

v_{corr}^{inh} : Vitesse de corrosion en présence de l’extrait.

C : Concentration de l’extrait dans la solution en mg/L.

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

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

Après le tracé des différentes isothermes à différentes températures qui sont présentés dans les figures reportées dans l'annexe, les valeurs de coefficients de régressions (corrélation) des deux extraits (EAAR et EBAR) sont présentées dans le tableau (III.2) et le tableau (III.3) respectivement.

Tableau III.2 : coefficient de corrélation (R^2) pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures de l'inhibiteur (EAAR).

Température (°C)	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Freundlich R^2	Isotherme de Fremkin R^2
20	0,9797	0,8154	0,8401	0,0373
25	0,9779	0,8037	0,8243	0,0643
30	0,9808	0,8064	0,8272	0,279
35	0,9786	0,8029	0,8277	0,338
40	0,9851	0,9117	0,9373	0,5894

Tableau III.3 : Coefficient de corrélation (R^2) pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures de l'inhibiteur (EBAR).

Température (°C)	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Freundlich R^2	Isotherme de Fremkin R^2
20	0,9913	0,9440	0,9667	0,6916
25	0,9890	0,9397	0,9590	0,6695
30	0,9927	0,9597	0,9709	0,8294
35	0,9903	0,9542	0,9767	0,8107
40	0,9850	0,9270	0,9482	0,7226

Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (Tableau .III.2 et III.3) ; néanmoins le R^2 pour l'isotherme de langmuir des deux extraits est le

plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui nous a permis de déduire que l'adsorption des deux extraits EAAR et EBAR sur la surface de l'acier 42CD4 obéit au modèle de langmuir dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.

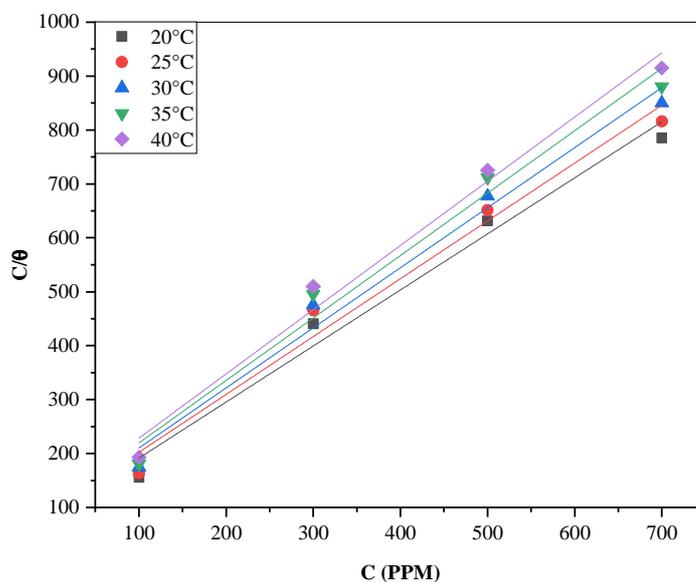


Figure III.6 : L'isotherme d'adsorption de langmuir de l'EAAR sur la surface de l'acier dans la solution HCl 1M à différentes températures.

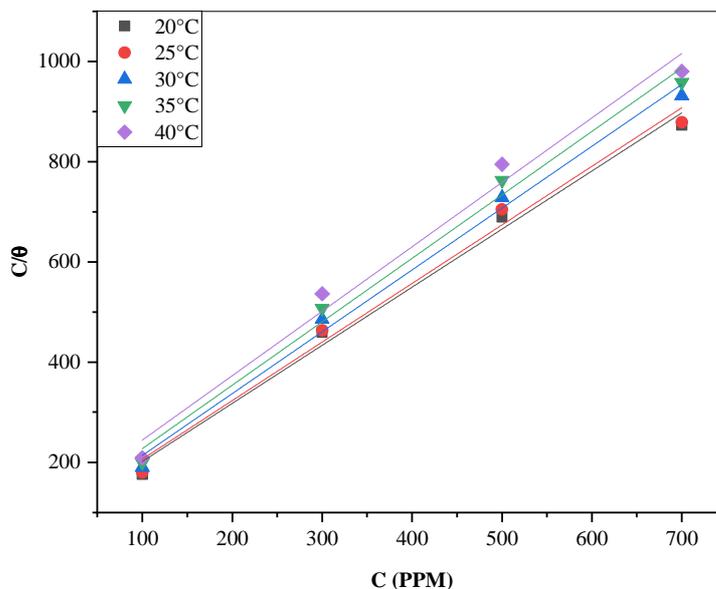


Figure III.7: L'isotherme d'adsorption de langmuir de l'EBAR sur la surface de l'acier dans la solution HCl 1M à différentes températures.

III.3.2. Les paramètres thermodynamiques d’adsorption

Le tracé de l’isotherme de Langmuir des deux extraits EAAR et EBAR (figures III.6 et III.7) permet la détermination de la constante d’équilibre du processus d’adsorption (k_{ads}) à chaque température, par laquelle on peut calculer l’énergie libre d’adsorption ΔG_{ads}° en utilisant la relation (III.5).

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot k_{ads}) \dots\dots\dots (III.5)$$

ΔG_{ads}° : Energie standard d’adsorption

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

T : Température en Kelvin.

C_{solvant} : Concentration de l’eau dans la solution en mg/L=10⁶.

Tableau III.4 : Les paramètres thermodynamiques relatif à l’adsorption d’EAAR et EBAR sur la surface de l’acier 42CD4.

	Température (°C)	R ²	K _{ads}	ΔG _{ads} [°] (KJ /mol)
EAAR	20	0,9797	0,01139	-22,74
	25	0,9779	0,010493	-22,93
	30	0,9828	0,010096	-23,22
	35	0,9799	0,009611	-23,47
	40	0,9851	0,009124	-23,72
EBAR	20	0,9908	0,01168	-22,80
	25	0,9890	0,011203	-23,09
	30	0,9930	0,011086	-23,45
	35	0,9903	0,009943	-23,56
	40	0,9850	0,008654	-23,58

Généralement, les valeurs négatives de l’énergie libre d’adsorption (ΔG_{ads}°) des deux extraits (EAAR et EBAR) indiquent la spontanéité du processus d’adsorption [6 ,7].

D’après la littérature, les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de – 20 Kj.mol⁻¹ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre l’inhibiteur et le métal chargé, cela indique que le mode d’adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de

– 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, ceci dénote que le mode d’adsorption est de type chimique (chimisorption) [8].

Lors de cette étude, les valeurs de ΔG_{ads}° calculées, sont voisine de -20 kJ/mol , ce qui indique que les deux extraits sont physisorbés sur la surface métallique.

La variation de l’énergie libre standard d’adsorption en fonction de la température (Figure III.8 et III.9) nous permet de calculer l’enthalpie standard d’adsorption ΔH_{ads}° ainsi que l’entropie standard d’adsorption ΔS_{ads}° à l’aide de l’équation de Gibbs–Helmholtz [9,10] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \dots \dots \dots (III.6)$$

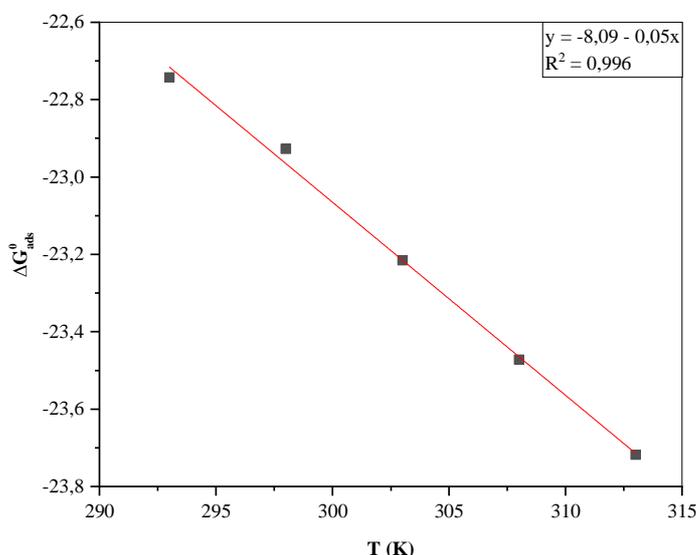


Figure III.8 : Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température de EAAR.

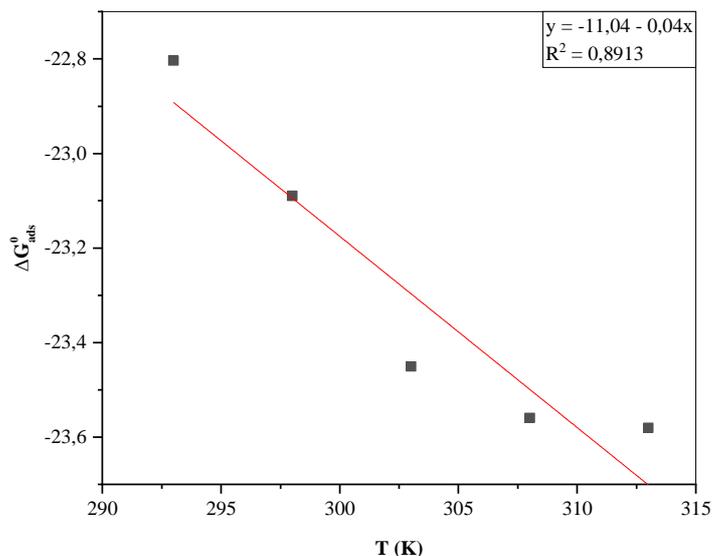


Figure III.9 : Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température de EBAR.

Les valeurs des énergies d’adsorption ΔG_{ads}° , l’enthalpie ΔH_{ads}° et l’entropie ΔS_{ads}° des deux extrais sont regroupés dans le tableau (III.5) :

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques relatif à l’adsorption de EAAR et EBAR sur la surface de l’acier 42CD4.

	Température (°C)	ΔG_{ads}° (KJ/mol)	ΔH_{ads}° (KJ/mol)	ΔS_{ads}° (KJ/mol.K)
EAAR	20	-22,74	-8,09	-0,05
	25	-22,93		
	30	-23,22		
	35	-23,47		
	40	-23,72		
EBAR	20	-22,80	-11,04	-0,04
	25	-23,09		
	30	-23,45		
	35	-23,56		
	40	-23,58		

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

La valeur ΔH_{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 ($\Delta H_{ads}^\circ > 0$) est attribué précisément à la chimisorption, tandis que la réaction exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^\circ < 0$) peut impliquer une physisorption ou une chimisorption ou bien encore au mélange des deux [11,12].

Dans notre cas pour les deux les extraits (EAAR et EBAR) la valeur de ΔH_{ads}° calculée à partir de la relation de Gibbs–Helmholtz est égale à -8,09 kJ/mol pour EAAR et -11,04 kJ/mol pour EBAR, ce résultat suggère le caractère exothermique. Ce qui confirme le résultat précédent (adsorption physique pour les deux extraits sur la surface de l'acier), cela peut être aussi expliquée par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température.

Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ceci peut être expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de ces extraits est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution du désordre, c'est à dire une diminution de l'entropie lors de la transformation des réactifs en complexe activé, et lorsque la température augmente le désordre de ces molécules augmente [13].

a) L'énergie d'activation apparente

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [4,14], qui considère que la variation du logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction de l'inverse de la température. Cette variation $\ln V_{corr} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $\frac{\Delta E_a}{R}$.

$$\ln V_{corr} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots(III.7)$$

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

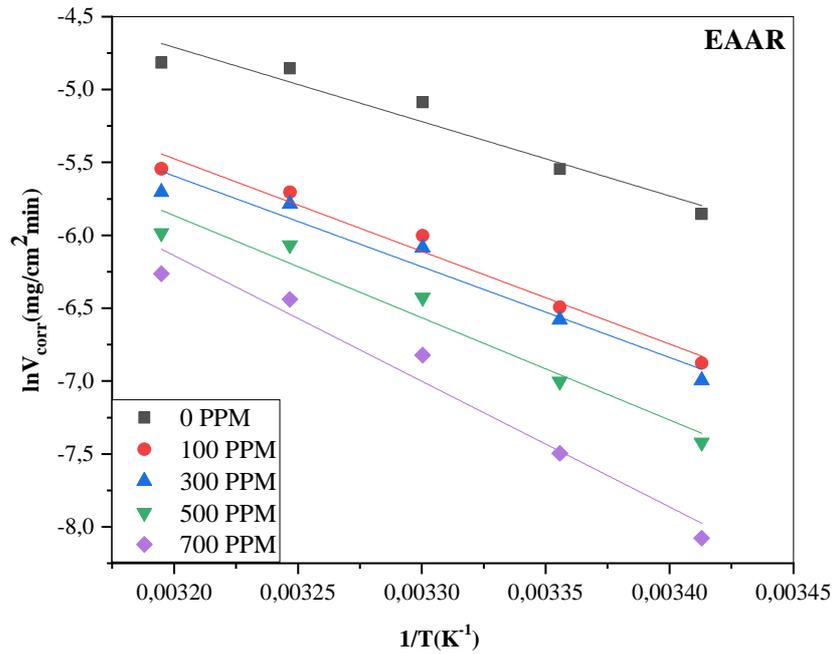


Figure III.10: Tracé d'Arrhenius de $\ln V_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence de l'extrait acétate d'éthyle de la plante.

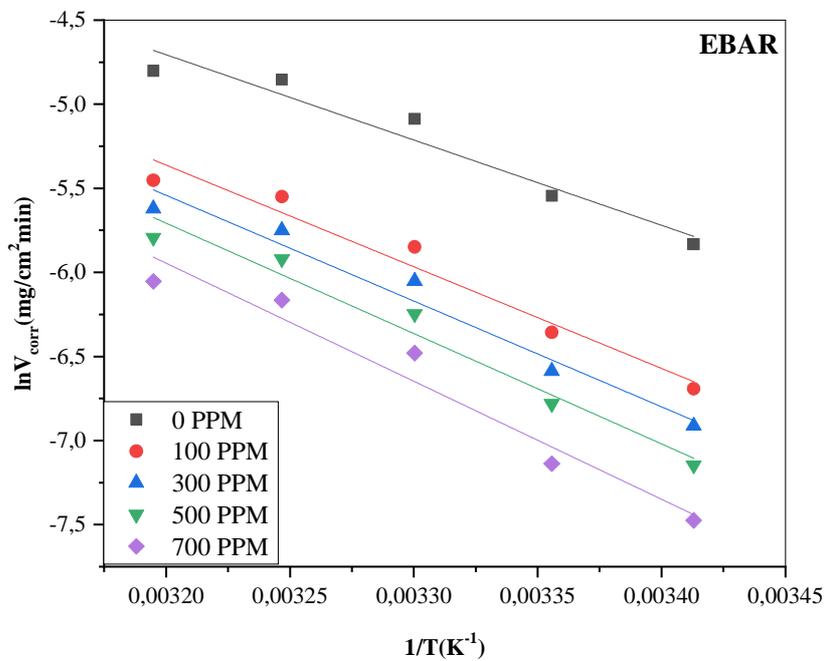


Figure III.11: Tracé d'Arrhenius de $\ln V_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence de l'extrait butanolique de la plante.

Les figures III.10 et III.11 représentent la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour EAAR et EBAR respectivement. Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et en présence des inhibiteurs à partir de la relation d'Arrhenius.

Tableau III.6 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone 42CD4 dans HCl 1 M pour différentes concentrations en inhibiteur EAAR.

C (ppm)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
0	42,36
100	52,82
300	51,72
500	58,28
700	71,66

Tableau III.7 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone 42CD4 dans HCl 1 M pour différentes concentrations en inhibiteur EBAR.

C (ppm)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
0	42,14
100	50,23
300	52,26
500	54,54
700	58,33

La comparaison des énergies d'activation obtenues en absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965, Rhadovici [15] propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^{inh}) ou non (E_a). Il distingue :

$E_a^{\text{inh}} > E_a$: Les inhibiteurs s'adsorbent sur le substrat par des liaisons faibles de nature électrostatique qui sont sensibles et non résistant à l'augmentation de la température.

⇒ Physisorption

$E_a^{\text{inh}} < E_a$: Les inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons covalent (fortes) et conduit à une augmentation du pouvoir protecteur avec la température.

⇒ Chimisorption

$E_a^{\text{inh}} = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenue en présence des inhibiteurs EAAR et EBAR à différentes concentrations, sont supérieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul. Ce qui permet de dire que les inhibiteurs peuvent agir par un mécanisme de physisorption.

III.4. Etude électrochimique

Bien que la méthode gravimétrique soit la première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion mais elle reste insuffisante pour l'identification et la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, l'utilisation des techniques électrochimiques devient alors indispensable pour compléter cette étude.

III.4.1. Méthode expérimentale pour effectuer les essais électrochimiques

Les expériences électrochimiques tel que : le suivi du potentiel en circuit ouvert, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées sans agitation dans une cellule cylindrique thermo statée à double paroi équipée d'un système à trois électrodes (électrode de référence (ER), contre électrode (CE), électrode de travail (ET)). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'eau distillée et séchée par papier absorbant, la section de l'électrode de travail a été décapée très bien à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries décroissantes puis elle a été rincée plusieurs fois par l'eau distillée et l'acétone puis et avant toutes les mesures électrochimiques, il est

recommandé d’immerger l’électrode de travail dans la solution HCl 1M sans et avec l’ajout des extraits (EAAR et EBAR) à différentes concentrations et à différentes température.

III.4.2 Suivi du potentiel libre

Avant d’étudier le comportement de l’acier 42CD4 dans HCl 1M en absence et en présence des extraits (EAAR et EBAR) à différentes concentrations (100, 300, 500 et 700 ppm). Il est important de suivre l’évolution de potentiel d’abandon au cours du temps jusqu’à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal. Cette évolution est représentée sur les figures III.12 et III.13 ci-dessous :

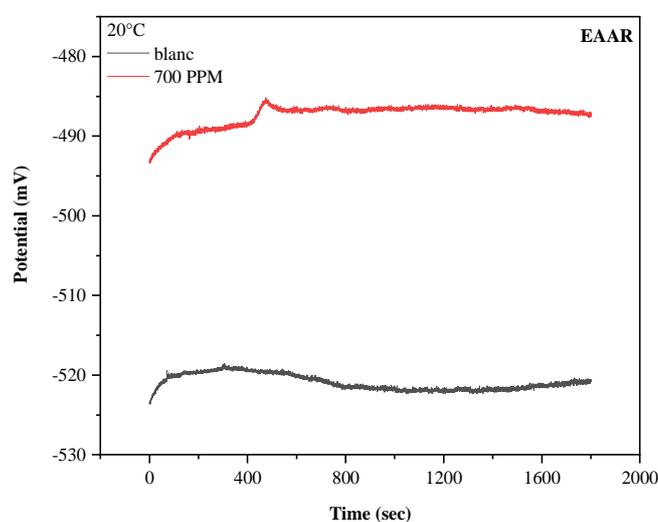


Figure III.12 : Evolution du potentiel d’abandon en absence et en présence de l’EAAR à 20°C.

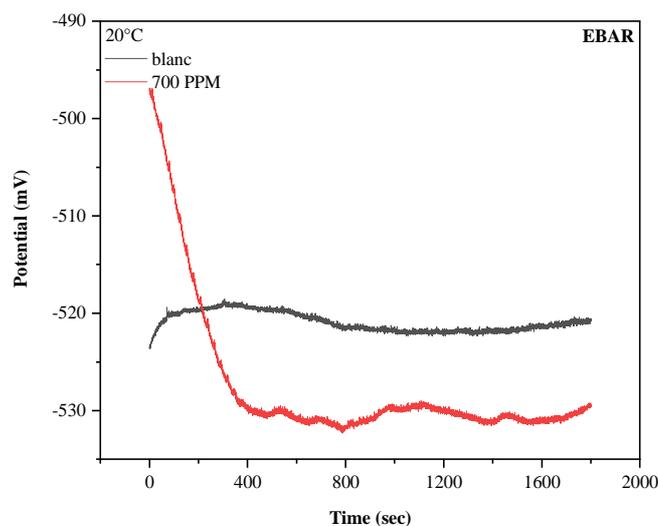


Figure III.13 : Evolution du potentiel d’abandon en absence et en présence de l’EBAR à 20°C.

D’après ces figures, Le potentiel de l’électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 60 min, il sera utilisé comme une donnée nécessaire pour les tracés des courbes de polarisation et les diagrammes d’impédances électrochimiques.

A) Influence de la concentration de l’inhibiteur

a) Les courbes de polarisation

Les figures III.14 et III.15 rassemblent les courbes de polarisation potentiodynamiques de l’acier 42CD4 en milieu 1M HCl à 20 C° avant et après l’addition des extraits (EAAR et EBAR), à différentes concentrations, les valeurs associées aux paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion sont présentées dans le tableau III .8.

Où l’efficacité inhibitrice est calculée par la relation :

$$EI (\%) = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (III.8)$$

i_{corr}° et i_{corr}^{inh} correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées en l’absence et en présence de l’inhibiteur à différentes concentrations.

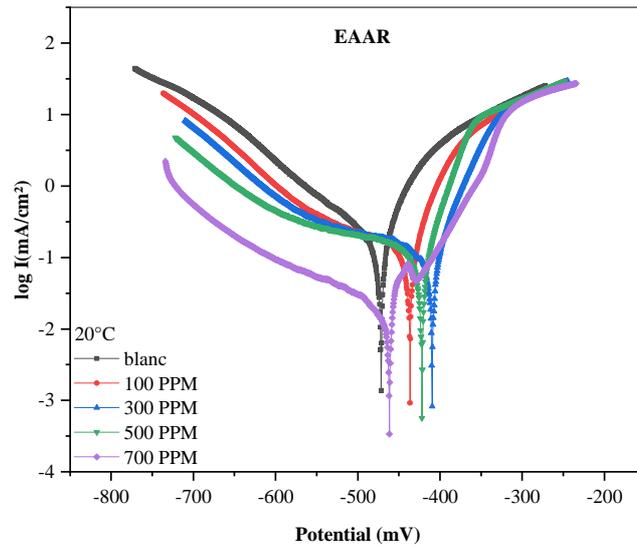


Figure III.14 : Courbes de polarisation de l’acier 42CD4 dans la solution HCl 1 M à différentes concentrations de l’EAAR à 20 °C.

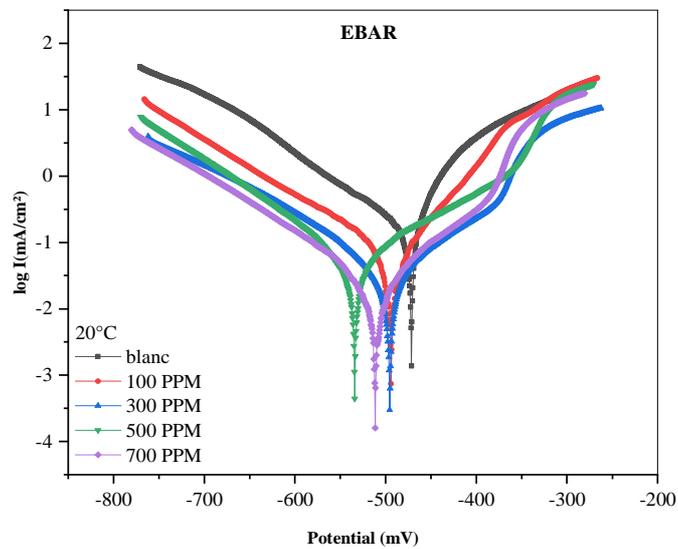


Figure III.15: Courbes de polarisation de l’acier 42CD4 dans la solution HCl 1 M et à différentes concentrations de l’EBAR à 20 C°.

Tableau III.8 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier 42CD4 en absence et en présence des extraits (EAAR et EBAR) dans le milieu HCl 1M à 20°C.

C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI %
EAAR					
0	471,7	0,1496	38,7	112,2	–
100	422	0,0458	22,6	115	69,39
300	409,4	0,036	24,1	62,1	75,94
500	436,6	0,0277	91,2	102,5	81,48
700	461,3	0,0161	52,8	171,8	89,24
EBAR					
0	471,7	0,1496	38,7	112,2	–
100	493,9	0,0638	66,4	117,6	57,35
300	495,4	0,0514	70,9	141,5	65,64
500	534	0,0426	84	102	71,52
700	511,4	0,0264	62,3	117,2	82,35

L'examen des courbes de polarisation des extraits utilisés et l'analyse des données du tableau ci-dessus permet de faire les remarques suivantes :

✓ La densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'accroissement de la concentration des extraits (EAAR et EBAR).

✓ Les valeurs de β_a et $-\beta_c$ ne varient pas d'une manière régulière ce qui indique que le mode d'action est de type mixte [16].

✓ Selon Riggs [17], si le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} , pour le système non inhibé est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} dans le système inhibé, l'inhibiteur peut être considéré comme un inhibiteur de type cathodique ou anodique, s'il est inférieur à 85 mV, l'inhibiteur peut être considéré comme un inhibiteur de type mixte. L'examen des figures III.14 et III.15 indique que la différence entre les valeurs E_{corr} du système inhibé et celui du système non inhibé (à blanc) est généralement inférieure à 85 mV, ce qui implique que les deux inhibiteurs utilisés au cours de cette étude se comportent comme des inhibiteurs de type mixte.

✓ L'efficacité inhibitrice (EI %) croît avec l'augmentation de la concentration des extraits (EAAR et EBAR), cette augmentation s'accompagne avec la diminution de la densité du courant de corrosion. Ceci qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de ces extraits [18], en formant une couche protectrice.

✓ Les résultats tirés des courbes de polarisation potentiodynamiques confirment le caractère inhibiteur des extraits (EAAR et EBAR) vis à vis de la corrosion de l'acier 42CD4, ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par les mesures de perte de masse [19].

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

b) La spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de confirmer les résultats tirés à partir des courbes de polarisation et d'acquérir plus d'informations sur le mécanisme de corrosion, nous avons tracé les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de circuit ouvert et enregistrés après une demi-heure d'immersion en milieu de HCl à 20 °C en absence et en présence de différentes concentrations des extraits (EAAR et EBAR) (Figures III.16 et III.17).

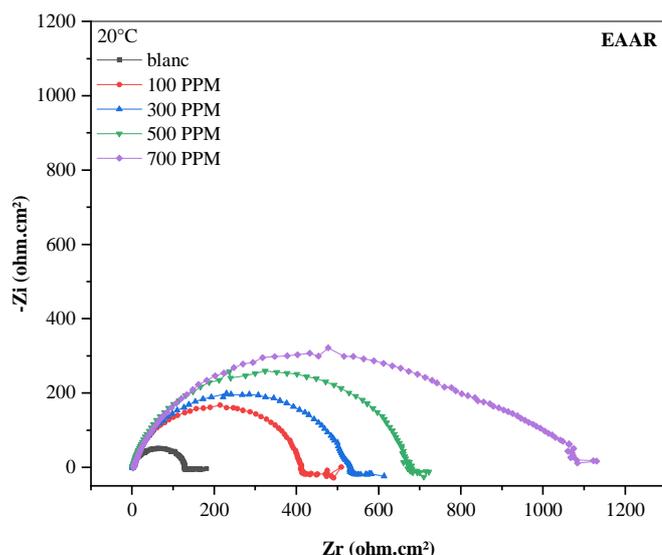


Figure III.16: Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EAAR (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20°C.

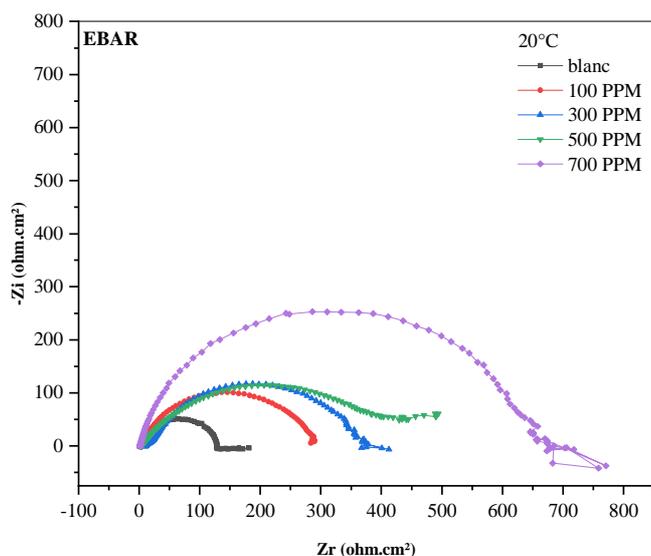


Figure III.17 : Impédance électrochimique de l’acier 42CD4 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l’EBAR (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20°C.

Il ressort clairement de ces figures que chaque spectre de Nyquist se présente sous forme d’une boucle capacitive unique confirmant que la corrosion de l’acier 42CD4 dans HCl 1M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert, et généralement liée au comportement de la double couche [20]. Les diagrammes obtenus ne sont pas des demi- cercles parfaits, ceci peut être attribué à la dispersion de fréquence due à l’hétérogénéité de la surface de l’électrode qui résulte de la rugosité, des impuretés, de l’adsorption de l’inhibiteur et de la formation de couches poreuses [21].

Les paramètres liés aux mesures des impédances électrochimiques de la corrosion de l’acier 42CD4 dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations des extraits (EAAR et EBAR) sont associées dans le tableau ci-dessous (**Tableau III.7**)

Où :

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 :

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{tc} 2\pi f_{max}} \dots \dots \dots (III.9)$$

f_{max} représente 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 :

$$EI(\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{corr}}{R_{tc}^{inh}} \times 100 \dots \dots \dots (III.10)$$

R_{tc}^{corr} et R_{tc}^{inh} sont les valeurs de la résistance de transfert de charge respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau III.9 : Paramètres électrochimiques de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différentes concentration des extraits (EAAR et EBAR) à 20°C.

C (ppm)	R_{tc}	C_{dl}	EI (%)
EAAR			
0	127,6	124,6	–
100	410,9	86,34	68,95
300	525 ,1	95,76	75,70
500	672 ,9	84,2	81,04
700	1076	84,2	88,14
EBAR			
0	127,6	124,6	–
100	288,3	441,5	55,74
300	357,1	399,2	64,27
500	448	355,2	71,52
700	676,2	83,78	81,13

L'analyse des résultats nous permet de constater que :

✓ Lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas du témoin (HCl à blanc) est plus faible que celles obtenues avec l'inhibiteur. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface.

✓ L'efficacité inhibitrice pour les deux extraits (EAAR et EBAR) augmente avec l'accroissement de la concentration, et atteint à des valeurs maximales de **88,14%** et **81,13 %** respectivement.

✓ L'augmentation des valeurs de R_{tc} est dû à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal.

B) Effet de la température

La température est un facteur déterminant de la stabilité d'un inhibiteur dans un milieu agressif. Pour cela nous avons mené les mêmes essais électrochimiques de l'acier 42CD4 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits (EAAR et EBAR) et à différentes températures. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes courbes de polarisations potentiodynamiques et des différentes courbes d'impédance électrochimique sont regroupées dans les tableaux III.10, III.11, III.12 et III.13 suivants :

Tableau III.10 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EAAR.

EAAR						
T (°C)	C (ppm)	-E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (mA.cm⁻²)	β_a (mV/dec)	-β_c (mV/dec)	EI (%)
20	0	471,7	0,1496	38 ,7	112,2	-
	100	422	0,0458	22,6	115	69,39
	300	409,4	0,036	24,1	62,1	75,94
	500	436,6	0,0277	91,2	102,5	81,48
	700	461, 3	0,0161	52,8	171,8	89,24
25	0	459,7	0,1898	41	128,9	-
	100	464,7	0 ,0656	82,1	98,4	65,44
	300	458,2	0,0518	62,8	113,2	72,71
	500	462,7	0,0423	47,7	105	77,71
	700	516,5	0,0228	45,6	60,1	87,99
30	0	482,6	0,02523	52,5	91,5	-
	100	446,4	0,096	29	151,6	61,95
	300	448,6	0,0769	51,2	207	69,52
	500	499,1	0,0649	86,6	134,3	74,28
	700	469,7	0,0436	71,5	208,1	82,72
35	0	491	0,2794	46,3	126,4	-
	100	456,2	0,1162	48,1	107,4	58,41
	300	484,3	0,0953	70,5	123,8	65,89
	500	458,1	0,0796	56,6	102,3	71,51
	700	474,9	0,0576	56	86,4	79,38

Tableau III.11: Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de l'EAAR.

EAAR				
T (°C)	C (ppm)	R_{tc}	C_{dl}	EI (%)
20	0	127,6	124,6	-
	100	410,9	86,34	68,95
	300	525,1	95,76	75,70
	500	672,9	84,2	81,04
	700	1076	46,7	88,14
25	0	76,73	165,9	-
	100	220,8	201,7	65,25
	300	270,8	658,1	71,67
	500	324	122,7	76,32
	700	518,4	153,5	85,20
30	0	57,09	496,2	-
	100	149,1	597,5	61,71
	300	181,6	553,7	68,56
	500	214,7	185,2	73,41
	700	316	125,8	81,93
35	0	41,22	486,4	-
	100	98,08	102,5	57,97
	300	120,3	296,3	65,74
	500	140,3	101,5	70,62
	700	197,3	127,4	79,11

Tableau III.12 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l’ajout de différentes concentrations de l’EBAR.

EBAR						
T (°C)	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mA.cm⁻²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)
20	0	471,7	0,1496	38,7	112,2	-
	100	493,9	0,0638	66,4	117,6	57,35
	300	495,4	0,0514	70,9	141,5	65,64
	500	534	0,0426	84	102	71,52
	700	511,4	0,0264	62,3	117,2	82,35
25	0	459,7	0,1898	41	128,9	-
	100	446,4	0,0848	52,6	142	55,32
	300	501,5	0,0709	66,8	75,2	62,64
	500	469,2	0,0577	72,2	108,2	69,60
	700	505,5	0,0384	71,1	104,2	79,77
30	0	482,6	0,2523	52,5	91,5	-
	100	517,2	0,1195	73,7	95,4	52,64
	300	488,8	0,1025	70,4	94,3	59,37
	500	486,1	0,0846	87,6	118,2	66,47
	700	493,4	0,0592	76,5	126	76,54
35	0	491	0,2794	46,3	126,4	-
	100	478,6	0,1421	94,2	103,2	49,14
	300	492,2	0,1222	68,4	121,3	56,26
	500	499,1	0,1019	99,3	162,6	63,53
	700	461,9	0,075	58,2	125,2	73,16

Tableau III.13: Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de l'EBAR.

EBAR				
T (°C)	C (ppm)	R_{tc}	C_{dl}	EI (%)
20	0	127,6	124,6	-
	100	288,3	441,5	55,74
	300	357,1	399,2	64,27
	500	448	355,2	71,52
	700	676,2	83,78	81,13
25	0	76,73	165,9	-
	100	173,3	115,6	55,72
	300	205,6	193,5	62,68
	500	248,3	717,8	69,10
	700	346,6	114,7	77,86
30	0	57,09	496,2	-
	100	117,6	213,6	51,45
	300	137,3	366	58,42
	500	167,8	424,7	65,98
	700	231,1	385,5	75,30
35	0	41,22	486,4	-
	100	77,22	733,6	46,62
	300	94,16	236,6	56,22
	500	106,3	266,3	61,22
	700	151,9	586,4	72,86

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

✓ En absence et en présence des extraits, le comportement électrochimique de l'acier 42CD4 dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion augmente avec l'accroissement de la température, contrairement à l'efficacité inhibitrice qui diminue. Ce constat confirme la physisorption des molécules de chaque extrait.

✓ Les valeurs obtenues de C_{dl} dans la solution de HCl 1M sans et en présence des extraits (EAAR et EBAR) augmentent considérablement avec l'augmentation de la température.

✓ La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée par Ammar et al. [22] comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température induit donc une désorption des deux extraits.

✓ En absence et en présence des extraits (EAAR et EBAR), les valeurs de R_{tc} diminuent avec l'augmentation de la température. Toutefois les valeurs de R_{tc} en présence d'inhibiteur restent toujours plus élevées que celles obtenues en solution acide seul. Les deux extraits restent donc efficaces.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : l'efficacité inhibitrice diminue avec l'accroissement de la température donc la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente.

III.4.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes

La variation de l'efficacité inhibitrice déterminée par les trois méthodes (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) en fonction de la concentration sont présentées dans le tableau (III.14) suivant :

Tableau III.14 : variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes électrochimiques pour les extraits (EAAR et EBAR).

Concentration (M)	Efficacité inhibitrice %		
	Technique de Gravimétrie	Technique potentiodynamiques	Technique E.I.S
EAAR			
100	64,07	69,39	68,95
300	68,09	75,94	75,70
500	79,15	81,48	81,04
700	89,18	89,24	88,14
EBAR			
100	56,74	57,35	55,74
300	65,30	65,64	64,27
500	72,55	71,52	71,52
700	80,23	82,35	81,13

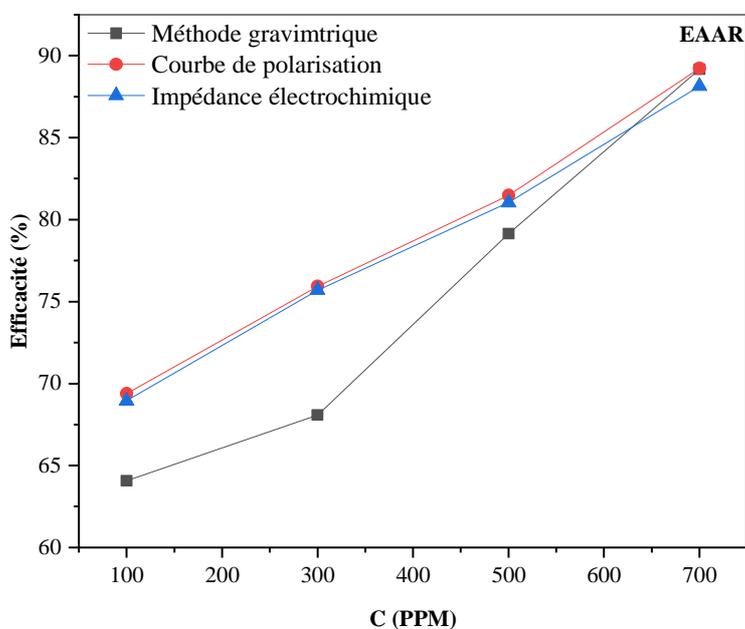


Figure III.18 : Variation de l'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteur (EAAR).

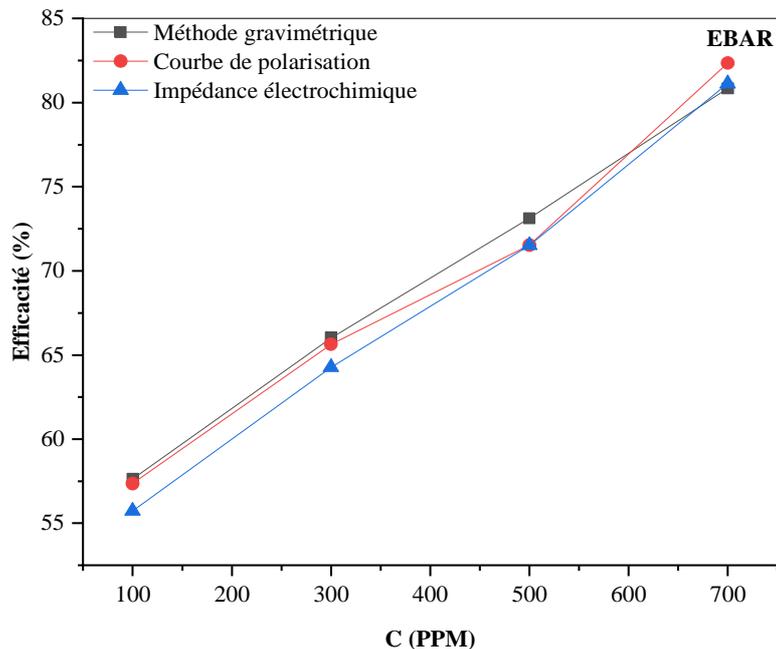


Figure III.19 : Variation de l’efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes en fonction de la concentration en inhibiteur (EBAR).

L’examen du tableau III.14 d'une part et l’analyse des Figure III-17 et III. 18 d'autre part, nous permet à noter que l’efficacité inhibitrice des deux extraits EAAR et EBAR augmente avec l’accroissement de la concentration pour toutes les méthodes, par conséquent on constate qu’il y a un bon accord et une bonne compatibilité entre eux.

On peut conclure aussi, qu’il ya une bonne concordance des valeurs de l’efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois méthodes, ce qui dévoile la fiabilité des résultats.

Références bibliographiques

- [1] A.Nadji, *Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique*, Mémoire de master, Université de tebessa, **2020**.
- [2] A.Y.El-Etre, *Inhibition of C steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root*, Corros. Sci., vol. 108 : 278-282, **2008**.
- [3] C.Gabrielli, *Traité analyse et caractérisation*, Techniques d'ingénieur, CNRS - Université pierre Marie Curie, Paris, vol. PE2210: 1-21, **2002**.
- [4] M.Lebrini, F.Robert, P.A.Blandinières, Sci, 53: 692-699, **2011**.
- [5] M.Faustin et al, *Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies*, Corrosion Science, 92: 287-300, **2015**.
- [6] A.Ostovari, S.M.Hoseinieh, M.Peikari et al, *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, Glucose and Tannic acid)*, Corros. Sci, vol. 51: 1935-1949, **2009**.
- [7] I. Ahmad, R. Prasad, M.AQuraishi, *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatinderivatives on corrosion of mild steel in acidic media*, Corros, Sci. vol. 52: 1472-1481, **2010**.
- [8] M.Lebrini, F.Robert, A. Lecante et al., *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckil plant*, Corros. Sci. vol. 53: 687-695, **2011**.
- [9] J.Aljourani, K.Raeissi, M.A.Golozar, *Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution*. Corrosion science 51(8): 1836-184, **1943**.
- [10] Hassan, H.Hamdy, *Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments*. Electrochimica acta 53(4): 1722-1730, **2009**.
- [11] 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: 389-395, **2013**.

- [12] D.K.Yadav, D.S.Chauhan, I. Ahamed, M.A.Quraishi, *Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline*, RSC Advances, Vol. 3(2): 632-646, **2013**.
- [13] X. Li, S. Deng, and H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract*, Corros. Sci, vol. 62: 163-175, **2012**.
- [14] A.Hamdy, EI-GendyNsh, *Thermodynamic*, Egypt j petrol, 2: 17-25, **2013**.
- [15] S.Ghareba, S.Omanovic, Corros. Sci., 52: 2104, **2010**.
- [16] K.P.V.Kumar, M.S.N.Pillai, G.R.Thusnavis, seed Extract of P sidium guajava as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon steel in Hydrochloric Acid medium, J.Mater. Sci.Technol.27(12): 1143-1149, **2011**.
- [17] O.L.Jr. Riggs, *Corrosion Inhibitors*, 2nd ed., C.C. Nathan, Houston, TX, **1973**.
S.Deng, X.Li. *Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. Leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution*, Corrosion Science, 64: 253–262, **2012**.
- [18] A.Yurt, S.Ulutas, H.Dal, *Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases*, Appl. Surf.Sci., vol. 253-2: 919-925, **2006**.
- [19] M.Djenane, *Elaboration et etude expérimentale et théorique des propriétés inhibitrices de corrosion de nouveaux derives d'éthyle hydrogen [(méthoxyphényl) (méthylamino) methyl] phosphonates*, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, **2020**.
- [20] Q.B.Zhang, Y.X. Hua, Electrochim acta, 54: 1881-1887, **2009**.
- [21] F. Mansfeld, M.W. Kending. S. Tsai, *Corrosion*, 37: 301, **1981**.
- [22] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst.Und Korros*, 24: 702, **1973**.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'application des inhibiteurs verts pour protéger les aciers au carbone lorsqu'ils sont en contact avec différents milieux agressifs.

Dans le cadre de cet axe de recherche, nous avons utilisé deux extraits l'un butanolique et l'autre d'acétate d'éthyle de la plante **A.R** comme inhibiteur vert face à la corrosion de l'acier au carbone **42CD4** dans un milieu acide **HCl 1M**.

L'estimation des propriétés inhibitrices a été effectuée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique EIS).

L'étude que nous avons entreprise nous a permis de conclure que :

- ❖ D'après les mesures gravimétriques et électrochimiques les deux extraits butanolique et d'acétate d'éthyle sont de bons inhibiteurs de corrosion pour la protection de l'acier dans une solution de **HCl (1M)**, avec la constatation que l'**EAAR (89,18 %** (gravimétrie) et **89,24 %** (méthode électrochimique) à 20°C) est plus efficace que l'**EBAR (80,84 %** (gravimétrie) et **82,35 %** (méthode électrochimique) à 20°C).
- ❖ L'efficacité inhibitrice de deux extraits augmente avec l'accroissement de la concentration jusqu'à la concentration critique **700 ppm**.
- ❖ La diminution de la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées des extraits dans le milieu **HCl 1M**.
- ❖ Les données thermodynamiques obtenues montrent que les deux extraits sont physisorbés sur la surface de l'acier **42CD4**.
- ❖ Les deux extraits de la plante **A.R** s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de **Langmuir**.
- ❖ Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité de courant en fonction de la concentration, révélant que l'**EAAR** et l'**EBAR** sont des inhibiteurs mixtes.
- ❖ Les diagrammes d'impédance électrochimique ont montré que l'inhibition de la corrosion est liée au processus de transfert de charge. La résistance de transfert de charge accroît avec l'augmentation de la concentration des extraits. Ceci est expliqué par la formation d'un film protecteur.

- ❖ Enfin l'étude comparative des trois méthodes d'analyse (la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) montre une très grande concordance des résultats, ce qui dévoile la fiabilité des résultats.
- ❖ Comme perspective, ce travail peut être continué par l'utilisation de ces extraits de plante en tant qu'additifs dans l'étude de l'électrodéposition.

ANNEXE

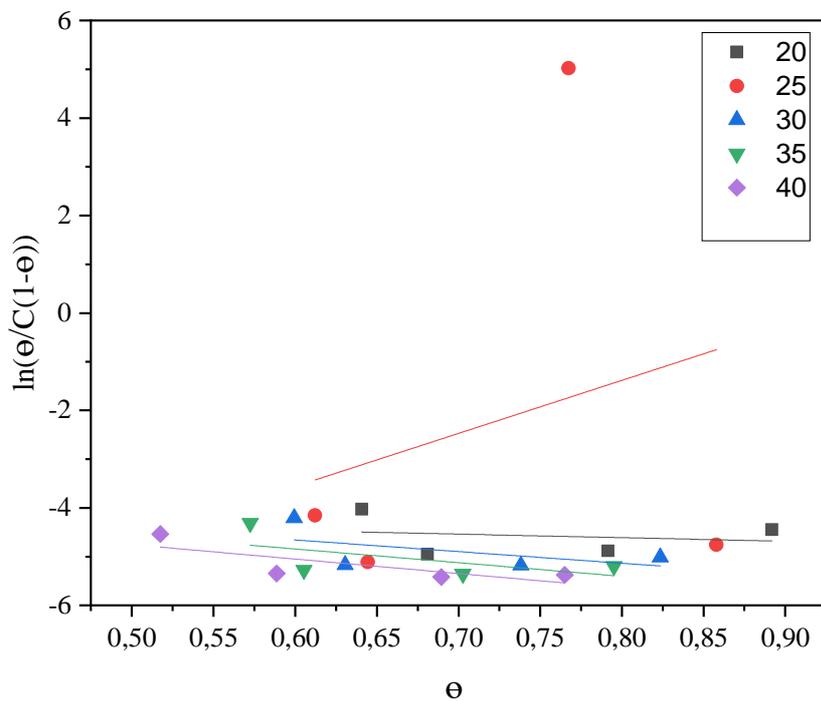


Figure1 : Représentation d'isotherme d'adsorption Frumkin ,d'EAAR .

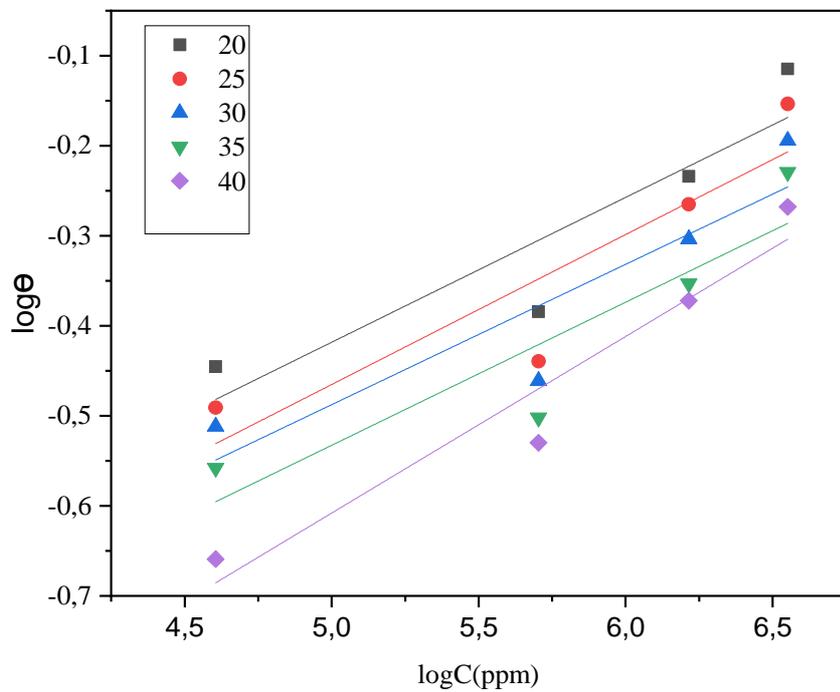


Figure2 : Représentation d'isotherme d'adsorption Freundlich d'EAAR .

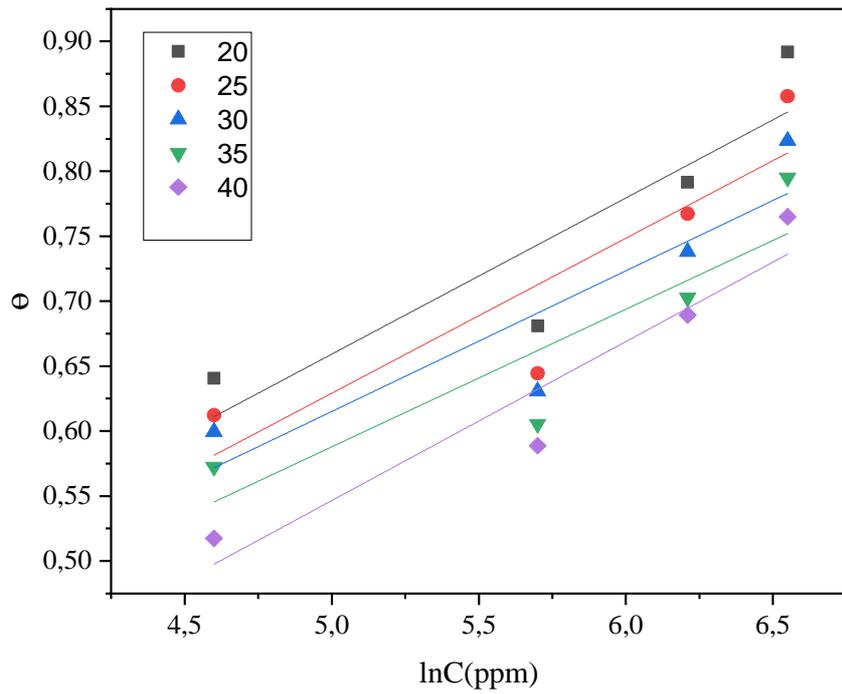


Figure3: Représentation d'isotherme d'adsorption Temkin d'EAAR .

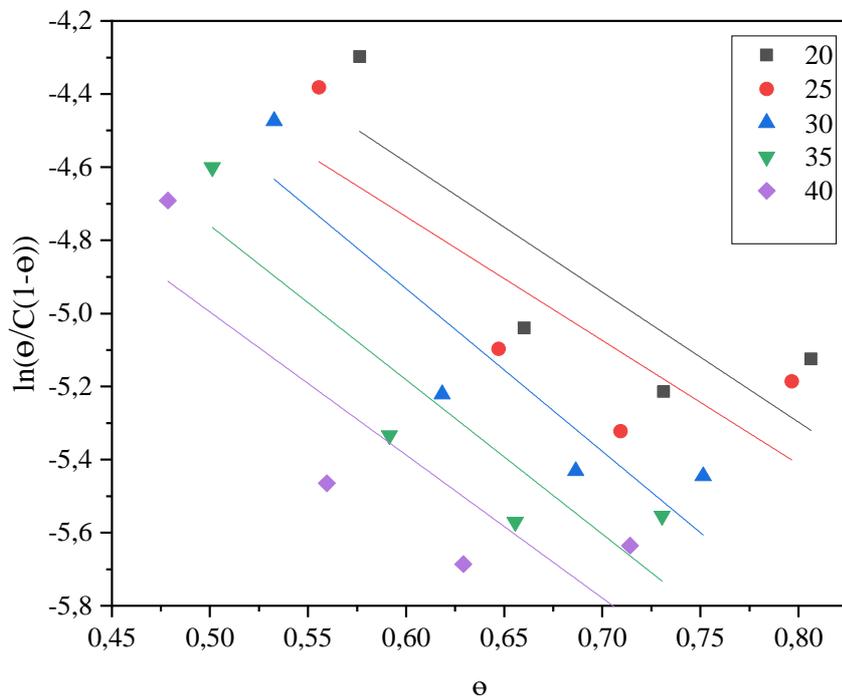


Figure 4 : Représentation d'isotherme d'adsorption Frumkin d'EBAR.

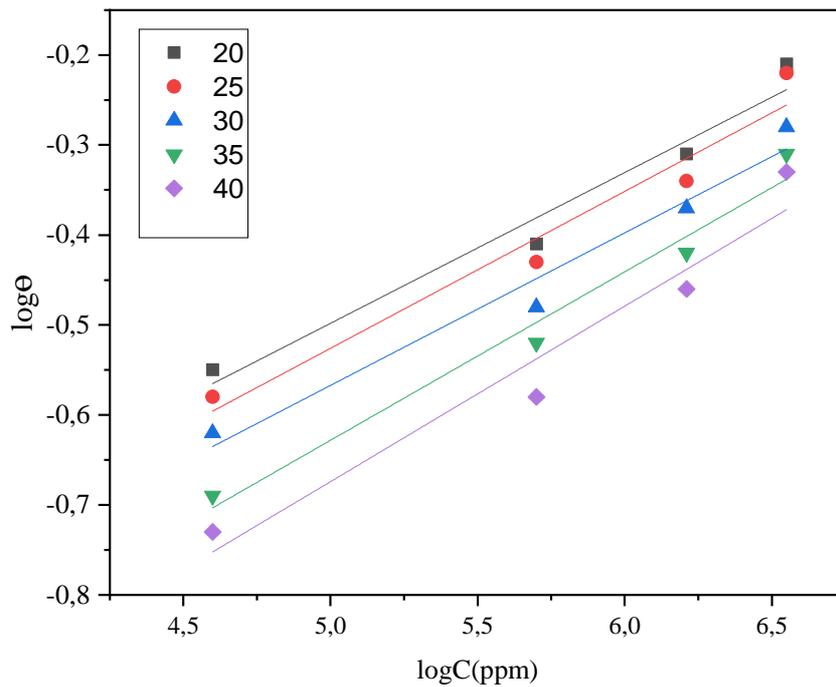


Figure 5 : Représentation d'isotherme d'adsorption Freundlich, d'EABAR.

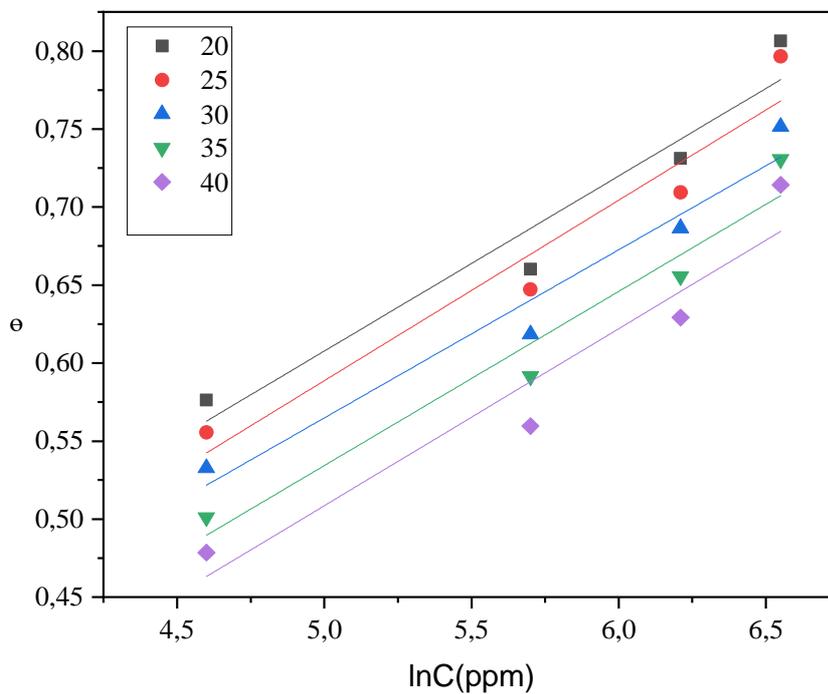


Figure 6 : Représentation d'isotherme d'adsorption Temkin d'EABAR

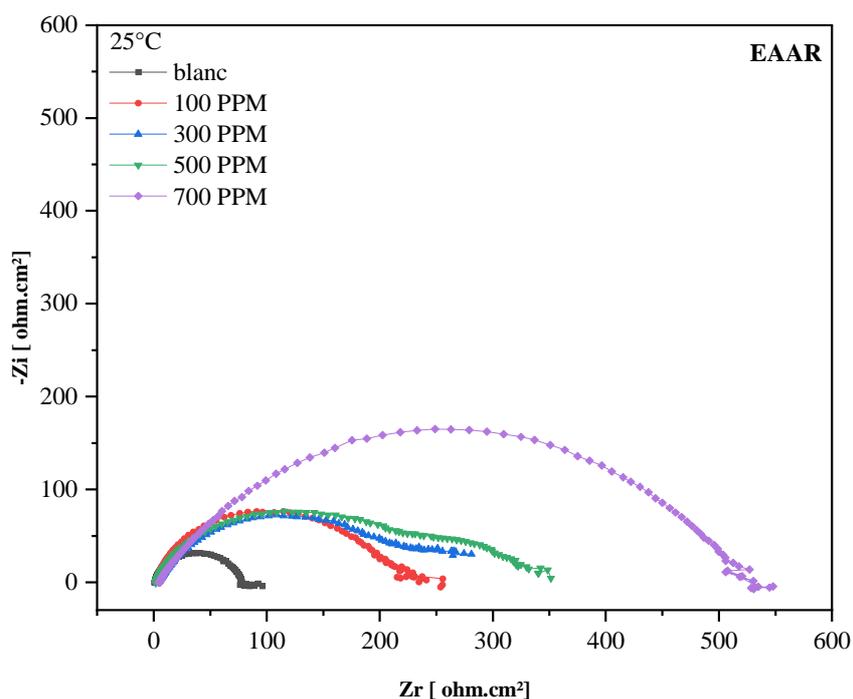


Figure7 : Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans HCl 1M et à différentes concentration de l'EAAR à 25°C.

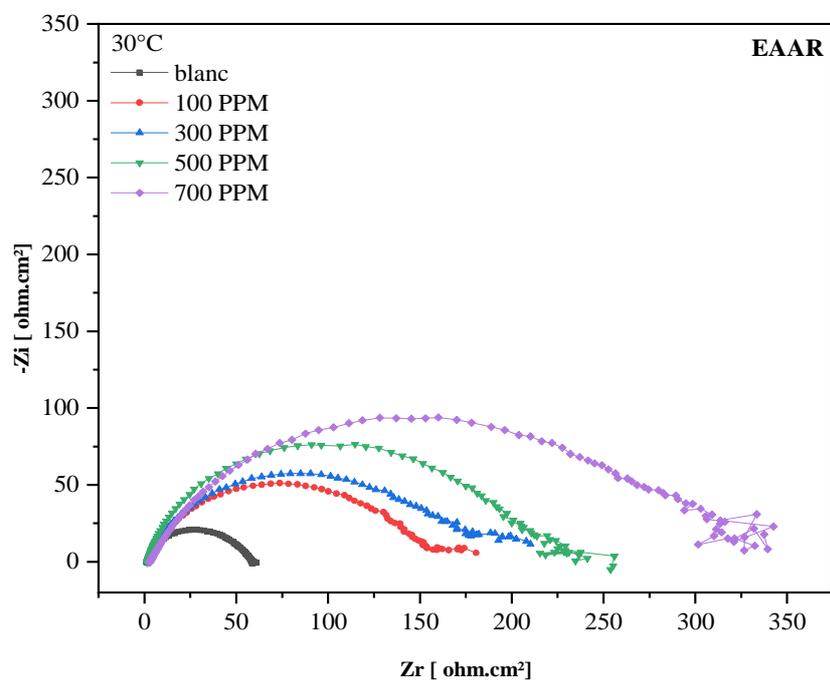


Figure 8 : Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans HCl 1M et à différentes concentration de l'EAAR à 30°C.

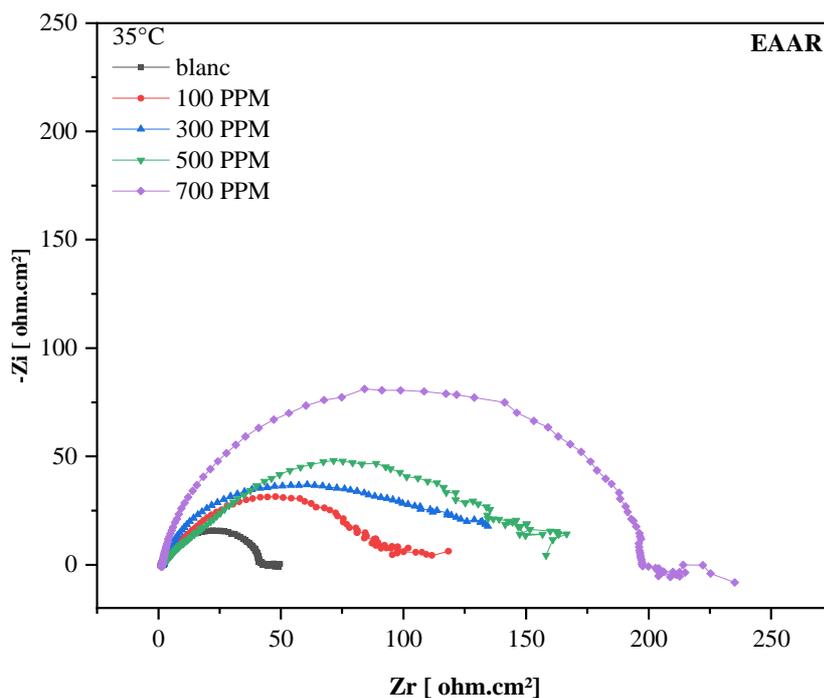


Figure 9 : Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans HCl 1M et à différentes concentration de l'EAAR à 35°C.

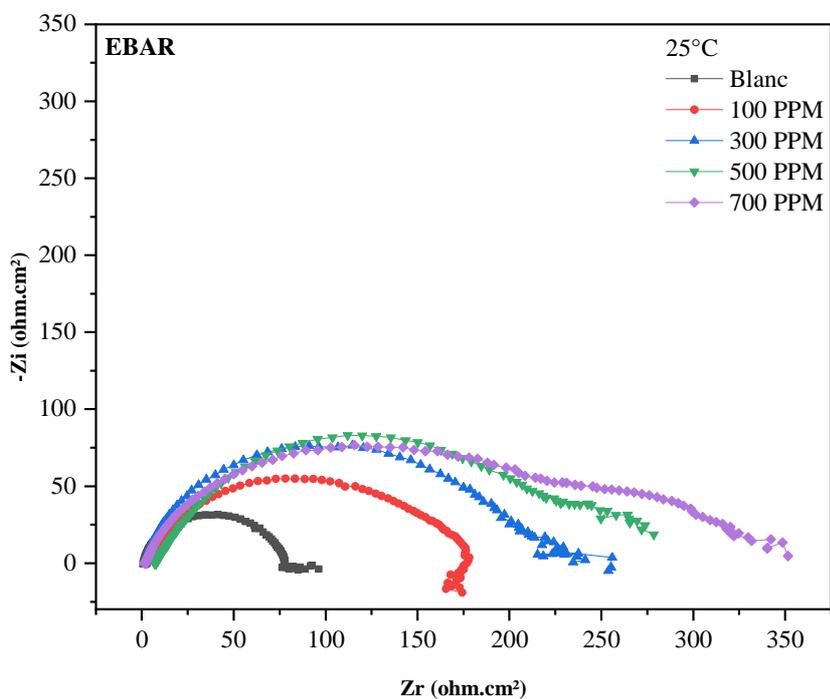


Figure 10 : Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans HCl 1M et à différentes concentration de l'EBAR à 25°C.

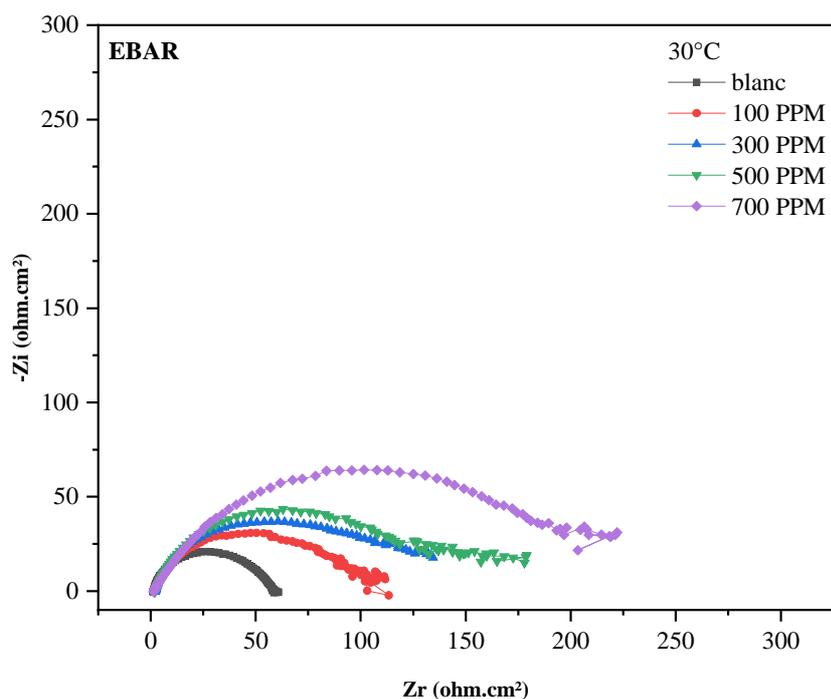


Figure 11 : Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans HCl 1M et à différentes concentration de l'EBAR à 30°C.

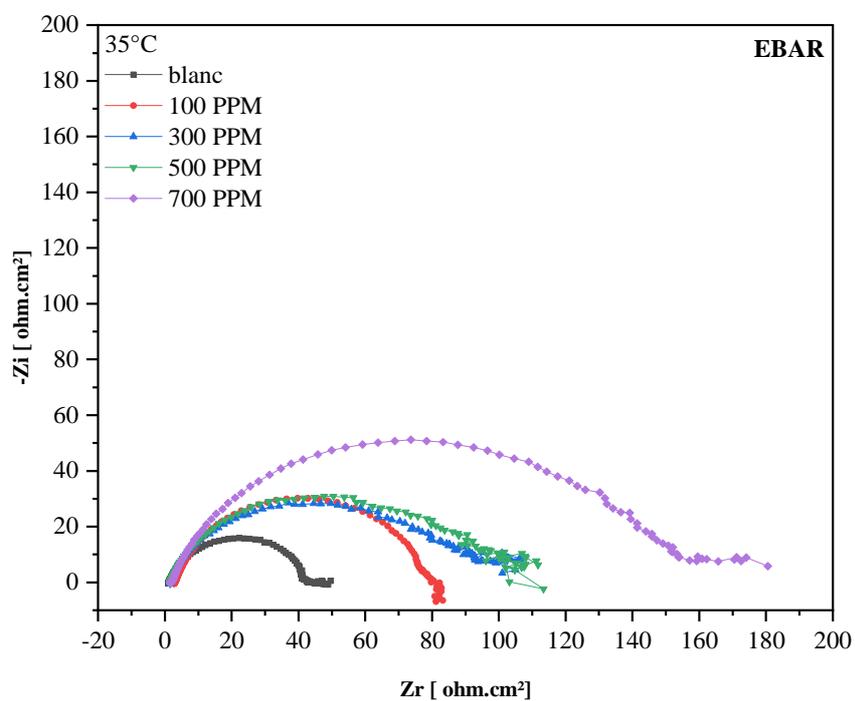


Figure 12 : Impédance électrochimique de l'acier 42CD4 dans HCl 1M et à différentes concentration de l'EBAR à 35°C.

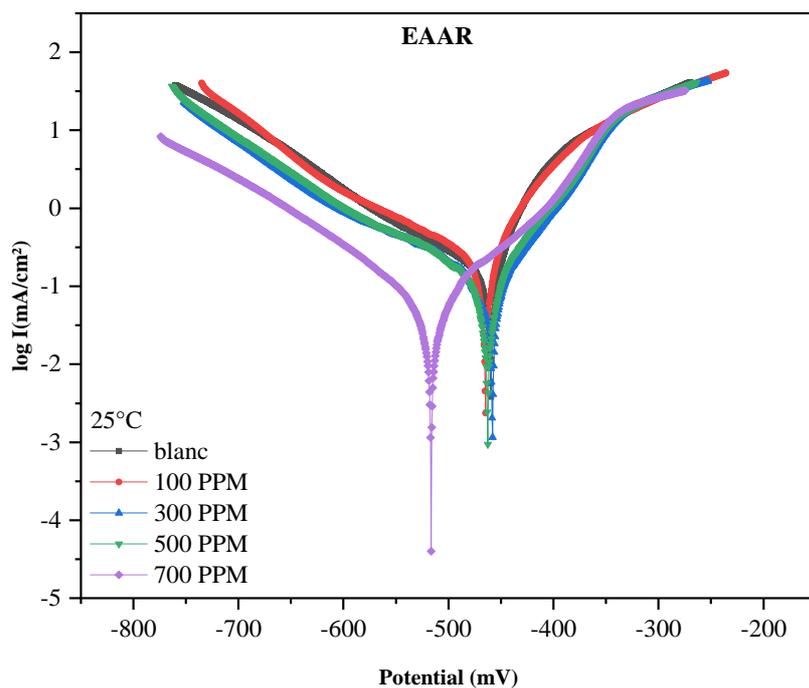


Figure13 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'EAAR à 25°C.

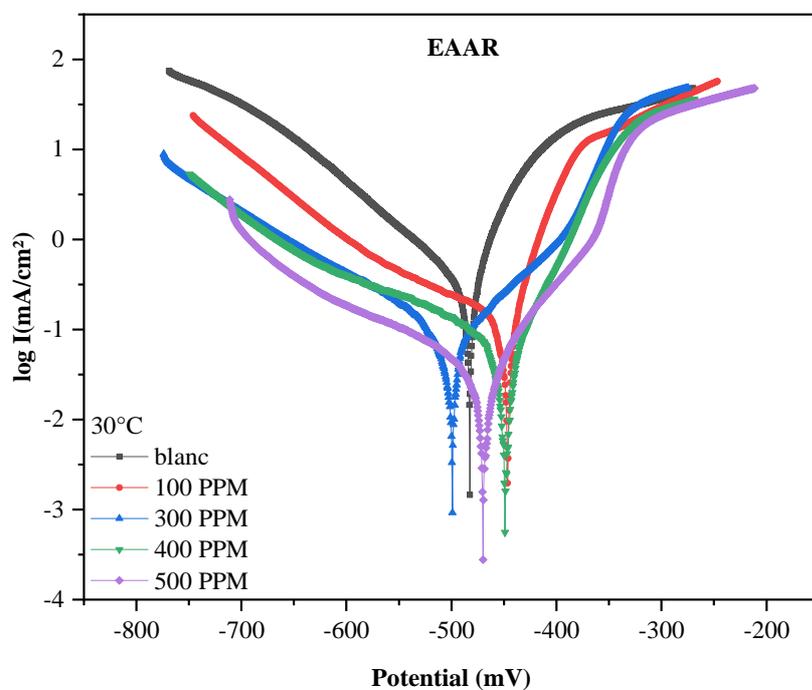


Figure14 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'EAAR à 30°C.

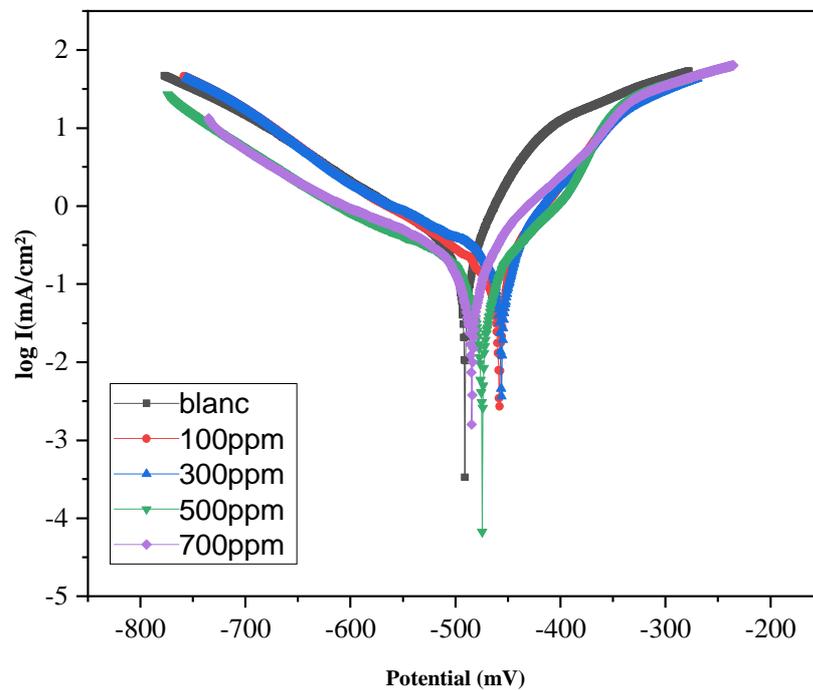


Figure15 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'EAAR à 35°C.

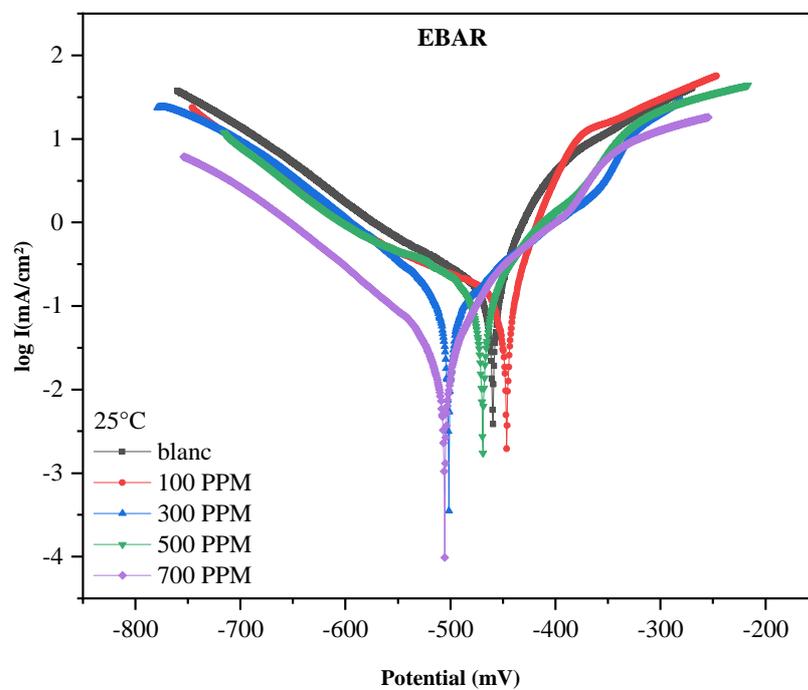


Figure16 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'EBAR à 25°C.

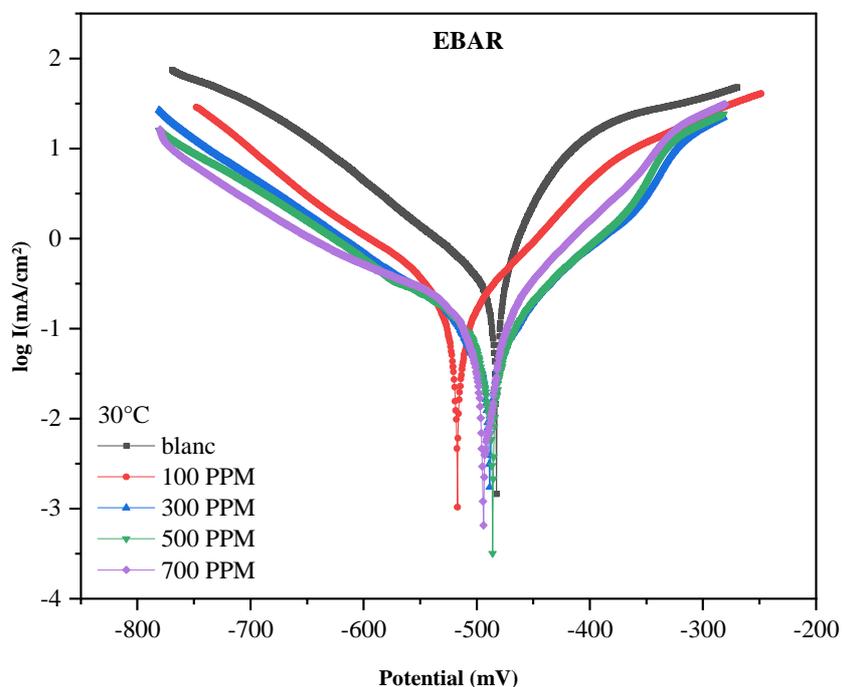


Figure17 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'EBAR à 30°C.

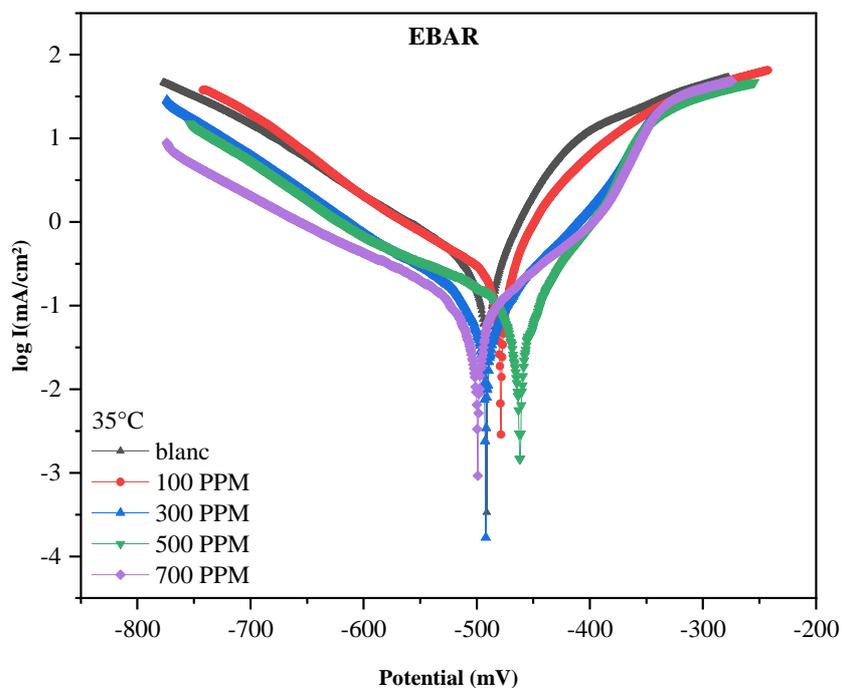


Figure18 : Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 42CD4 en milieu HCl 1M à différente concentration de l'EBAR à 35°C.