



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Thème

Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au Carbone par une espèce de la famille des apiaceae

Présenté par

Seddik BEKKAR

Khaled SLIMI

Devant le jury :

Sameh BOUDIBA	M. C. A	Université de Tébessa	Présidente
Merzoug BENAHMED	Professeur	Université de Tébessa	Rapporteur
Wafia BOUKHEDENA	M. C. B	Université de Tébessa	Examinatrice

2021-06-23



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa-Tébessa

Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Thème

*Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au Carbone
par une espèce de la famille des apiaceae*

Présenté par

Seddik BEKKAR

Khaled SLIMI

Devant le jury :

Sameh BOUDIBA	M. C. A	Université de Tébessa	Présidente
Merzoug BENAHMED	Professeur	Université de Tébessa	Rapporteur
Wafia BOUKHEDENA	M. C. B	Université de Tébessa	Examinatrice

2021-06-23

Note : Mention :



ملخص

تمت دراسة مستخلصات ثنائي كلوريد الميثيلين، أسيتات الإيثيل والبولتانول من نبتة *Clinopodium nepeta* كمثبطات تآكل الفولاذ الكربوني (API 5L X60) في محلول حمض الكلور 1مولاري باستخدام طرق الاستقطاب الكهروكيميائية، المطيافية الممانعة وفقدان الوزن. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك تآكل الفولاذ في درجات حرارة (من 293 الى 323)K. أظهرت النتائج التجريبية أن المستخلصات هي مثبطات تآكل جيدة وتزداد فعالية الحماية مع زيادة التركيز وتتناقص مع زيادة درجة الحرارة. تصرفت المستخلصات كمثبطات تآكل من النوع المختلط مع أعلى تثبيط لكل من ثنائي كلوريد الميثيلين، أسيتات الإيثيل والبولتانول 600 ملغ/ لتر, 800 ملغ/ لتر و400 ملغ/ لتر على التوالي. امتزاز المستخلصات على سطح API 5LX60 يوافق نموذج لونغميري لمستخلص البولتانول، ونموذج فراندليخت بالنسبة لي كل من ثنائي كلوريد الميثيلين وأسيتات الإيثيل. اما النمط هو امتزاز فيزيائي. تم تغليف الفولاذ اللين E24-2 بطبقة من الزنك باستعمال طريقة الطلاء الكهربائي باستخدام تراكيز مختلفة من مستخلصات *Clinopodium nepeta* كإضافات للمحلول الالكتروليتي لتحسين جودة الطبقة المترسبة.

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

Abstract

Methylene dichloride extract (**EDCM**), ethyl acetate extract (**EACN**) and n-butanolic extract (**EBCN**) of *Clinopodium nepeta* were investigated as corrosion inhibitors for carbon steel (**API 5L X60**) in 1.0 M HCl using weight loss, potentiodynamic polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy, the effect of temperature on the corrosion behavior of **API 5L X60** was studied in the range of (293–323) K. The experimental results show that **EDCN**, **EACN** and **EBCN** are good corrosion inhibitors and the protection efficiency increased with increasing concentration of the extracts, but decreased with rise in temperature. The extracts behaved as mixed-type corrosion inhibitors with highest inhibition at 600 mg^l⁻¹ and 800 mg^l⁻¹ for **EACNE** and **EBCN**, respectively. The adsorption was found to follow the Langmuir isotherm for **EBCN** extract and to obeys Freundlich one for **EDCN** and **EACN** on the **API 5L X60** surface. However, the adsorption mode was found to be physisorption for all of them. The electrodeposition of zinc on the steel in chloride solution using different concentrations of *Clinopodium nepeta* extracts as additives was performed using a DC-supply. The presence of the extracts as additives in the electrolytical bath performs the quality of the electrodeposition of the zinc, *E24-2*. was used as a substrate of the zinc electrodeposition.

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

Résumé

L'extrait de dichlorométhane (**EDCN**), l'extrait d'acétate d'éthyle (**EACN**) et l'extrait *n*-butanolique (**EBCN**) de *Clinopodium nepeta* ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone (*API 5L X60*) dans 1.0 M HCl en utilisant la perte de poids, les mesures de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie électrochimique d'impédance électrochimique. L'effet de la température sur le comportement de corrosion d'*API 5 L X60* a été étudié dans la gamme de (293-323) K. Les résultats expérimentaux montrent qu'**EDCM**, **EACN** et **EBCN** sont de bons inhibiteurs de corrosion et l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et diminue avec l'élévation de la température. Les extraits se sont comportés comme inhibiteurs de corrosion de type mixte avec l'inhibition la plus élevée à 600 mg^l⁻¹, 800 mg^l⁻¹ et 400 mg^l⁻¹ pour **EDCM**, **EACN** et **EBCN**, respectivement. L'adsorption d'**EBCN** sur la surface d'*API 5 L X60* s'est trouvée pour suivre l'isotherme de Langmuir par contre pour **EDCM**, **EACN**, elle suit l'isotherme de Freundlich et le mode d'adsorption s'est trouvé pour être physisorption pour les trois extraits. L'électrodéposition du zinc sur l'acier dans la solution de chlorure utilisant différentes concentrations d'extrait de *Clinopodium nepeta* comme additifs a été effectuée. La présence des extraits comme additifs dans le bain électrolytique améliore la qualité du dépôt par l'utilisation de l'acier doux *E24-2*.

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

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Seigneur des mondes de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser travail.

Nous exprimons notre gratitude à notre encadreur **Pr. Benahmed Merzoug** professeur à l'université de Tébessa pour l'opportunité qu'il nous a donnée et pour la confiance qu'il nous a témoignée dans l'achèvement du travail. Il pouvait trouver dans ces quelques lignes un signe de notre profonde gratitude, même si les mots ne pouvaient l'exprimer. Nous le remercions pour sa présence, son hyper-altruisme, ses idées novatrices, son souci du détail et ses conseils qui ont changé notre vision de la vie.

Nous tenons tout particulièrement à remercier notre enseignante, **Mme. Sameh BOUDIBA** maitre de conférence à l'université de Tébessa pour l'honneur qui nous a fait de présider le jury et d'évaluer notre travail et pour ses efforts et ses précieux conseils malgré ses multiples fonctions

Nous exprimons également nos sincères remerciements à notre enseignante, **Mme. Wafia BOUKHEDENA**, maitre de conférence à l'Université de Tébessa, pour avoir accepté l'évaluation de notre travail.

Nous remercions aussi notre enseignantes **Karima HANINI** et **louiza BOUDIBA** pour leurs précieux aides et le doctorant **Hatem BEDDIAR** pour sa gentillesse et sa contribution à la réalisation de ce travail.

Nous remercions également les doctorantes **Narimane SAIGAA**, **Asma SOUDANI** et **Hana TAIB**, Pour les aider le plus possible à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie mon mémoire à celui qui a bu la coupe vide pour me donner une goutte d'amour et d'espoir, à celui qui a cueilli les épines sur mon chemin, pour m'ouvrir la voie de la connaissance, à mon père et à ma mère.

A ma famille généreuse, la plus petite avant la grande, je ne peux exprimer ma gratitude à mes frères et sœurs, mes oncles et mes tantes.

Je voudrais étaler mes mots de remerciements à l'encre sur les feuilles de papier pour tous ceux qui m'ont appris pleins de choses et ont écarté le nuage de l'ignorance de mon esprit.

Et pour tous ceux qui ont redessiné mes traits en tant que personne et renforcé ma qualité humaine, A mes amis et à mes proches

Je vous aime tous

Sedik

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents : mon père et ma mère

pour leur patience, leur soutien et leur

encouragement durant mon parcours scolaire.

À toute ma famille.

À mon binôme.

À tous mes collègues et amis.

À mes chers enseignants.

Khaled

Sommaire

N°		Page
Introduction général		
Chapitre I : Etude bibliographique		
I. 1.	Introduction	1
I. 2.	Corrosion	1
I. 2. 1.	Définition de corrosion	1
I. 2. 2.	Réactions de corrosion	1
I. 2. 3.	Type de la corrosion	2
I. 2. 3. 1.	Corrosion chimique (ou sèche)	3
I. 2. 3. 2.	Corrosion biochimique	3
I. 2. 3. 3.	Corrosion électrochimique (humide)	3
I. 2. 4.	Facteurs de la corrosion	3
I. 2. 5.	Différentes formes de la corrosion	4
I. 2. 5. 1.	Corrosion uniforme (généralisée)	4
I. 2. 5. 2.	Corrosion localisée	5
I. 3.	Aciers aux carbones	8
I. 3.1.	Définition de l'acier	8
I. 3. 2.	Classification et utilisations de l'acier au carbone	9
I. 4.	Prévention de corrosion par les inhibiteurs	11
I. 4. 1.	Définition d'un inhibiteur	11
I. 4. 2.	Propriétés des inhibiteurs	12

I. 4. 3.	Classement d'inhibiteurs	12
I. 4. 4.	Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	15
I. 4. 5.	Isothermes d'adsorption	15
I. 5.	Electrodéposition	16
I. 5. 1.	Définition	16
I. 5. 2.	Principe de l'électrodéposition	17
I. 5. 3.	Mécanisme d'électrodéposition	18
I. 5. 4.	Avantages et inconvénients de l'électrodéposition	19
I. 5. 5.	Facteurs qui effet à l'électrodéposition	19
I. 5. 6.	Additifs des bains électrolytiques	20
I. 5.7.	Mécanismes d'actions des additifs	20
Chapitre II : Matériel et Méthodes		
II. 1.	Matériel	23
II. 1. 2.	Matériel végétal	23
II. 1. 3.	Matériaux	27
II. 2.	Méthodes	28
II .2.1.	Méthode gravimétrique	28
II. 2. 2.	Technique électrochimique	28
II. 2. 3.	Utilisation de schémas électriques équivalents	33
II. 4.	Essai électrochimiques	33
II. 5.	Essai Gravimétrique	37
II. 6.	Adhérence	39
II. 7.	Microscope optique	39
II. 8.	Brillance mètre	40
Chapitre III : Résultats et discussions		

III. 1.	Introduction	43
III. 2.	Inhibition de la corrosion	43
III. 2. 1.	Composition chimique des extraits de la plante	43
III. 2. 2.	Etude gravimétrique	43
III. 2. 2. 1.	Influence de temps d'immersion sur la vitesse de corrosion	43
III. 2. 2. 2.	Influence de la concentration et de la température sur la vitesse de corrosion	44
III. 2. 2. 3.	Modèles d'isothermes	50
III. 2. 2. 4.	Paramètres thermodynamiques	55
III. 2. 2. 5.	Paramètres d'activation du processus de corrosion	59
III. 2. 3.	Etude électrochimie	64
III. 2. 3. 1.	Potentiel à circuit ouvert	65
III. 2. 3. 2.	Courbes de polarisation	65
III. 2. 3. 3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	68
III. 2. 3. 4.	Circuits électriques équivalent (CEE)	73
III. 3.	Essais d'électrodéposition en présence d'EBCN comme aditif	74
III. 3. 1.	Influence d'extrait butanolique comme additif dans les bains d'électrodéposition	74
III. 3. 2.	Estimation des conditions d'électrodéposition	75
III. 3. 3.	Qualité du zinc électrodéposé	76
III. 3. 4.	Etudes électrochimies dans les bains d'électrodéposition	80
III. 3. 4. 1.	Courbes des polarisations	80
III. 3. 4. 2.	Courbes d'impédances	84
III. 3. 4. 3.	Circuits électriques équivalences	86
III. 3. 5.	Etude gravimétrique dans les bains d'électrodéposition	89
III. 3. 6.	Morphologie de surface	92

Références bibliographiques	94
Conclusion générale	101

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau	Désignation	Page
Tableau I. 1	Utilisation des aciers aux carbones selon leur concentration en carbone	11
Tableau I. 2	Avantages et inconvénients de l'électrodéposition	19

Chapitre II

Tableau	Désignation	Page
Tableau II. 1	Résultats de ces études sur la plante	25
Tableau II. 2	Composition standard de l'acier API 5 L X60	27
Tableau II. 3	Composition standard de l'acier doux E24-2	27
Tableau II. 4	La lecture de la brillance	41

Chapitre III

Tableau	Désignation	Page
Tableau III. 1	Résultats de la vitesse de corrosion de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution HCl 1M, en fonction du temps d'immersion	44
Tableau III. 2	Influence de la concentration des extraits (EBCN , EACN et EDCN) sur la vitesse de corrosion sur le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 –323) K	47

Tableau III. 3	Coefficient de régression de l'isotherme de Langmuir des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	55
Tableau III. 4	Coefficient de régression de l'isotherme de Freundlich pour des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	55
Tableau III. 5	Coefficient de régression de l'isotherme de Temkin pour des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	56
Tableau III. 6	Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures	56
Tableau III. 7	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption pour EBCN sur la surface de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution de 1M HCl	58
Tableau III. 8	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption pour EACN sur la surface de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution de 1M HCl	59
Tableau III. 9	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption pour EDCN sur la surface de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution de 1M HCl	59
Tableau III. 10	Paramètres d'activation pour l'acier <i>API 5L-X60</i> en présence et absence d' EBCN dans 1M HCl	63
Tableau III. 11	Paramètres d'activation pour l'acier <i>API 5L-X60</i> en présence et absence d' EACN dans 1M HCl	63
Tableau III. 12	Paramètres d'activation pour l'acier <i>API 5L-X60</i> en présence et absence d' EDCN dans 1M HCl	64
Tableau III. 13	Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier <i>API 5 L X60</i> dans la solution à 1 M HCl et à différentes concentrations des (EBCN , EDCN et EACN) à 293 K	67
Tableau III. 14	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des (EBCN , EDCN et EACN) à 293K	71

Tableau III. 15	L'adhérence, la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation d'extrait butanolique comme additif.	78
Tableau III. 16	Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer en présence et absence des différentes concentrations de l'additif (EBCN) 293 K	82
Tableau III. 17	Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour l'acier doux déposé à deux bains (KCl et NaCl) dans l'eau de mer à 293 K	85
Tableau III. 18	Paramètres de corrosion dans l'eau de mer obtenus à partir de mesures de perte en poids d'acier doux électrodéposé contenant diverses concentrations d' EBCN comme additif	90

Liste des figures

Chapitre I

Figure	Désignation	Page
Figure I. 1	Illustration de la corrosion du fer en solution diluée d'acide chlorhydrique	2
Figure I. 2	Corrosion uniforme et corrosion localisée	4
Figure I. 3	Corrosion généralisée	4
Figure I. 4	Corrosion galvanique	5
Figure I. 5	Corrosion par piqûre	6
Figure I. 6	Corrosion inter-granulaire d'un inox par HCl	6
Figure I. 7	Corrosion-érosion	7
Figure I. 8	Corrosion sous contrainte	7
Figure I. 9	Corrosion caverneuse	8
Figure I. 10	Classification d'alliage métallique	9
Figure I. 11	Classification des aciers	10
Figure I. 12	Propriétés des inhibiteurs	12
Figure I. 13	Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	13
Figure I. 14	Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	14
Figure I. 15	Schéma des étapes du procédé d'électrodéposition	17
Figure I. 16	Schéma de montage de l'électrodéposition	18

Figure I. 17	Blocage de la surface par l'action d'un additif	20
---------------------	-------------------------------------------------	----

Chapitre II

Figure	Désignation	Page
Figure II. 1	Photo de " <i>Clinopodium nepeta</i> ".	23
Figure II. 2	Distribution géographique mondiale de <i>Clinopodium nepeta</i> Cette carte est basée sur les enregistrements d'occurrence disponibles via le réseau GBIF	24
Figure II. 3	Protocole d'extraction pour la plante <i>Clinopodium nepeta</i>	26
Figure II. 4	Photo d' <i>API 5L X60</i>	27
Figure II. 5	Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion	29
Figure II. 6	Détermination des paramètres électrochimique par la méthode des droites de Tafel	30
Figure II. 7	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	32
Figure II. 8	Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés	33
Figure II. 9	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques	34
Figure II. 10	Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl	35
Figure II. 11	Schéma d'une électrode de travail à l'acier <i>API 5 L X60</i>	35
Figure II. 12	Préparation de 100 ml d'une solution de HCl (1N)	36
Figure II. 13	Représentation de l'étude gravimétrie dans un milieu HCl en présence et absence des extraits de la plante à 293 k	37
Figure II. 14	Représentation de l'étude gravimétrie dans l'eau de mer en présence et absence d' EBCN de la plante <i>Clinopodium nepeta</i> à 293 k	37
Figure II. 15	Représentation de l'étude électrodéposition dans un milieu KCl et NaCl en présence et absence d' EBCN	38

Figure II. 16	Représentation la méthode de l'adhérence	39
Figure II. 17	<i>Microscope polarisations</i>	40
Figure II. 18	Photographie de Poly Gloss mètre	41
Figure II. 19	Les différents angles de la réfléchie de la lumière de Poly Gloss mètre	41

Chapitre III

Figure	Désignation	Page
Figure III. 1	Représentation de la vitesse de corrosion de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution HCl 1M, en fonction du temps d'immersion	44
Figure III. 2	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits (EBCN , EACN et EDCN) dans la solution à 1M HCl à différentes températures	51
Figure III. 3	Isotherme d'adsorption de Langmuir pour des extraits (EBCN , EACN et EDCN) sur la surface de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl à différentes températures	52
Figure III. 4	Isotherme d'adsorption de Freundlich pour des extraits (EBCN , EACN et EDCN) sur la surface de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl à différentes températures	52
Figure III. 5	Isotherme d'adsorption de Temkin pour des extraits (EBCN , EACN et EDCN) sur la surface de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl à différentes températures	53
Figure III. 6	Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse la température pour les extraits de la plante <i>Clinopodium nepeta</i> (EBCN , EACN et EDCN)	57
Figure III. 7	Variation de logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln V_{\text{corr}}$) en fonction de l'inverse de température ($1/T$) en absence et en présence des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	60

Figure III.8	Variation de $\ln (V_{\text{corr}} / T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), en absence et en présence des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	61
Figure III. 9	Evolution du potentiel de corrosion de l'acier <i>API 5L X60</i> à différent concentration des Extraits dans un milieu 1M HCl	65
Figure III. 10	Courbes de polarisation de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	66
Figure III. 11	Impédance électrochimique de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution HCl 1 M et à différentes concentrations des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	71
Figure III. 12	CEE de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits (EBCN , EACN et EDCN)	74
Figure III. 13	Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier <i>API 5L X60</i> dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits	75
Figure III. 14	Influence d'extrait butanolique comme additif dans les bains d'électrodéposition	76
Figure III. 15	Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout d'extrait (EBCN) comme additif	81
Figure III. 16	Représentation de Nyquist pour l'eau de mer à 293 k en absence et présence de l'additif (EBCN)	84
Figure III. 17	CEE de l'acier doux <i>E24-2</i> dans l'eau de mer sans et avec l'ajout de l'additif (EBCN)	86
Figure III. 18	Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier doux <i>E24-2</i> dans l'eau de mer sans l'ajout de l'additif	87
Figure III. 19	CEE de l'acier doux <i>E24-2</i> dans l'eau de mer après l'ajout de l'additif (EBCN) à 0.05 gl^{-1}	87
Figure III. 20	Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier <i>E24-2</i> dans l'eau de mer après l'ajout de l'additif (EBCN) à 0.05 gl^{-1}	88

Figure III. 21	Courbes de la vitesse de corrosion pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout d'extrait (EBCN) comme additif	89
Figure III. 22	Agrandissement des images des surfaces revêtues en absence et en présence d' EBCN par microscope polarisant	93

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité de mesure
C_{dc}	Capacité de la double couche	F cm⁻²
C	Concentration	mg L⁻¹
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg⁻¹
β_a	Coefficients de Tafel anodique	V décade⁻¹
β_c	Coefficients de Tafel cathodique	V décade⁻¹
ΔG°	Energie d'adsorption libre	J mol⁻¹
ΔH°	Enthalpie standard d'adsorption	J mol⁻¹
ΔS_{ads}°	Entropie standard d'adsorption	J mol⁻¹ K⁻¹
E_a	Energie d'activation	J mol⁻¹
ΔH_a°	Enthalpie standard d'activation	J mol⁻¹
ΔS_a°	Entropie standard d'activation	J mol⁻¹ K⁻¹
f	Fréquence	Hz
Z	Impédance	Ω cm²
$Re(Z)$	Partie réelle de l'impédance	Ω cm²
$Im(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance	Ω cm²
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/Réf
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω cm²
R_s	Résistance de la solution	Ω
θ	Taux de recouvrement	-
T	Température	K
t	Temps	S
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg cm⁻² h⁻¹

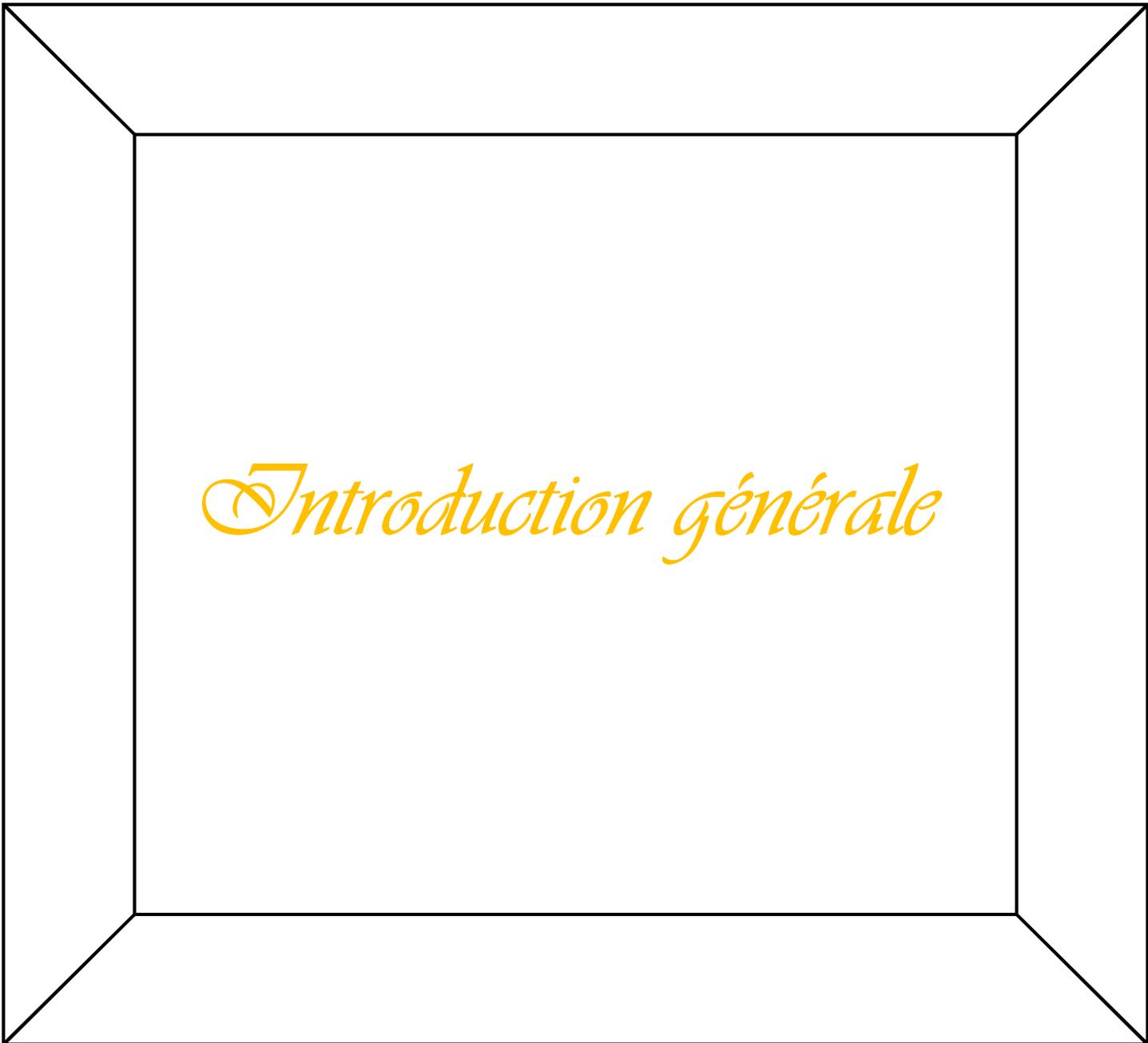
I_{corr}	Intensité de courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	A cm⁻²
i_a, i_c	Densités de courants de corrosion anodique et cathodique	A cm⁻²
m	Masse	G
N	Normalité	Eq. g L⁻¹
k	la constante cinétique globale	-
M	Molarité	mol L⁻¹
$C_{solvant}$	Concentration de l'eau dans la solution	mg L⁻¹
V_{corr}°	Vitesse de corrosion en absence l'inhibiteur	mg cm⁻² h⁻¹
V_{corr}^{inh}	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur	mg cm⁻² h⁻¹
η	Surtension	V

LISTE DES ABRÉVIATION

<i>API 5L-X60</i>	The American Institute Piping Products stocks API 5L pipe in grades B and X42 – X120
<i>E24-2</i>	EURONORME, 24-2 indiquant sa limite d'élasticité minimale
<i>EBCN</i>	Extrait butanolique <i>Clinopodium nepeta</i>
<i>EDCN</i>	Extrait dichlorure de méthylène <i>Clinopodium nepeta</i>
<i>EACN</i>	Extrait acétate d'éthyle <i>Clinopodium nepeta</i>
<i>EI</i>	Efficacité inhibitrice
<i>EIS</i>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<i>OCP</i>	Suivi du potentiel en circuit ouvert
<i>NACE</i>	National Association of Corrosion Engineers
<i>BS 3900</i>	Methods of test for paints
<i>NF EN ISO 2813</i>	Peintures et vernis - Détermination de l'indice de brillance à 20 °, 60 ° et 85 °
<i>DIN 67530</i>	Reflectometer as a means for gloss assessment of plane surfaces of paint coatings and plastics
<i>ISO8044</i>	International Organization for Standardization - Corrosion des métaux et alliages
<i>ECS</i>	Une électrode de référence au calomel saturé
<i>CEE</i>	Circuit électrique équivalent
<i>CPE</i>	Élément de phase constante
<i>K</i>	Kelvin
<i>pH</i>	Potentiel d'hydrogène
<i>P</i>	Porosité
<i>E</i>	Épaisseur

Liste des constantes

Symbole	Désignation	Valeur	Unité de mesure
F	Constante de Faraday	96484.56	C mol ⁻¹
h	Constante de Plank	6,626 10 ⁻³⁴	J K ⁻¹
N_A	Nombre d' Avogadro	6,023 10 ²³	atomes mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	8.314	J mol ⁻¹ K ⁻¹



Introduction générale

Introduction générale

Les aciers au carbone sont largement utilisés dans les différentes activités humaines. En particulier, ils sont utilisés dans les stations de pompage pour l'irrigation agricole, production pétrolière, pipelines, construction mécanique, et beaucoup d'autres industries. Quelle que soit leur application dans diverses industries, ils sont très sensibles face à la corrosion. Les problèmes de cette dernière peuvent causer de graves préjudices aux métaux et alliages dans les composants du système, entraînant des lourdes conséquences écologiques et économiques en termes de réparation, remplacement et les pertes de produits. Pour pallier à ces inconvénients, plusieurs méthodes de protection ont été développées, nous citons comme exemple : la protection par traitements de surface, la protection cathodique et anodique, protection par une anode sacrificielle et la protection par passivation, ou bien par une intervention à partir du milieu par l'utilisation des inhibiteurs. Quoique, la plupart des inhibiteurs sont des composés synthétiques, qui sont coûteux et dont l'application est limitée par des considérations environnementales [1-3].

Récemment, des composés naturels tels que les extraits des plantes ont été utilisés comme inhibiteurs pour prévenir les problèmes de corrosion causés par l'interaction de solutions aqueuses avec l'acier au carbone (CS). Plusieurs études portant sur des produits naturels comme inhibiteurs de corrosion de différents métaux ont été rapportées par plusieurs auteurs [3, 4]. Ces recherches ont montré que ces extraits sont une source incroyablement riche de composés chimiques naturels biodégradable qui peuvent être extraits par des procédures simples et à faible coût.

C'est dans cet axe que notre travail s'inscrit où nous nous intéressons dans un premier temps à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier *API 5L X60*, par l'extrait de la plante *Clinopodium nepeta* en utilisant des méthodes électrochimiques et non-électrochimique. Dans le second, l'utilisation de ces extraits comme des additifs dans les bains d'électrodéposition dans le but d'améliorer la qualité des dépôts. Le travail développé dans ce mémoire est réparti en trois chapitres, de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous exposons une synthèse bibliographique des aciers, leurs propriétés, les éléments d'alliages des aciers sont tout d'abord présentés, puis la corrosion des aciers au carbone, les différents types de corrosion, aspects et facteurs de la corrosion et un rappel sur l'électrodéposition

Le second chapitre est aussi consacré à une présentation bibliographique qui décrit les méthodes expérimentales d'étude de la corrosion en vue de fournir les résultats les plus objectifs

possibles. En effet, nous avons utilisé la méthode gravimétrique, les techniques électrochimiques.

Le troisième chapitre est focalisé sur l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M par les extraits de la plante *Clinopodium nepeta*, 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, le calcul des paramètres thermodynamiques d'adsorption et d'activation et l'étude des effets de ces extraits comme additifs au bain d'électrodéposition. Enfin, nous clôturons par les principales conclusions de cette étude.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. 1. Introduction

Les matériaux métalliques et en particulier les aciers au carbone, constituent le matériau de base de nombreuses structures. Néanmoins, ils sont fortement exposés à la corrosion, que ce soit à l'en contact avec un milieu humide, immergés dans l'eau douce ou salée, implantés dans le sol ou en présence de solutions plus ou moins agressives. En conséquence, les scientifiques essaient toujours de trouver des solutions pour réduire la corrosion, car les phénomènes de corrosion qui se produisent sont complexes et souvent spécifiques.

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour lutter contre la corrosion des métaux. Ces sont des substances destinées à ralentir le phénomène de corrosion. Ils sont des produits qui sont ajoutés à la solution corrosive en très petites quantités afin de ralentir ou d'annuler la vitesse du processus de corrosion.

I. 2. Corrosion

I. 2. 1. Définition de corrosion

1^{er} : Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, La corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le redonnant inutilisable pour une application considérée ,à la suite de réactions chimiques entre la matière et l'environnement [1].

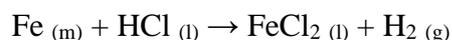
2^{ème} : Selon internationale ISO 8044 (1999) , La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant ,Cela conduit à des changements dans les propriétés des métaux et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal lui-même[5].

3^{ème} : Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE), la corrosion comme la détérioration d'un métal qui résulte d'une réaction avec son environnement (un environnement gazeux, soit un environnement liquide, soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique) [6, 7].

I. 2. 2. Réactions de corrosion

Pour décrire la réaction de corrosion, Nous donnons l'exemple suivant un morceau de fer dans une solution corrosive (solution diluée d'acide chlorhydrique) comme un exemple typique la Figure I. 1

L'équation de la réaction s'écrit :



Où les indices m, l et g indiquent successivement les phases métal, liquide, et gaz.

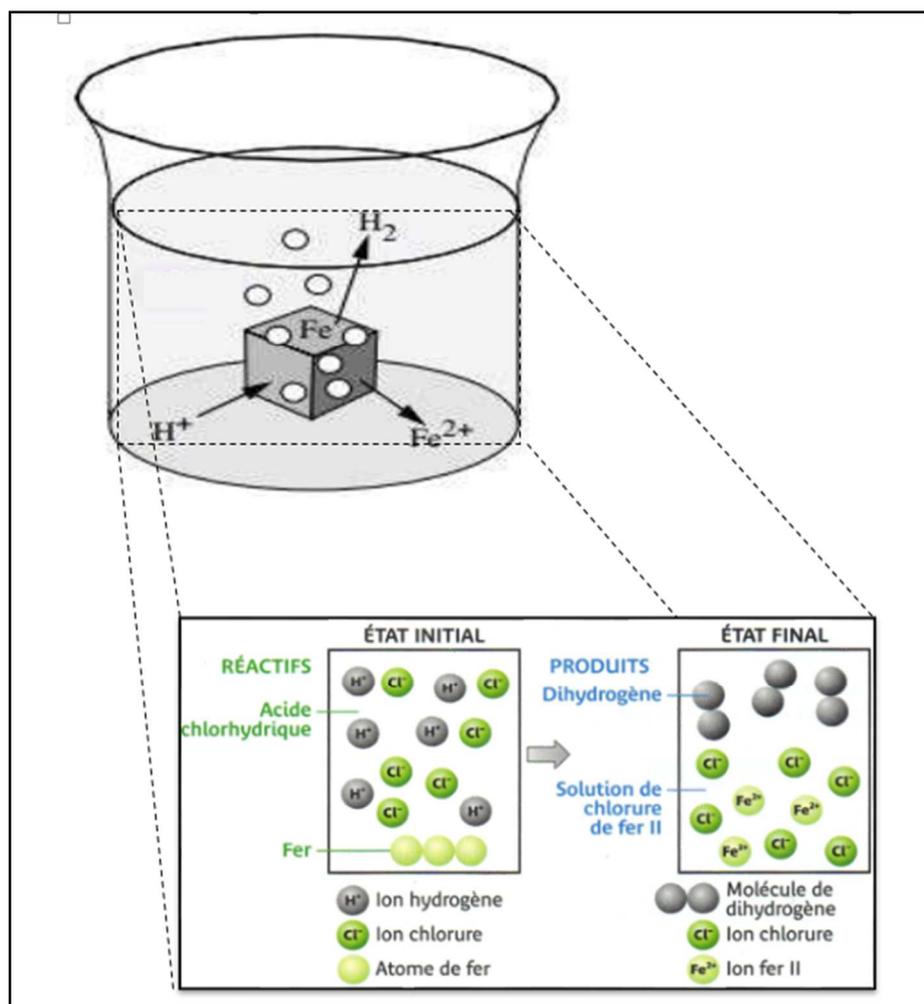


Figure I. 1 : Illustration de la corrosion du fer en solution diluée d'acide chlorhydrique

Dans des conditions neutres et alcalines, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène [8]. Par exemple, de l'hydroxyde de fer se forme lorsqu'il est exposé à l'air et à l'humidité, comme le montre l'équation suivante :



I. 2. 3. Type de la corrosion

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O_2 , CO , etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour constituer un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable[9]. Phénomènes responsables de la corrosion permettent de distinguer trois types de corrosion.

I. 2. 3. 1. Corrosion chimique (ou sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolytique ou sur action de gaz (O₂, H₂S et CO₂) [10]. Par exemple, l'oxydation d'un acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

I. 2. 3. 2. Corrosion biochimique

Ce type est causé par la présence de colonies importantes de bactéries dite anaérobies, Le métabolisme du développement de ces bactéries conduit à la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal[11].

I. 2. 3. 3. Corrosion électrochimique (humide)

Il se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) ,Par exemple des alliages de fer dans solution diluée d'acide chlorhydrique Figure I. 1[10 ,2] .

I. 2. 4. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants :

Facteurs du milieu corrosif

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- PH du milieu
- Température
- Pression

Facteurs métallurgiques

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

Facteurs définissant les conditions d'emploi

- L'état de surface
- Forme de pièces
- Type d'inhibiteur et procédés d'assemblage

✚ Facteurs dépendant du temps

- Vieillessement
- Tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs[12].

I. 2. 5. Différentes formes de la corrosion

La caractérisation des matériaux suivant leurs aspects détermine les formes de corrosion. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

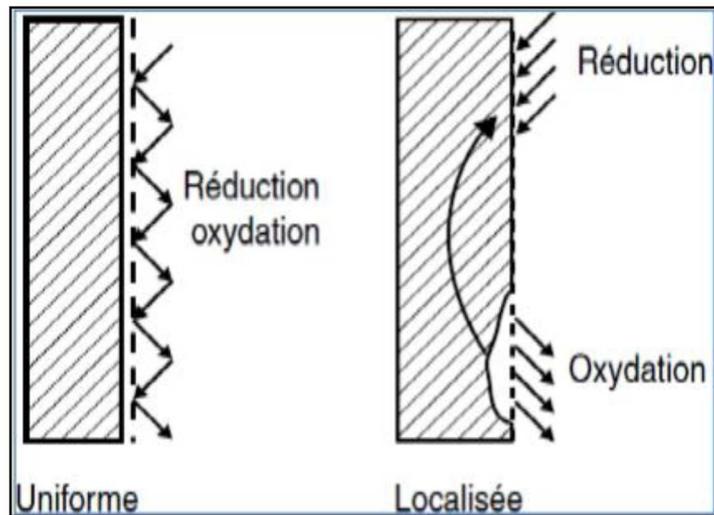


Figure I. 2 : Corrosion uniforme et corrosion localisée

I. 2. 5. 1. Corrosion uniforme (généralisée)

Dans ce type il y aura une attaque de toute la surface du métal d'une manière uniforme et avec la même vitesse. Il s'agit du type de corrosion le moins dangereux parce qu'on peut calculer avec une bonne approximation la durée de vie de la pièce dans le temps[13].



Figure I. 3 : Corrosion généralisée

I. 2. 5. 2. Corrosion localisée

Ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement, elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La corrosion localisée englobe plusieurs classes[13] :

a. Corrosion galvanique

Se produit lorsqu'il existe une différence de potentielle entre deux métaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte, le métal le moins résistant étant l'anode (métal actif) et le plus résistant la cathode (métal noble). Il forme pour nous ce qu'on appelle une pile électrochimique[14, 15].



Figure I. 4 : Corrosion galvanique

b. Corrosion par piqûre

C'est une attaque très localisée qui conduit à la création de petits trous ou « puits » dans le métal, Cette forme de corrosion se trouve principalement sur les métaux et alliages passifs, tels qu'aluminium et acier inoxydable...[16, 17].



Figure I. 5 : Corrosion par piqûre

c. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains du matériau (Figure I. 6). Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures détruisant progressivement de la structure de la matière, Elle se rencontre dans les aciers inoxydables [18].

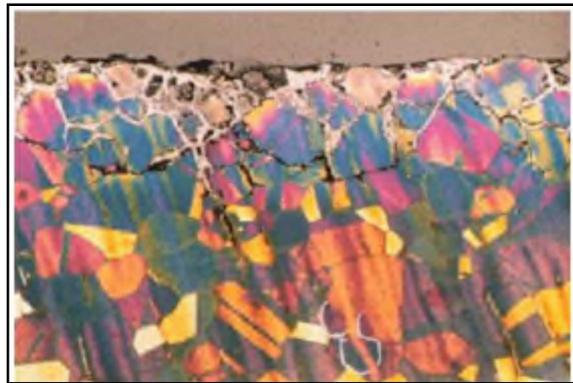


Figure I. 6 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [19]

d. Corrosion par érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière, cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique, Où le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [19, 20].



Figure- I.7 : Corrosion-érosion

e. Corrosion sous contrainte

Se produit sous l'action commune d'une contrainte mécanique et d'un milieu agressif, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte [4].



Figure I. 8 : Corrosion sous contrainte

f. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion qui se produit dans des interstices entre matériaux de même nature, il est dû à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure [21, 22].



Figure I. 9 : Corrosion caverneuse

I. 3. Aciers aux carbones

I.3.1. Définition d'un acier

L'acier est un alliage de fer contenant moins de 2 % de carbone. Il peut être répertorié selon cette teneur en carbone qui fixe son niveau de dureté maximale à l'état trempé. Un acier de haute teneur en carbone sera employé pour sa grande dureté alors qu'un acier de teneur plus faible est moins dur et plus malléable. Il contient généralement de petites quantités d'autres éléments outre le fer et le carbone, incorporés, volontairement ou non, au cours de son élaboration. On peut également y ajouter des quantités plus importantes d'éléments d'alliage ; il est considéré alors comme un acier allié [23].

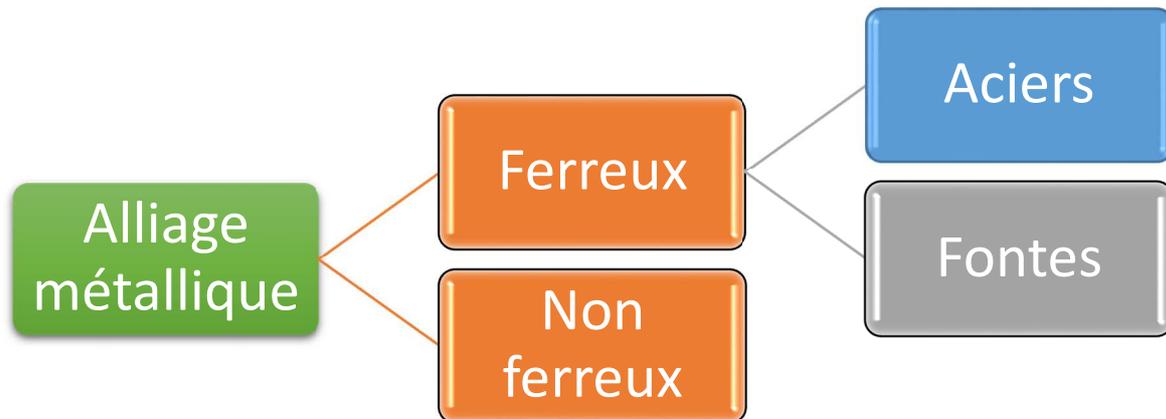


Figure I. 10 : Classification d'alliage métallique

I. 3. 2. Classification et utilisations de l'acier au carbone

En raison du nombre élevé d'éléments ajoutés au fer et de la large gamme de leur contenu, les aciers présentent un très grand nombre de qualités différentes. Nous pouvons les classer selon leur composition chimique ou selon leurs domaines d'application. Le graphique suivant (Figure I. 11) montre la classification des aciers[24].

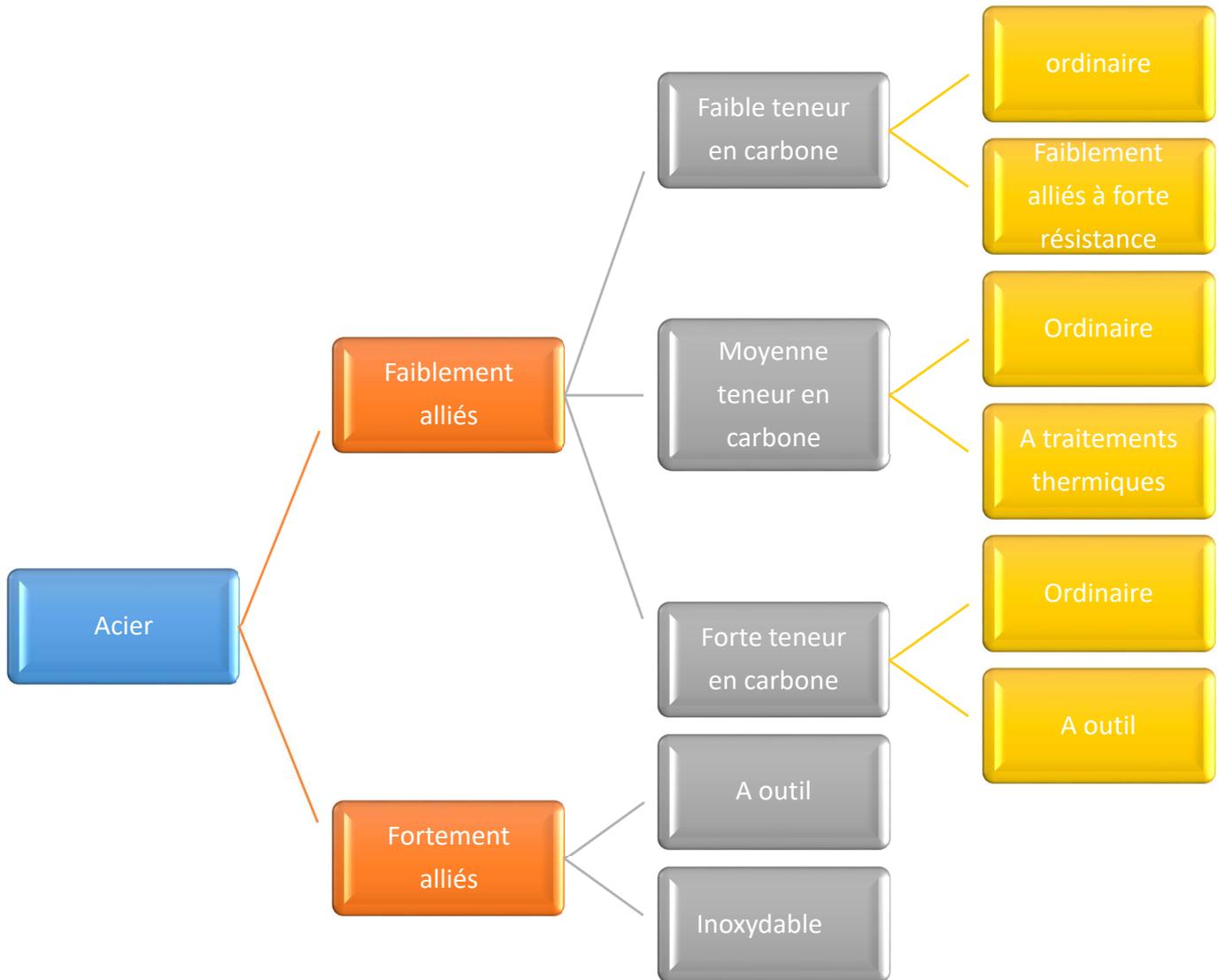


Figure I. 11 : Classification des aciers [25]

Le tableau suivant montre les utilisations des aciers au carbone selon la teneur en carbone

Tableau I. 1 : Utilisation des aciers aux carbones selon la teneur en carbone[26]

Teneur en carbone	L'utilisation
C < 0,15	Tôles pour carrosserie, feuillards, quincaillerie, pièces de forge
0,15 < C < 0,20	Charpente métallique, profilés, construction mécanique courante, boulons, fils ordinaires
0,20 < C < 0,30	Pièces de machines pour applications mécaniques, pièces ou bâtis moulés, pièces forgées
0,30 < C < 0,40	Petit outillage, éléments de machines agricoles, organes de transmission
0,40 < C < 0,60	Pièces d'outillage, d'armement, glissières, rails et bandages, ressorts, coutellerie, pièces moulées et traitées
0,60 < C	Outils d'usinage et découpe, câbles, ressorts

Il existe plusieurs méthodes de protection contre la corrosion comme exemples : la protection par revêtement, par anodes sacrificielle, par enrobage ou application des peintures et par l'ajout des inhibiteurs (sujet de cette étude)

I. 4. Prévention de corrosion par l'ajout des inhibiteurs

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux, pour palier a cet inconvenant l'ajout des inhibiteurs, s'avère indispensable dont le but d'abaisser la vitesse de corrosion d'un métal. Cette substance doit être sans efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation et ne sont pas toxiques avec faible cout [27].

I.4. 1. Définition d'un inhibiteur

D'après "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" : "un inhibiteur est une substance qui on diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [28] .

D'après 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" [29].

I. 4. 2. Propriétés des inhibiteurs

Pour pouvoir porter un jugement sur les inhibiteurs de la corrosion, ils doivent avoir beaucoup des propriétés qui leur permettent de remplir les rôles dans toutes les conditions, la Figure I. 12 présente quelques Propriétés des inhibiteurs [23].

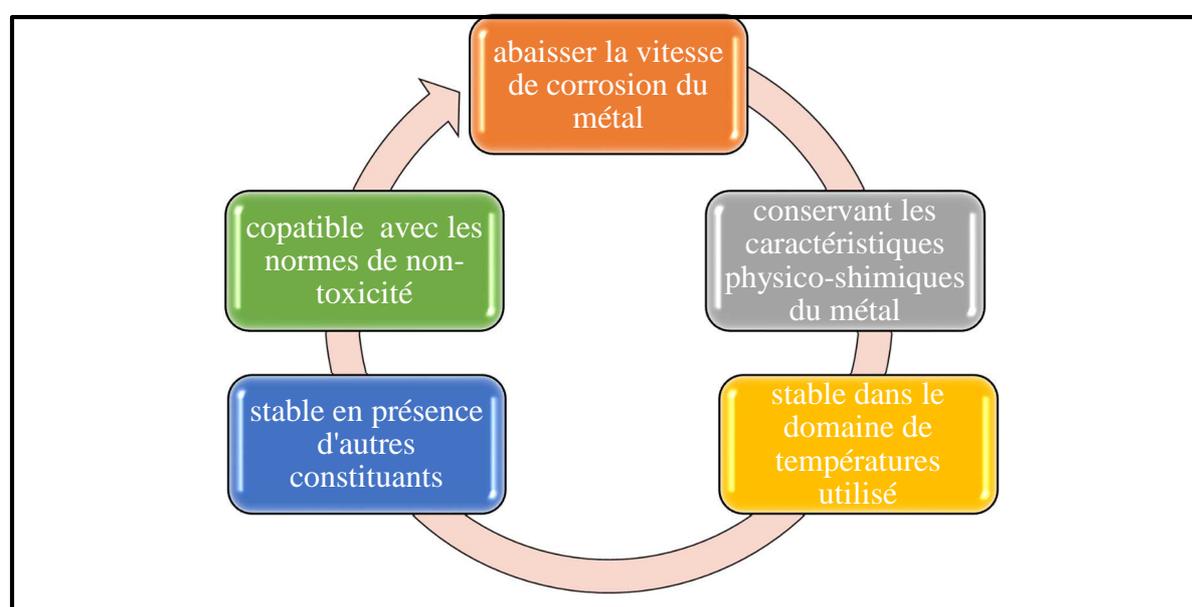


Figure I. 12 : Propriétés des inhibiteurs

I. 4. 3. Classement d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs de corrosion, généralement ils sont classés de la façon suivante :

a. Selon leur nature

+ Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement, les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [30]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que : l'oxygène, le soufre, le phosphore ou l'azote.

+ Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés beaucoup plus en milieu neutre ou milieu alcalin, mais des fois sont utilisées en milieu acide. Généralement l'utilisation de ce dernier est faible à cause de leur toxicité, bien qu'ils aient une bonne efficacité comme des inhibiteurs de corrosion, car quand se dissocient en solution ils produisent des anions comme chromate, les phosphates, les nitrates, produisent des cations en tant que les ions Ca^{+2} et Zn^{+2} [31].

b). Selon réaction électrochimique partielle

Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [32].

+ Les inhibiteurs cathodiques

Leur mode d'action consiste à diminuer la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif, mais doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

+ Les inhibiteurs cathodiques

Par contre, les inhibiteurs cathodiques diminuent la densité du courant de réduction du solvant et changent le potentiel de corrosion dans un sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [33].

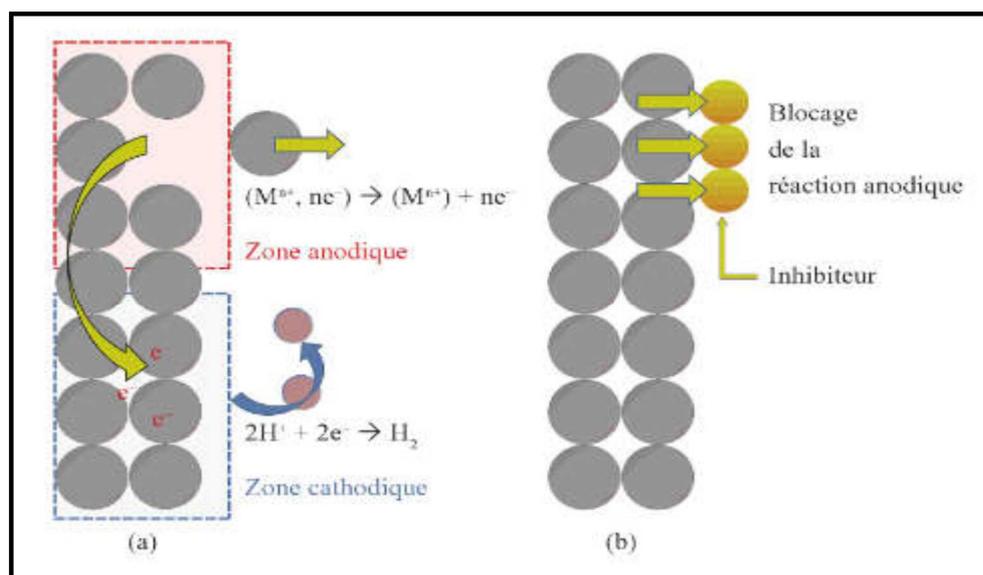


Figure I. 13 : Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [33]

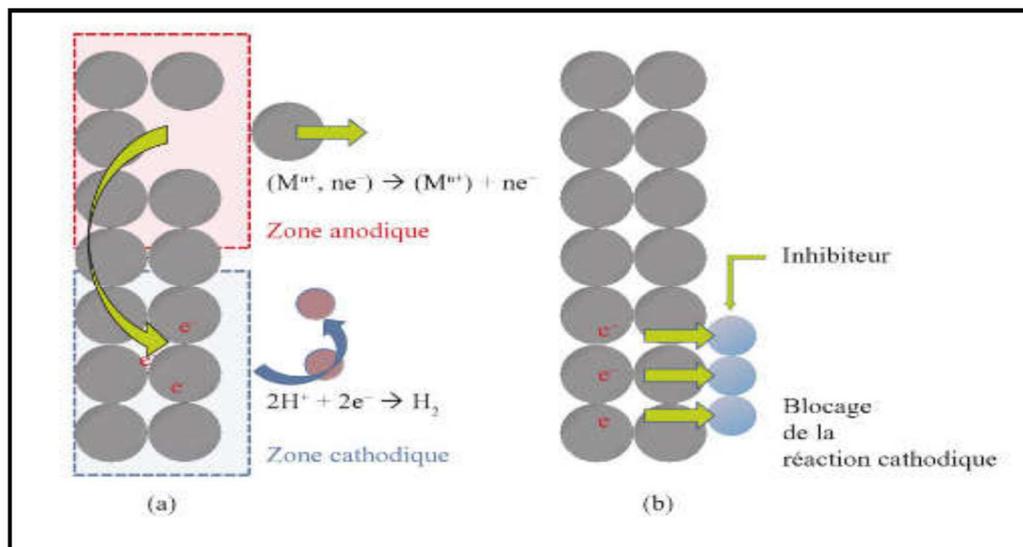


Figure 1.14. : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [33]

✚ Les Inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film.

- Si est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion déplace vers des valeurs négatives.
- Si est déposé à la surface anode, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [34, 35].

c). Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu

Il est possible d'avoir un troisième type de classement

✚ Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont généralement des inhibiteurs organiques, ils bloquent l'action des milieux agressifs en se liant à la surface du métal. La liaison se fait principalement par leurs fonctions actives soient les parties polaires (-COOH, -PO₃H₂, -SO₃H) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...) [35, 36]. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique.

✚ Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux oxydants (l'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation), 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'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal [37].

✚ Les inhibiteurs agissant par précipitation

Les inhibiteurs par précipitation agissent par formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques insolubles 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...etc[37].

I. 4. 4. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides. L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la Chimisorption[37, 38].

✚ .Adsorption physique (physisorption)

Ce type est dû aux forces de Van Der Waals ou à la force électrostatique existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [39, 40].

✚ Adsorption chimique (Chimisorption)

Au contraire, elle consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes [40].

I.4. 5. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de **Langmuir**, **Temkin** et celle de **Frumkin** [40].

✚ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule [. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction des sites d'adsorption non occupés $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction des sites occupés par l'inhibiteur [41-45].

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad (\text{I. 1})$$

θ : Taux de recouvrement.

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

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

✚ Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [41, 42].

L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (\text{I. 2})$$

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

✚ Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [41, 46, 47].

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C \quad (\text{I. 3})$$

✚ Isotherme de Frumkin

L'équation de Frumkin a été spécialement développée pour tenir compte des interactions latérales en surface [48].

L'équation de l'isotherme de Frumkin est :

$$\ln \left(\frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) = \ln K_{ads} + \alpha \theta \quad (\text{I. 4})$$

I. 5. Electrodeposition

I. 5. 1. Définition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...) [49]. C'est un procédé électrochimique permettant la formation de couches métalliques et de leur forme oxydée [49]. Le processus d'électrodéposition se déroule en deux étapes principales :

La nucléation et la croissance.

- La nucléation, au cours de laquelle un petit nombre d'atomes de la phase mère se combinent pour former un cristal germe.
- La croissance, au cours de laquelle des atomes de la phase mère complètent un réseau cristallin préexistant.

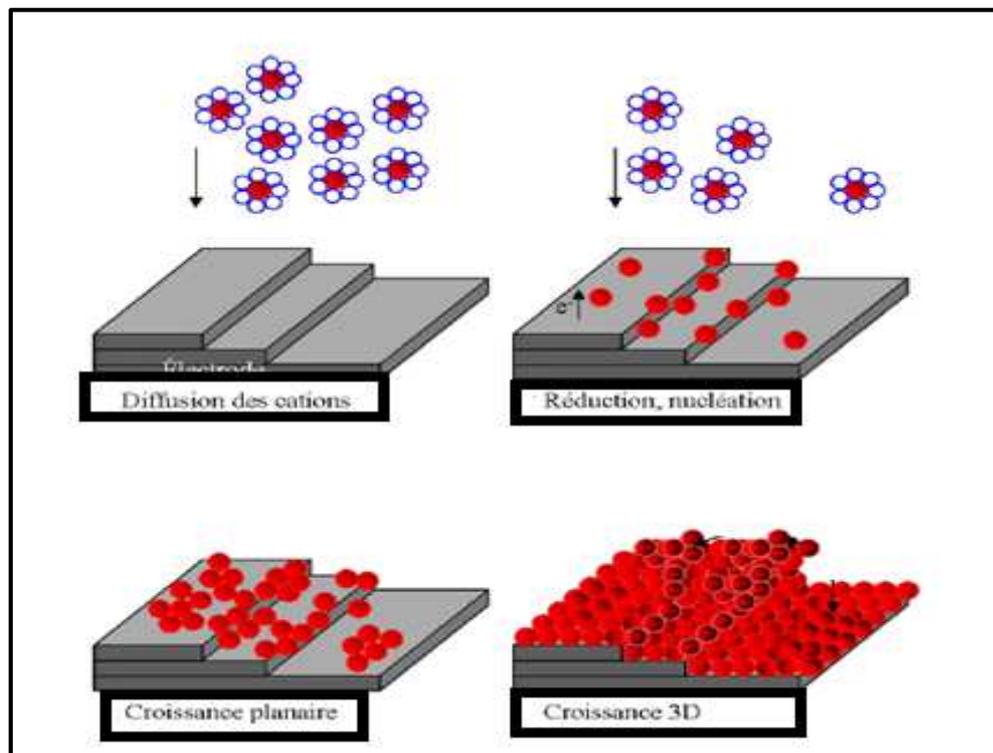


Figure I.15 : Schéma des étapes du procédé d'électrodéposition

I. 5. 2. Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition est très simple : c'est l'électrolyse. Elle implique des réactions d'oxydoréduction déclenchées par une source de courant. Ce processus électrochimique est souvent réalisé avec des bains d'électrolyse traditionnels. Le bain d'électrolyse est généralement l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique

approprié (sulfates, chlorures ou autres sels). Le substrat, sur lequel le dépôt doit avoir lieu, est la cathode d'une cellule électrolytique et l'électrolyte contient des ions et des cations. La polarisation des électrodes provoque la migration de ces ions vers l'anode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M selon la réaction [49].

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome de métal M se produisent simultanément.

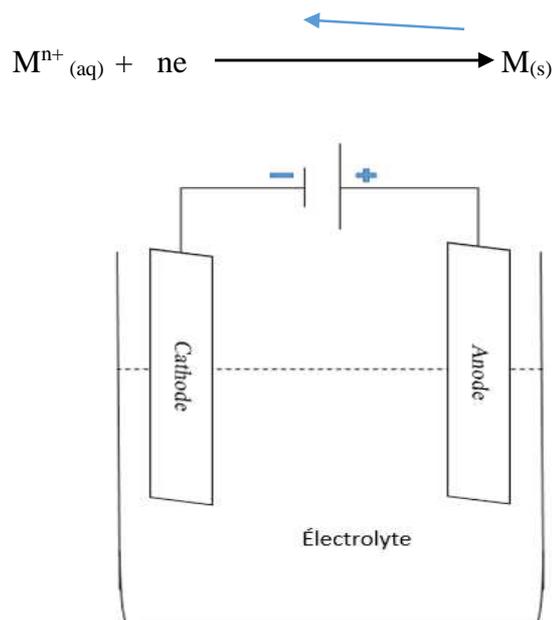


Figure I.16 : Schéma de montage de l'électrodéposition

I. 5. 3. Mécanisme d'électrodéposition

a. Transfert de masse

Le transfert de masse vers l'électrode joue un rôle crucial dans le processus de dépôt car les réactifs présents à l'interface métal/électrolyte sont continuellement consommés par les réactions de réduction des espèces métalliques. Ce transfert de masse se produit par migration, convection et diffusion[50].

- La diffusion qui est un déplacement d'espèces chargés ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
- La migration qui est un transport d'espèces chargées, créé par un gradient de potentiel électrique.
- La convection est un déplacement forcé du fluide[50].

b. Transfert de charge

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche[51]

c. électrocristallisation (formation de dépôt)

Les ions métalliques en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ils sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche de Helmholtz. En s'approchant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent où se dépolymérisent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ils se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formant des atomes). En conséquence, les atomes diffusent sur la surface pour trouver des sites stables [52].

I. 5. 4. Avantages et inconvénients de l'électrodéposition

Dans ce tableau, les avantages et les inconvénients de l'électrodéposition sont résumés **Tableau I.2** : Avantages et inconvénients de l'électrodéposition [62]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Rentable (économique). • Équipement simple et peu coûteux. • Possibilité de dépôt sur de grandes surfaces et de surfaces irrégulières. • Haute pureté des métaux déposés. • Contrôle précis du processus assuré par le réglage de plusieurs paramètres. • Épaisseur de revêtement étroitement définie. • Dépôt en continu. • Facile à automatiser. • Basse température de traitement. 	<ul style="list-style-type: none"> • Il nécessite un contact électrique tout au long du processus.

I. 5. 5. Facteurs qui effet à l'électrodéposition

Le processus de l'électrodéposition est influencé par plusieurs paramètres tels que :

- La concentration des ions métalliques dans l'électrolyte
- La température du bain
- Le pH de la solution

- Le potentiel de dépôt
- la densité de courant
- Les additifs (agents tampons, etc....)

I. 5. 6. Additifs des bains électrolytiques

Les additifs sont classés en deux types, selon leurs natures : organiques ou inorganiques, ils sont utilisés pour modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire[52].

I. 5.7. Mécanismes d'actions des additifs

✚ Blocage de la surface

L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge. En présence d'additif, la constante cinétique globale (k) n'est pas modifiée, cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactive réduites est lié directement fonction du taux de recouvrement (θ) de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé et de la température.

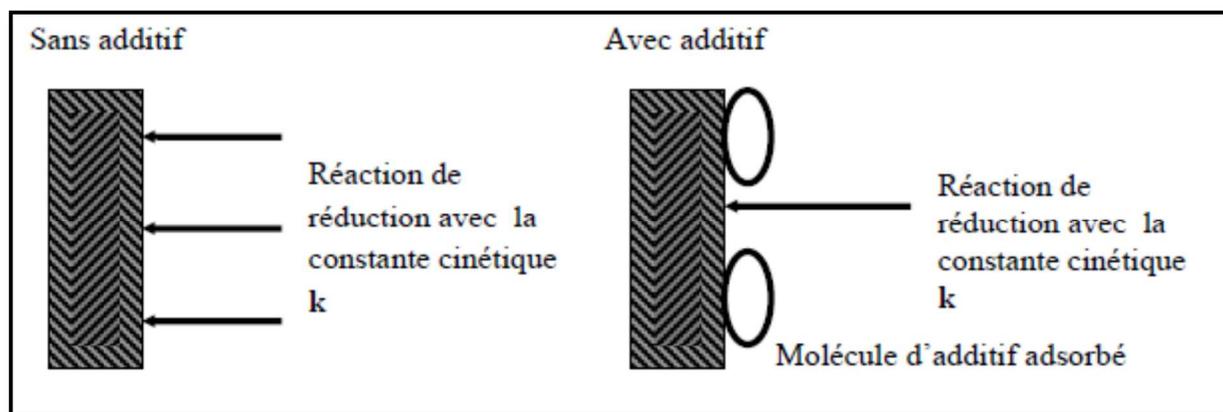


Figure I. 17 : Blocage de la surface par l'action d'un additif

✚ Adsorption réactive

L'additif s'adsorbe à la surface modifie la cinétique de réaction sur certains sites. Il est peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse) et/ou par modification de tension inter faciale [53]. Il y a deux principaux facteurs qui déterminent l'adsorption : le substrat et les facteurs d'adsorbat. Les facteurs de substrat incluent la densité électronique, l'emplacement de la bande d et les formes

des orbitales électroniques du substrat. Les facteurs d'adsorbat incluent l'électronégativité et la forme des orbitales d'adsorbat, il y a deux types d'adsorption :

Adsorption chimique et adsorption physique [54].

Complexation en solution

L'additif complexe l'espèce électroactive en solution. Dans ce cas c'est l'étape de décomplexations qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'atome. Dans la littérature, le citrate est l'agent complexant le plus utilisé lors de l'électrodéposition des alliages à base de cuivre. Cette déposition dépend de plusieurs paramètres comme la stabilité du complexe d'ion métallique/citrate, la concentration des ions citrate et le pH de la solution électrolytique.



Chapitre II :
Matériel et Méthodes

II. 1. Matériel

II. 1. 2. Matériel végétal

✚ Description botanique

"*Clinopodium nepeta*" est une plante vivace qui peut atteindre une hauteur de 20 à 60 cm. vert clair avec une odeur agréable, une tige très ramifiée et fine. Ses feuilles sont petites, scintillant, ovoïde, à pédoncule court, légèrement ou presque complètement dentelé et avec des glandes visibles. Ses fleurs violet clair ou blanches, petites en spirales nombreux, séparés, compacts et pédoncules. Sa coupe mesure environ 3 mm de long, étincelante, poils glanduleux et saillants sur le cou, dents très petites, presque identiques et chauves. La couronne dépasse de 7 à 8 mm du col du calice [55].



Figure II. 1 : Photo de "Clinopodium nepeta".

✚ Distribution géographique de la plante investiguée

La plante investiguée "*Clinopodium nepeta*", appartenant à la famille des Apiaceae, elle pousse dans le sud, l'ouest et le centre de l'Europe et dans l'est de l'Angleterre ainsi que dans le nord algérien. C'est une plante médicinale qui a une large utilisation. Cette famille est la plus vaste des angiospermes incluant 236 genres et plus de 7000 espèces, qui se caractérisent par une tige quadrangulaire dépourvue d'épine. Ses feuilles sont opposées, décussées, ou déposées en verticille le long de la tige. Ses fleurs sont couramment des tétramères ou des pentamères [55, 56].

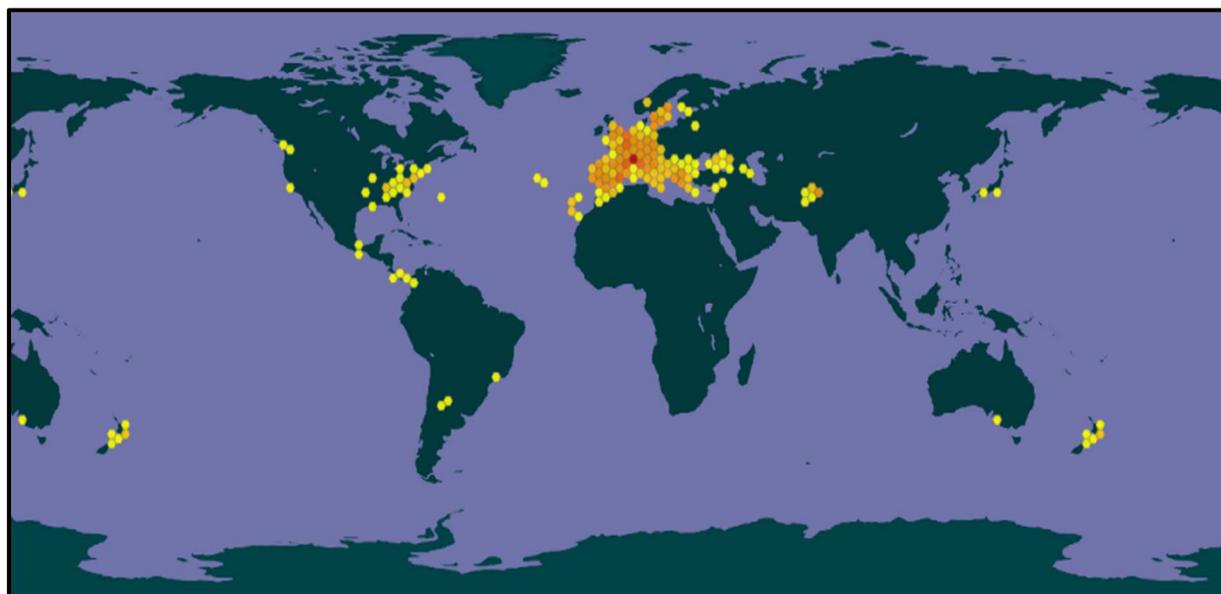


Figure II. 2 : Distribution géographique mondiale de Clinopodium nepeta Cette carte est basée sur les enregistrements d'occurrence disponibles via le réseau GBIF

✚ Collecte de la plante

La plante a été récoltée pendant sa période de floraison en Octobre 2018 de la région d'Annaba. L'identification de la plante a été réalisée par Pr. LAOUER Hocine, du département de biologie à l'université de Sétif. La plante a été séchée à l'ombre dans un endroit sec et aéré pendant deux mois. Après séchage, elle a été stockée jusqu'à utilisation.

✚ Travaux antérieurs

Des études antérieures sur la variabilité chimique de "*Clinopodium nepeta*", collectées dans différentes régions, ont permis aux chercheurs d'étudier ses caractéristiques cytologiques, de déterminer la composition chimique des huiles essentielles contenues dans cette plante ainsi que leur activité biologique. Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de ces études [57].

Tableau II. 1 : Résultats de ces études sur la plante[58]

Année	Auteur	Travail
2011	Esra martin	Une étude caryologiques
2018	Umberto Bernardo	Une nouvelle espèce de cécidomyie des cécidomyies d'Asphondylia Induire des galles de fleurs sur Clinopodium nepeta de l'Europe, de sa phénologie et des champignons associés.
2020	Haïfa Debbabi	Étude de la composition chimique et de l'activité antifongique et insecticide des huiles essentielles du Clinopodium nepeta Tunisienne

Extraction

Les extraits ont été obtenus par macération à froid de 700 g de la matière végétale dans 500 ml d'un mélange méthanol-eau (7:30) pendant 24 heures. Les filtrats résultants ont été évaporés sous pression réduite à 50°C. L'opération a été répétée trois fois pour atteindre un bon rendement. Le schéma 1 montre le protocole opératoire ainsi que les différents solvants utilisés pour obtenir les différents extraits souhaités. Le schéma ci-dessous présenté le protocole d'extraction pour chaque phase Figure II. 3.

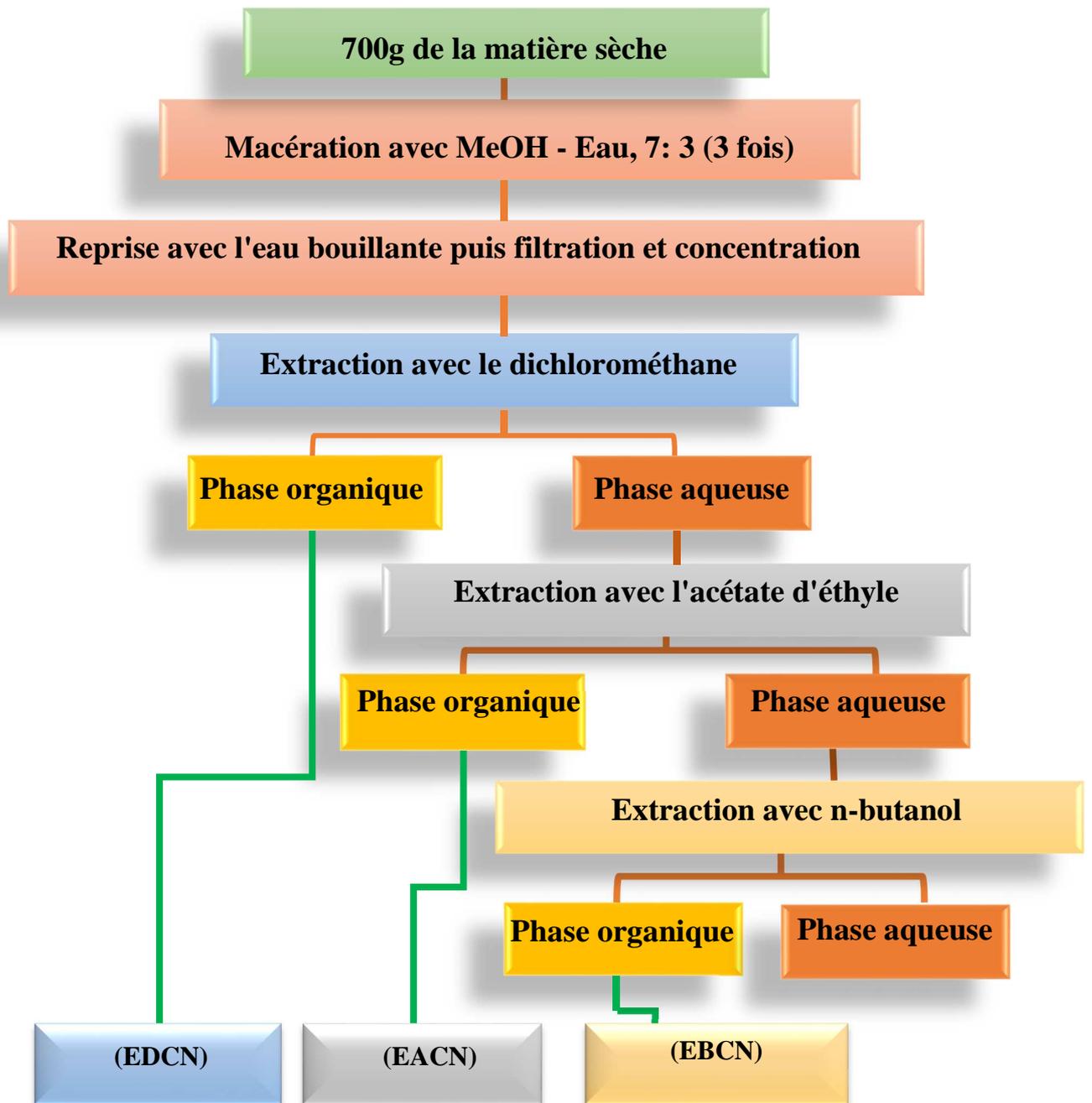


Figure II. 3 : protocole d'extraction pour la plante *Clinopodium nepeta*

II. 1. 3. Matériaux

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone de nuance *API 5L X60*, dont la composition standard est détaillée dans le tableau II. 2, qui est largement utilisé dans de nombreux domaines industriels tels que l'industrie pétrolière pour la fabrication de grands réservoirs de stockage des hydrocarbures [52].



Figure II 4 : Photo d'API 5L X60

Tableau II. 2 : Composition standard de l'acier *API 5 L X60*

Désignation	C	Mn	P	S	Fe
<i>API5L-X60</i>	0.26 %	1.35%	0.03%	0.03%	Le reste

Tableau II. 3 : Composition standard de l'acier doux *E24-2*

Désignation	C	Mn	P	S	Si	Al	N	Fe
<i>E24-2</i>	0.17%	0.6%	0.035%	0.035%	0.04%	0.02 0.05%	– 0.05%	Le reste

II. 2. Méthodes

L'effet des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EDCN** et **EACN**), comme des inhibiteurs naturels de corrosion a été étudié par les méthodes gravimétrique et électrochimique. Après avoir coupé l'acier en cube d'environ 1 cm³, ces derniers sont soumis à un polissage mécanique en utilisant le papier abrasif jusqu'à ce que la surface soit brillante et lisse, ensuite les échantillons sont dégraissés par l'acétone puis rincer à l'aide de l'eau distillée.

II . 2. 1. Méthode gravimétrique

La gravimétrie est une méthode simple, elle n'exige pas un appareillage important, nécessitant tout simplement une balance analytique sensible pour mesurer la perte de masse (Δm) qui dépend de la surface exposée (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive à température constante [52, 59].

La vitesse de corrosion qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps est déterminée par la relation suivante :

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

- V_{corr} : Vitesse de corrosion (mg cm⁻² h⁻¹).
- Δm : la perte de poids exprimé en mg
 $\Delta m = m_i - m_f$
 m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en mg.
 m_f : masse de l'échantillon après l'essai en mg.
- S : Surface de l'échantillon en (cm²).
- t : Temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

V_{corr}° : est la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

V_{corr}^{inh} : est la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

II. 2. 2. Technique électrochimique

a. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert (OCP)

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

l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation ou immunité. Cependant, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température.

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [4, 32]. Les courbes de la Figure II. 5 illustrent les différents cas du potentiel de corrosion

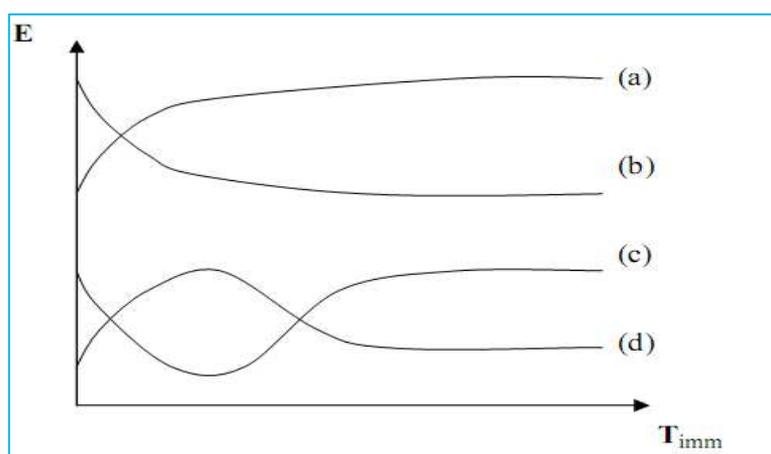


Figure II. 5 : Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion[4]

- (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.

b. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, ils ont permis d'estimer la vitesse de corrosion d'appréhender la formation du film protecteur, L'immersion d'un métal dans un milieu électrolytique quelconque fait se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une

double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Après un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion.

Cette technique permet de déterminer d'une manière précise les paramètres électrochimiques expérimentaux d'un métal au contact d'un électrolyte. La détermination de ces paramètres tel que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la vitesse de corrosion (V_{corr}) à mesurer l'intensité de courant (la densité de courant) ainsi que les pentes anodique et cathodique (β_a et β_c) a été effectué par l'application d'un potentiel variable entre l'électrode du travail et l'électrode de référence [3, 4]. Ces paramètres sont obtenus graphiquement par une présentation de logarithmique de la densité de courant en fonction du potentiel Figure II. 6.

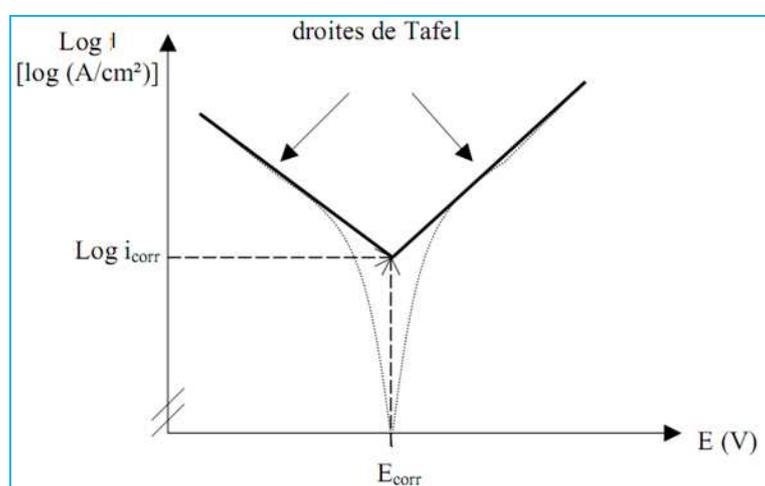


Figure II. 6 : Détermination des paramètres électrochimique par la méthode des droites de Tafel

Dans la courbe de polarisation, le courant global est la somme des courants anodiques (i_a) et cathodique (i_c) des réactions partielles. L'équation complète suivant le modèle de Butler-Volmer en absence de transfert de matière s'écrit :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a F}{RT} (E - E_{corr}) \right] - \exp \left[\frac{-\alpha_c F}{RT} (E - E_{corr}) \right] \right\} \quad (\text{II.3})$$

Avec α_a et α_c respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique.

i_{corr} : la densité de courant de corrosion.

E_{corr} : le potentiel de corrosion.

La contribution cathodique et anodique au courant globale est influencée par l'éloignement du potentiel de corrosion (E_{corr}) c'est-à-dire créer un sur-potentiel (ou surtension)

d'électrode $\eta = E - E_{corr} \neq 0$, le système oxydo-réducteur perd son équilibre (plus ou moins rapide), ce qui rétablissement progressivement

Si en appliqué de $E \neq E_{corr}$ la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode, alors en déterminé C_{Ox}^{el} et C_{Red}^{el} les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur à la surface de l'électrode (à l'endroit où a lieu la réaction électrochimique) [3, 60, 61].

Les réactions d'oxydations créer au niveau de l'anodique correspondant à la superposition des courants, mais Les réactions de réduction du proton d'hydrogène dans le milieu au niveau de la cathode

Les réactions partielles :

- ✓ La réaction anodique :



- ✓ La réaction cathodique :



D'un point de vue cinétique, Les types de courbes de polarisation sont suivis en fonction de la cinétique de la réaction :

- ✓ Cinétique d'activation ou transfert de charge : le transport de charges a l'interface métal / électrolyte cinétique d'activation pur.
- ✓ Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) : le transport de masse de l'espace électro active ou produit de réaction (cinétique de diffusion pure).
- ✓ Cinétique mixte (activation+ diffusion).

c. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La mesure d'impédance électrochimique (dite transitoire) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La puissance de cette technique réside dans son aptitude de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences, lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [61-63].

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer au potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude, il en résulte alors une réponse en courant sinusoïdal ΔI et l'impédance n'est que $\Delta E / \Delta I$. Les mesures d'impédance sont souvent

présentées dans le plan complexe de Nyquist [64]. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (Figure II .7).

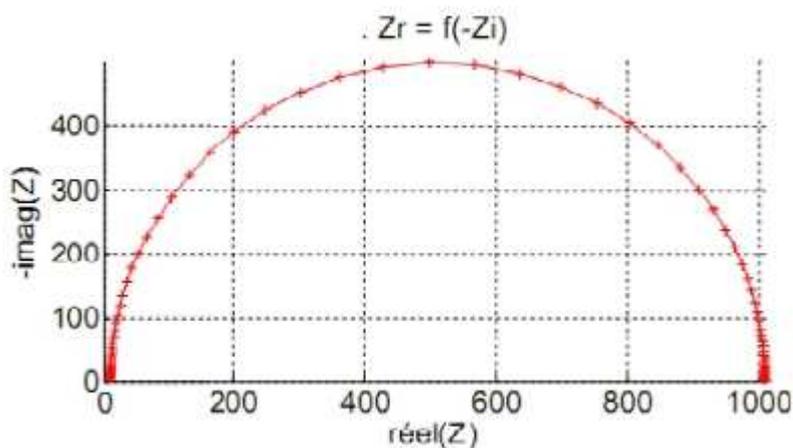


Figure II. 7 : Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'exploitation du diagramme Figure (II.8) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

La résistance de la solution (R_s).

La résistance de transfert de charges (R_{tc}).

La capacité de double couche (C_{ac}).

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

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par

une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [32].

II. 2. 3. Utilisation de schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Le circuit électrique équivalent le plus simple (Figure II. 8) est celui qui modélise une électrode qui est le siège d'une réaction faradique sans contrôle diffusionnel. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg (W) (Figure II. 8), ce circuit est connu sous le nom de Rand les Pour les électrodes recouvertes par une couche poreuse d'oxyde ou un film polymérique, le circuit électrique équivalent est en général représenté dans la (Figure II. 8) [65].

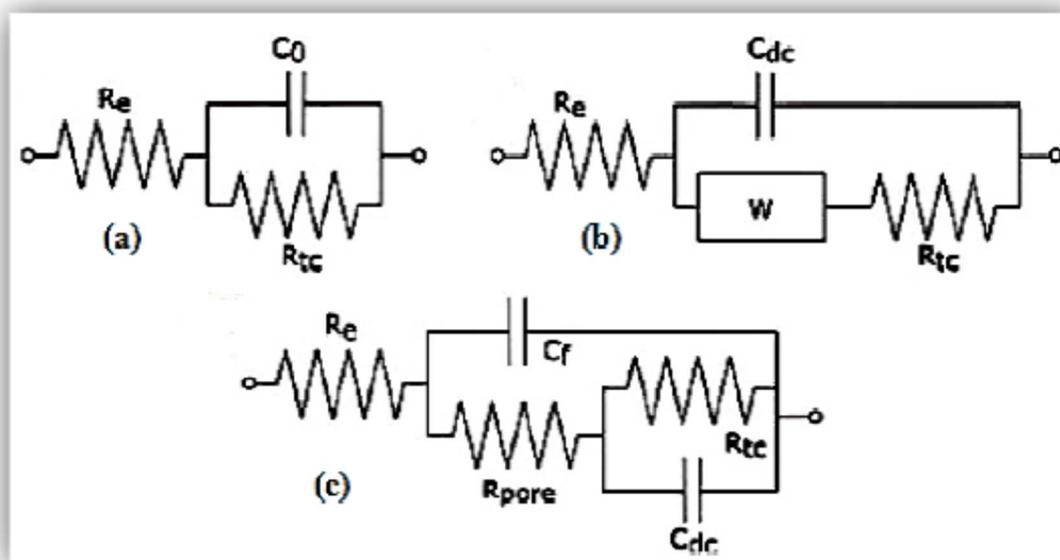


Figure II. 8 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés

II. 4. Essai électrochimiques

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes d'une capacité de 200 ml. Elle est munie d'une double-parois permettant la régulation de la température, conservation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostat. La cellule électrochimique est contenue d'un montage conventionnel à trois électrodes

- ✓ Une électrode de référence* au calomel saturée $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (Figure II.10) : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée
- ✓ Électrode de travail (matériaux sujet de l'étude) ;
- ✓ Électrode auxiliaire en platine (permet la fermeture du circuit électrique)

L'étude est réalisée avec un montage comprenant un potentiostat-galvanostat, dénommé *PGZ301*, type Radiomètre (Figure II. 9), associé au logiciel « *volta master 4* »

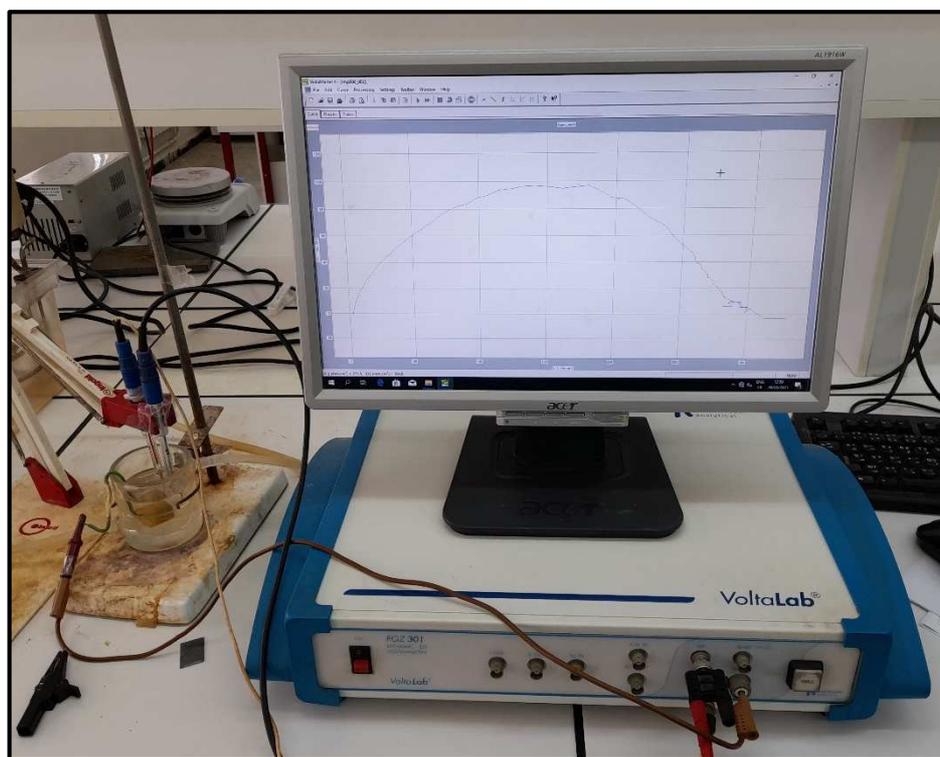


Figure II. 9 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques



Figure II. 10 : Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl



Figure II. 11 : Schéma d'une électrode de travail à l'acier API 5 L X60

✚ Milieu agressif

Deux milieux corrosifs ont été utilisés pour contrôler le phénomène de corrosion. Le premier une solution acide HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits. Mais le deuxième est un milieu marin.

✓ Préparation de 100 ml d'une solution de HCl (1N)

Pureté : 37%, $d = 1,18$, $M = 36.5$ g/mole.



$$N = 1 \text{ eq. g / L et } N = z C_n \text{ avec } z=1 \rightarrow C_n = 1 \text{ mol/l}$$

$$\text{Donc } n\text{HCl} = C V = 1 \times 100 \cdot 10^{-3}$$

$$n\text{HCl} = 0,1 \text{ mole}$$

$$n=m/M$$

$$m \text{ HCl pur} = n \cdot \text{HCl} = 0,1 \times 36,5 = 3,65 \text{ g}$$

37 % c-à-d : 37 g de HCl pur \rightarrow 100 g de la solution

$$3,65 \text{ g} \rightarrow m \text{ solution}$$

$$m \text{ soluté} = 3,65 \times 100 / 37 = 9,86 \text{ g}$$

$$d = \rho_{\text{soluté}} / \rho_{\text{eau}} \text{ avec } \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/mL} \rightarrow \rho_{\text{solution}} = m_{\text{solution}} / V_{\text{solution}}$$

$$V_{\text{soluté}} = m_{\text{solution}} / d = 9,86 / 1,18$$

$$V_{\text{soluté}} = 8,36 \text{ ml}$$

Introduire le volume de HCl prélevé à l'aide d'une pipette graduée ou jaugée dans la fiole jaugée (suivre le schéma).

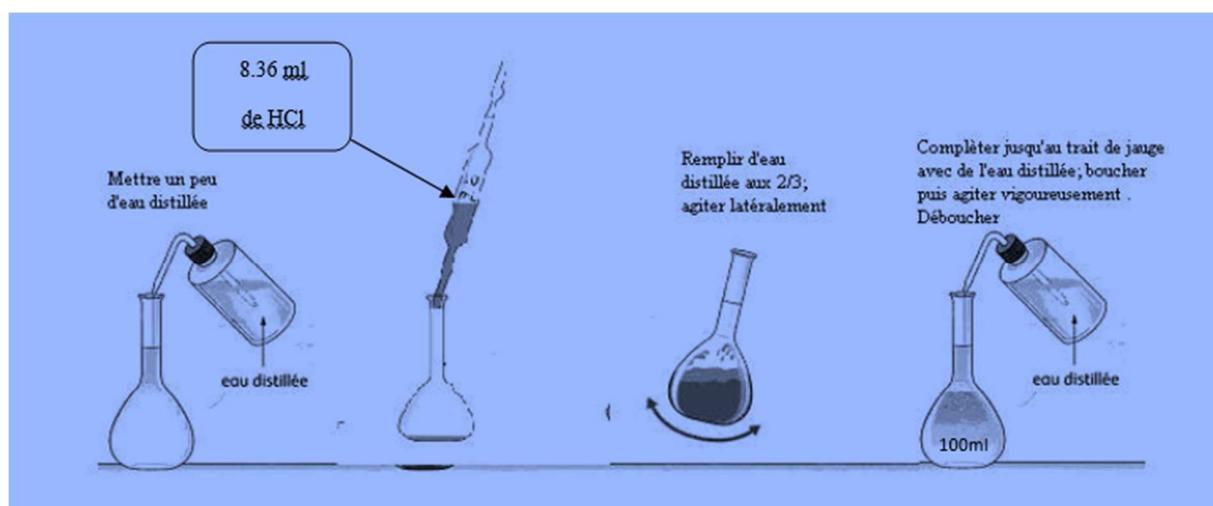


Figure II. 12 : Préparation de 100 ml d'une solution de HCl (1N)

Permettent de faire des mesures directes de :

- ✓ Potentiel de corrosion et de la densité du courant de corrosion peuvent être évalués par le tracé des courbes de polarisation (courbes de Tafel)
- ✓ Résistance : la corrosion et le mécanisme réactionnel mis en jeu qui peuvent être évalués par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II. 5. Essai Gravimétrique

Les essais utilisés pour la perte en poids sont réalisés dans la gamme de température (293 à 323) K, les échantillons d'acier *API 5L X60* sont à l'alentour de 5.98 cm^3 . Ces échantillons sont immergés dans une solution de HCl (1M), sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'extrait de plante comme inhibiteur de corrosion.

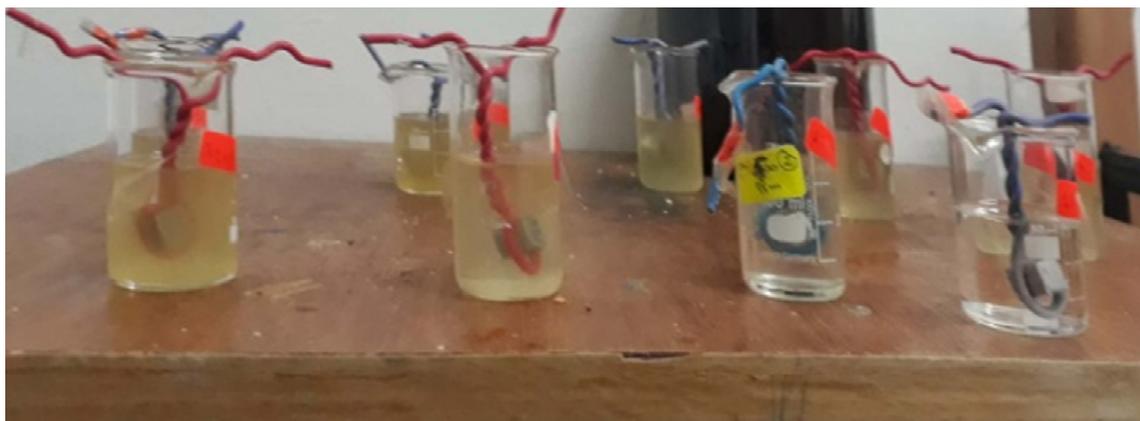


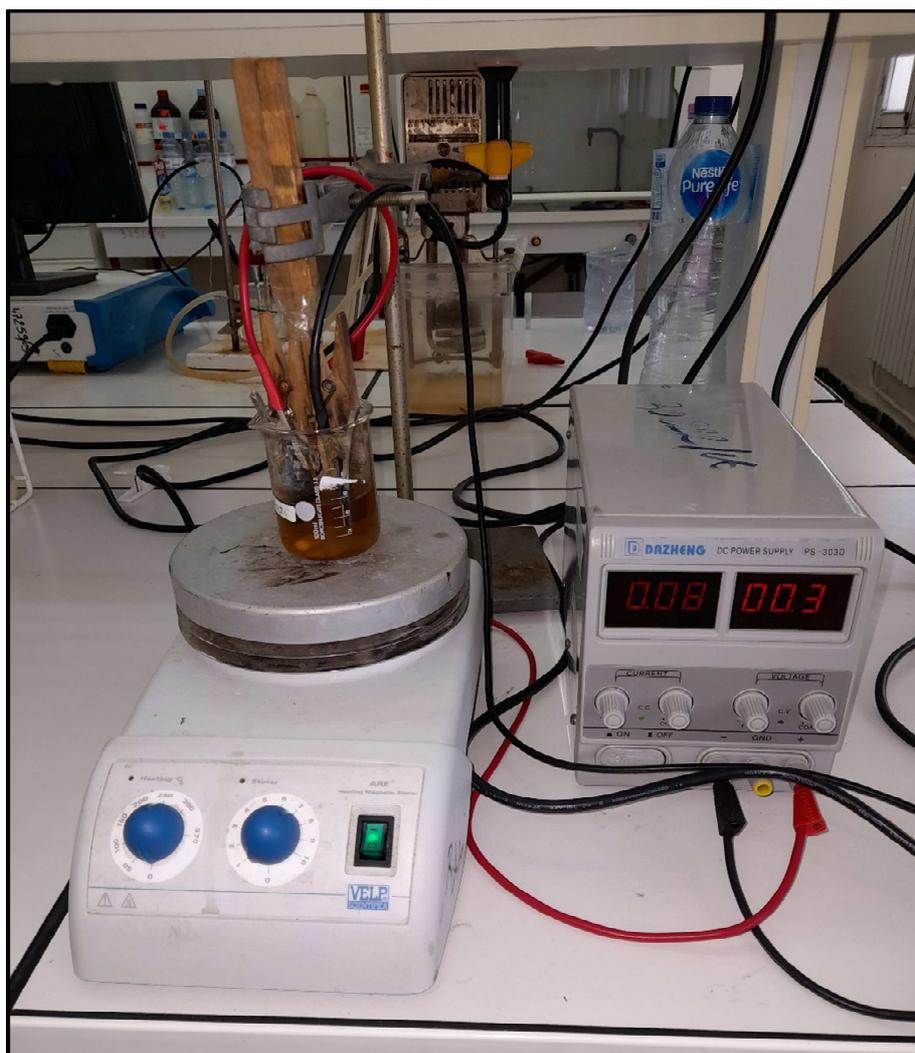
Figure II. 13 : Représentation de l'étude gravimétrie dans un milieu HCl en présence et absence des extraits de la plante à 293 k



*Figure II. 14 : Représentation de l'étude gravimétrie dans l'eau de mer en présence et absence d'EBCN de la plante *Clinopodium nepeta* à 293 k*

✚ Milieu d'électrodéposition

Le 1^{er} bain d'électrodéposition est solution de chlorure constitué d'un mélange de ZnCl_2 (65 g l^{-1}), KCl (200 g l^{-1}), H_3BO_3 (20 g l^{-1}) et différentes concentrations d'extrait (**EBCN**) comme additif (0.05 g l^{-1} à 0.4 g l^{-1}), cependant le 2^{ème} est constitué d'un mélange de NaCl (74.8 g l^{-1}), ZnCl_2 (65 g l^{-1}), H_3BO_3 (10 g l^{-1}) et les mêmes concentrations d'extrait de 1^{ère} solution.



*Figure II. 15 : Représentation de l'étude électrodéposition dans des bains KCl et NaCl en présence et absence d'**EBCN***

Pour l'étude des effets de revêtements sur la corrosion, on a effectué une étude gravimétrique sur les aciers *doux E24-2* revêtus. Cette fois ci la perte en poids a été déterminé après 30 jours d'immersion dans un milieu marin.

II. 6. Adhérence

Pour vérifier la qualité de la couche déposée sur les échantillons, une X a été creusée sur la surface et on a placé un ruban adhésif sur la marque puis on a tiré fermement. L'absence de zinc sur la bande indique une bonne adhérence du film[51, 52].

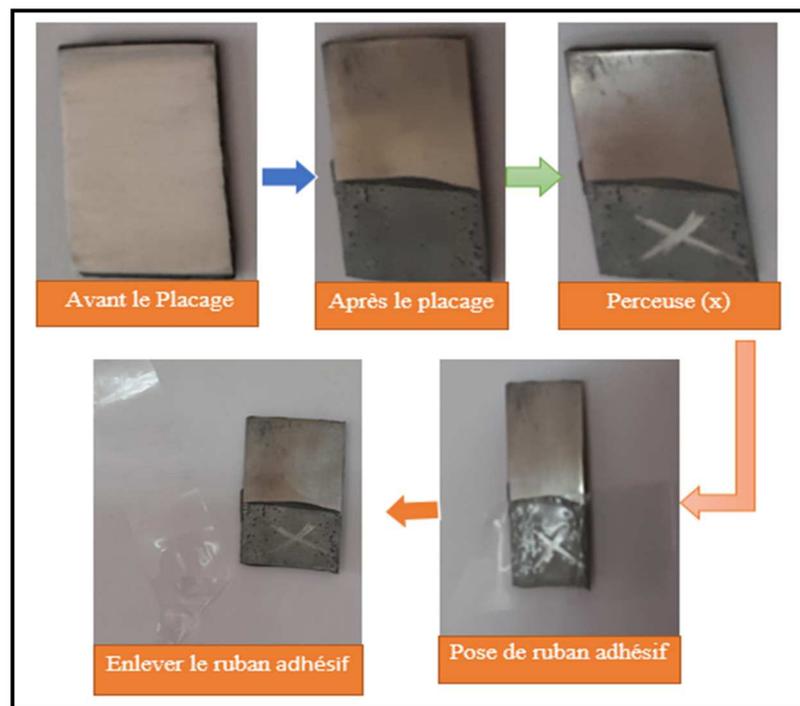


Figure II .16 : Représentation la méthode de l'adhérence

II. 7. Microscopes optiques

Les observations optiques de surface de métal ont été réalisées avec un microscope optique LEICA DMLP permettant des grandissements de 4 à 50 fois (Figure II.12). Un capteur numérique monté sur ce microscope permet de visualiser les différentes microstructures de nos pièces [52, 66].



Figure II. 17 : Microscope polarisations

II. 8. Brillance mètre

Pour une mesure non destructive, rapide et précise de la brillance l'appareil de Poly Gloss mètre a été conçu (Figure II. 18). La brillance est l'une des propriétés optiques d'une surface, on la voit lorsque la lumière arrive directement sur une surface puis réfléchi (Figure II.19). La brillance est mesurée en gloss unités (GU). Une mesure de brillance doit être effectuée au moins à trois endroits différents sur un objet à mesurer. L'écart maximum de mesure ne doit pas excéder 5 unités (GU) sinon il est nécessaire de reprendre deux mesures supplémentaires. Le résultat correspond à la moyenne des mesures exprimées en unités (GU).

Les angles de mesure sont : 20° Haut brillant / 60° Semi brillant ou satiné / 85° Mat. Cette mesure de brillance répond aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530. Si l'on mesure une surface (mate par ex.) on doit effectuer trois mesures sur la pièce[52].



Figure II. 18 : Photographie de Poly Gloss mètre.

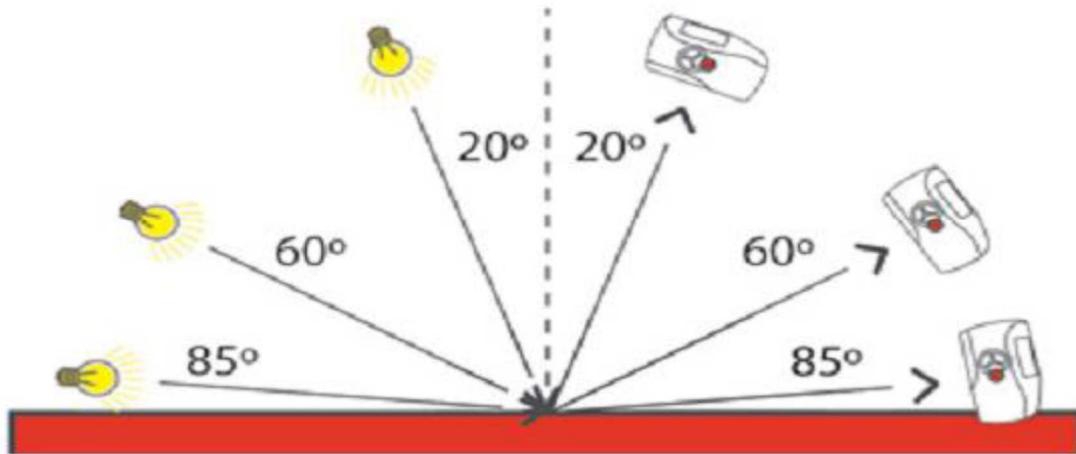


Figure II. 19 : Les différents angles de la réflexion de la lumière de Poly Gloss mètre[52].

La lecture de la brillance sur l'appareil se fait par l'angle et selon le tableau II. 4.

Tableau II. 4 : La lecture de la brillance

Sélection de la géométrie	Unité GU	Degré de brillance
Haut brillant 20°	70>	Surface très brillante à peu brillante
Semi brillant ou satiné 60°	10-70	Surface satinée à mate
Brillant très faible 85°	0-10	Surface mate à mat profond

Chapitre III :

Résultat et discussion

III. 1. Introduction

L'effet des trois extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EDCN** et **EACN**) comme des inhibiteurs de corrosion sur d'un acier d'*API 5L X60* dans un milieu 1M HCl a été étudiée par les méthodes gravimétrique et électrochimique.

III. 2. Inhibition de la corrosion

III. 2. 1. Composition chimique des extraits de la plante

Les extraits des plantes contiennent généralement des flavonoïdes, des coumarines, des phénols et des Isoflavonoïdes. Ce qui est caractérisé par les groupes fonctionnels (-NH₂, -OH, -SH₂) et de la conjugaison.

En ce qui concerne la plante étudiée (*Clinopodium nepeta*), aucune analyse quantitative et qualitative n'a été effectuée pour connaître sa composition chimique. Elle a été utilisée récemment pour étudier son efficacité dans le processus d'inhibition de la corrosion [67].

III. 2. 2. Etude gravimétrique

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier *API 5 L X60* dans un milieu 1 M HCl, afin de déterminer l'effet des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) étudiée comme des inhibiteurs contre la corrosion.

III. 2. 2. 1. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

Afin d'estimer le temps adéquat d'immersion de l'acier *API 5L X60* dans le milieu acide, on a effectué l'expérience suivante :

Sept échantillons ont été totalement immergés dans une solution HCl (1M) stagnante et aéré, pour différentes périodes d'immersion. Chaque 30 min, on prend un échantillon, ensuite la vitesse de corrosion pour chaque échantillon a été calculée par l'équation II. 1.

L'examen des résultats présenté dans le tableau III. 1 et l'observation de La Figure III. 1 Dévoilant l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier *API 5L X60* dans la solution HCl 1M, en fonction du temps d'immersion. On constate que la vitesse de corrosion devient maximale après une durée d'immersion de 120 min, qui atteint une valeur de l'ordre de 0.123 (mg cm⁻² min), d'où le temps d'immersion opté pour les essais gravimétriques est de l'ordre de deux heures.

Tableau III. 1 : Résultats de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L X60 dans la solution HCl 1M, en fonction du temps d'immersion

Temps (min)	30	60	90	120	150	180	240
$V_{\text{corr}}^{\circ} (\text{mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1})$	0.05	0.109	0.114	0.123	0.112	0.108	0.102

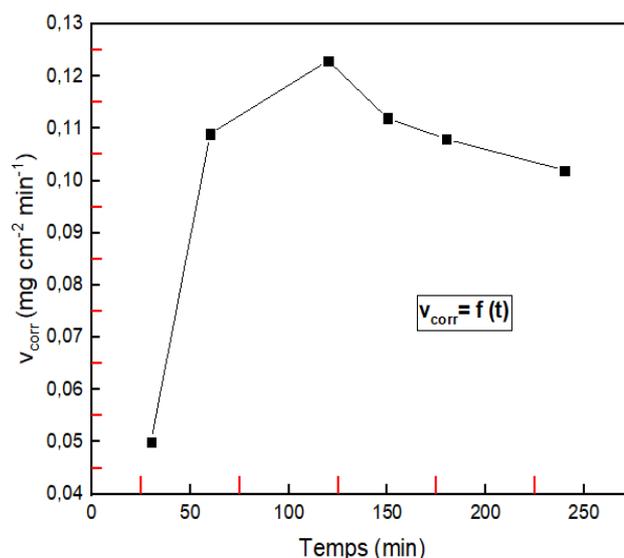


Figure III.1 : Représentation la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion

III. 2. 2. 2. Influence de la concentration et de la température sur la vitesse de corrosion

La méthode gravimétrique présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur.

Les échantillons sont totalement immergés dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) stagnante, aéré, sans et avec l'addition des différentes concentrations des extraits de la plante sujet d'étude comme inhibiteur de corrosion. L'efficacité inhibitrice est déterminée après deux heures d'immersion, dans une gamme de température allant de 293 à 323K.

Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries : 200, 400, 800...etc. Afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

Le tableau III. 2 regroupe les résultats obtenus en absence et en présence des différentes concentrations des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**), testés comme inhibiteur de corrosion. Ces résultats ont été calculés par les relations II. 2 :

Tableau III. 2 : Influence de la concentration des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) sur la vitesse de corrosion sur le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 –323) K

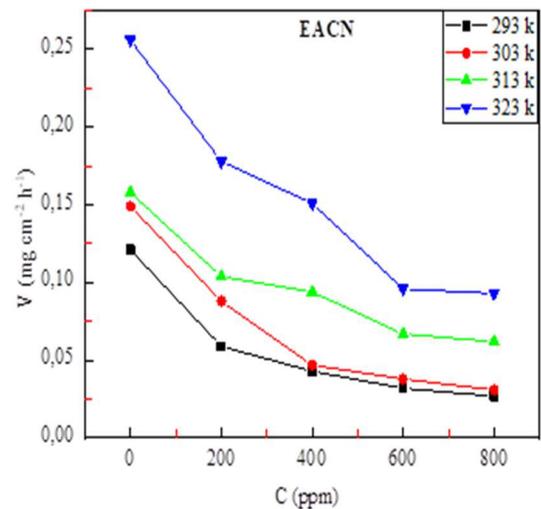
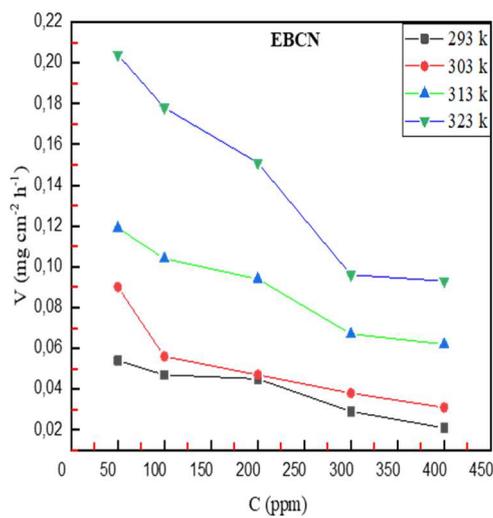
<i>EBCN</i>								
Température	293 K		303K		313 K		323 K	
C (ppm)	$V (mg\ cm^{-2}\ h^{-1})$	EI (%)						
Blanc	0.121 ± 0.02	Blanc	0.1310 ± 0.02	Blanc	0.186 ± 0.02	Blanc	0.265 ± 0.03	Blanc
50	0.0549 ± 0.03	54.59	0.0916 ± 0.02	43	0.119 ± 0.01	36	0.204 ± 0.03	23
100	0.0470 ± 0.03	60.91	0.0568 ± 0.01	50	0.104 ± 0.03	44	0.178 ± 0.02	32
200	0.045 ± 0.01	61.14	0.0470 ± 0.03	58	0.194 ± 0.02	50	0.151 ± 0.02	43
300	0.0291 ± 0.02	75.99	0.0387 ± 0.03	65	0.067 ± 0.03	63	0.096 ± 0.03	62
400	0.0207 ± 0.01	83	0.031 ± 0.02	73	0.068 ± 0.02	67	0.093 ± 0.02	64

<i>EACN</i>								
<i>Température</i>	<i>293 K</i>		<i>303K</i>		<i>313 K</i>		<i>323 K</i>	
<i>C (ppm)</i>	<i>V (mg cm⁻² h⁻¹)</i>	<i>EI (%)</i>						
<i>Blanc</i>	0.121± 0.01	Blanc	0.148 ± 0.01	Blanc	0.1579 ± 0.02	Blanc	0.2565 ± 0.03	Blanc
<i>200</i>	0.0585 ± 0.01	51.65	0.0877 ± 0.03	41	0.0975 ± 0.02	38.27	0.2048 ± 0.02	20.16
<i>400</i>	0.0429 ± 0.03	64	0.0644 ± 0.02	56.76	0.0858 ± 0.03	45.64	0.1825 ± 0.02	28.85
<i>600</i>	0.0317 ± 0.01	73.7	0.0529 ± 0.02	64.43	0.0741 ± 0.03	53.04	0.1589 ± 0.01	38.03
<i>800</i>	0.0269 ± 0.02	77.77	0.0448 ± 0.03	69.90	0.0538 ± 0.03	65.94	0.1255 ± 0.01	51.05

<i>EDCN</i>								
<i>Température</i>	<i>293 K</i>		<i>303K</i>		<i>313 K</i>		<i>323 K</i>	
<i>C (ppm)</i>	<i>V (mg cm⁻² h⁻¹)</i>	<i>EI (%)</i>						
<i>Blanc</i>	0.121 ± 0.02	Blanc	0.1310 ± 0.02	Blanc	0.186 ± 0.02	Blanc	0.265 ± 0.03	Blanc
<i>100</i>	0.0702 ± 0.029	37.14	0.0902 ± 0.018	30.73	0.1124 ± 0.03	24.51	0.1979 ± 0.03	18.24
<i>200</i>	0.0634 ± 0.022	43.25	0.0724 ± 0.025	44.41	0.1086 ± 0.03	27.03	0.1891 ± 0.039	21.85
<i>300</i>	0.0576 ± 0.017	48.35	0.0838 ± 0.029	35.65	0.0968 ± 0.02	35	0.1730 ± 0.02	28.53
<i>400</i>	0.0424 ± 0.03	53.05	0.0666 ± 0.01	48.87	0.0874 ± 0.03	41.32	0.1578 ± 0.01	34.01
<i>500</i>	0.0398 ± 0.0191	64.31	0.0558 ± 0.03	57.17	0.0736 ± 0.03	50.56	0.1435 ± 0.032	40.70
<i>600</i>	0.0333 ± 0.0198	70.17	0.0456 ± 0.02	64.97	0.0605 ± 0.02	59.36	0.1208 ± 0.018	50.08

L'analyse des résultats présentés dans le tableau III. 2 montre clairement que les extraits de la plante étudiée (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) possèdent de bonnes propriétés inhibitrices.

- ✓ La vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) et par conséquent le taux de recouvrement augmente et atteint un maximum de 83% à 400 ppm pour **EBCN**, 77% à 800ppm pour **EACN** et 66 % pour **EDCN** à 600 ppm.
- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion est probablement due à l'adsorption des composés phytochimiques de cet extrait sur la surface métallique et bloquent les sites actifs contre la corrosion [68-70]. Dans la gamme de température étudiée, ce facteur est susceptible de modifier le comportement de l'acier dans le milieu acide. Elle modifie donc l'interaction métal-inhibiteur. L'examen de Figure III. 2 montre que l'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et diminution le taux de recouvrement de la surface métallique [70-73].



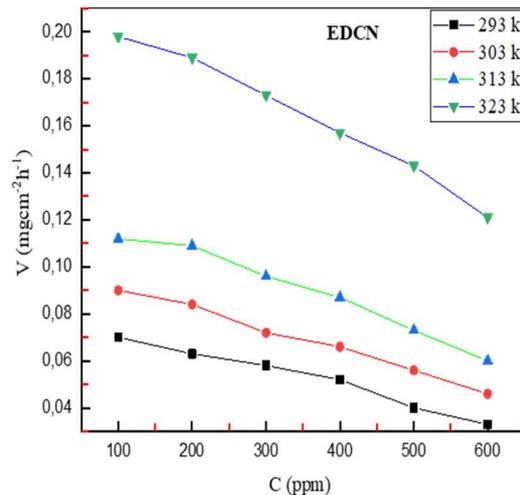


Figure III. 2 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits (*EBCN*, *EACN* et *EDCN*) dans la solution à 1M HCl à différentes températures

III. 2. 2. 3. Modèles d'isothermes

L'inhibition de la corrosion par les extraits de la plante pour *Clinopodium nepeta* (*EBCN*, *EACN* et *EDCN*) est développée par leur adsorption sur la surface des métaux. Le processus d'adsorption dépend de : la nature de surface du métal, les caractéristiques électroniques des molécules formant l'adsorption, la température et du potentiel électrochimique à l'interface métal-solution. L'adsorption exige l'existence des interactions attractive entre le substrat et l'inhibiteur. Selon la nature de cette interaction, l'adsorption peut avoir un caractère chimique ou physique [71, 74].

Afin de déterminés les grandeurs thermodynamiques et la connaissance du type d'isotherme caractérisant l'adsorption de cet extrait à la surface de l'acier *API 5L-X60*. Différents modèles d'isothermes sont utilisés à savoir **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich**. Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes [74, 75]:

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

Temkin : $\theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C$

Langmuir : $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c$

C : Concentration de l'extrait dans la solution en ppm.

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

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

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

$$\theta = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \quad (\text{III. 1})$$

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

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

Après le tracé des différentes isothermes : **Temkin**, **Langmuir** et **Freundlich** les Figures (III. 3, III. 4 et III. 5).

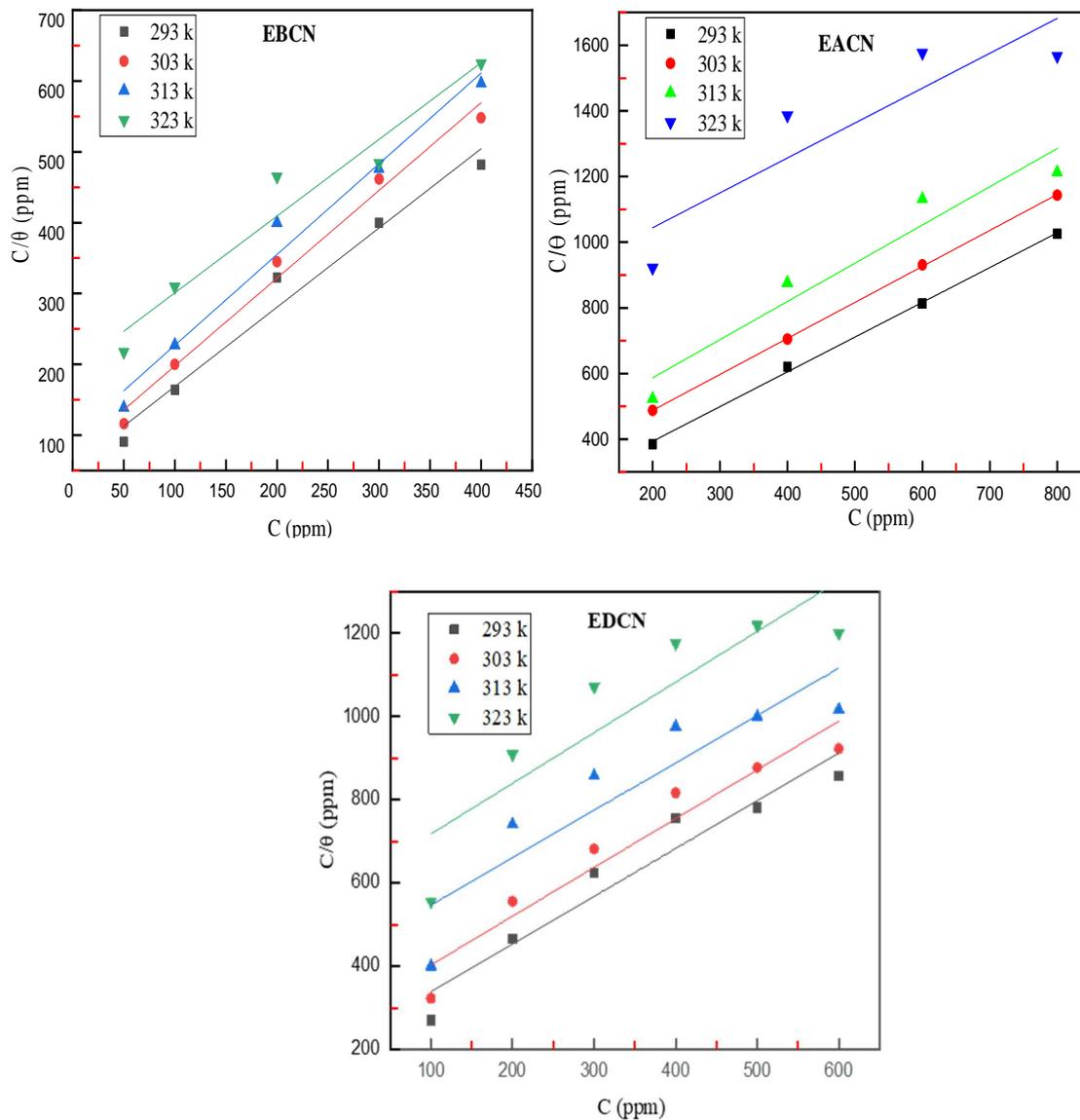


Figure III. 3 : Isotherme d'adsorption de **Langmuir** pour des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) sur la surface de l'acier API 5L X60 dans la solution à 1M HCl à différentes températures

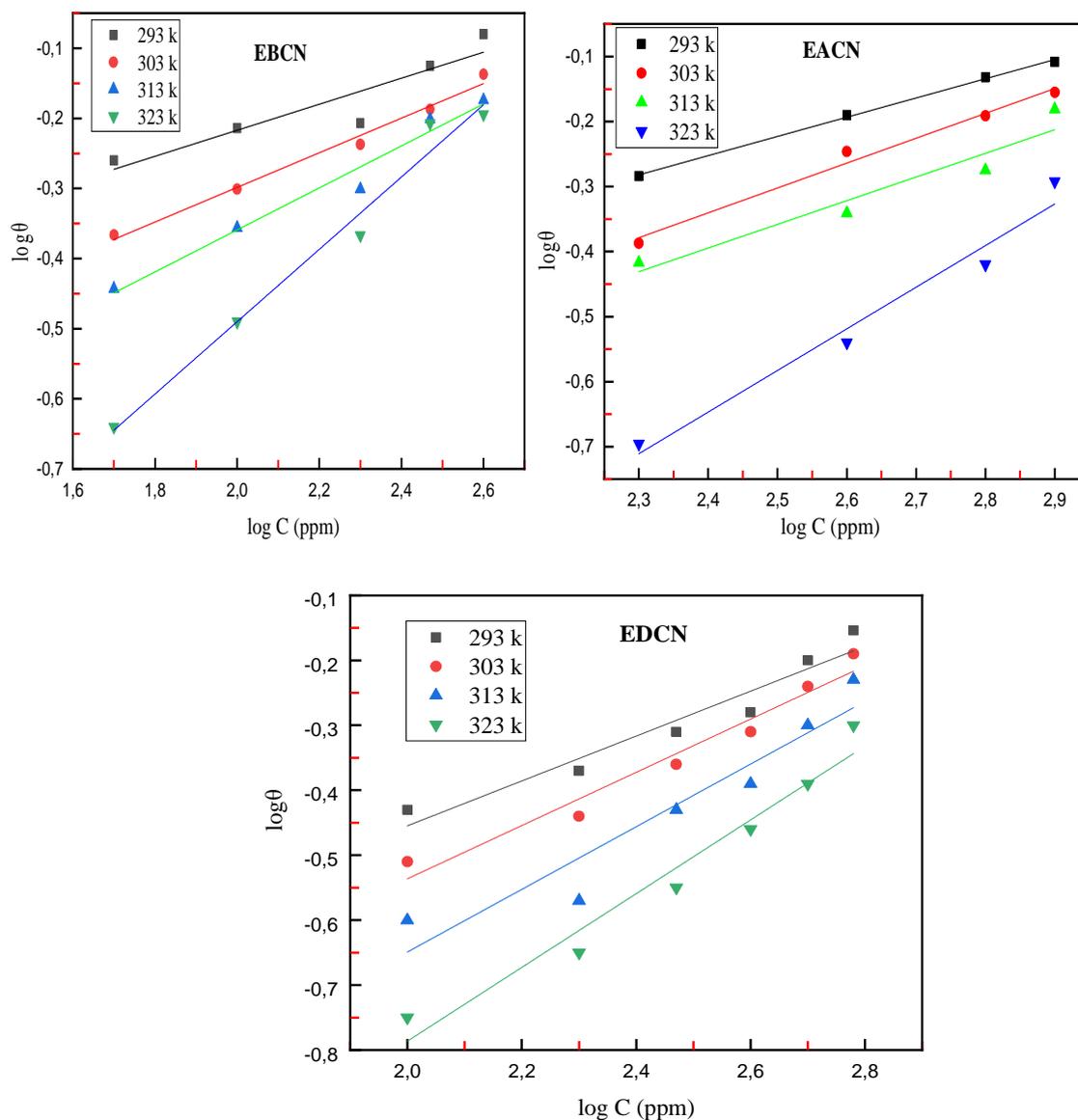


Figure III. 4 : Isotherme d'adsorption de **Freundlich** pour des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) sur la surface de l'acier API 5L X60 dans la solution à 1M HCl à différentes températures

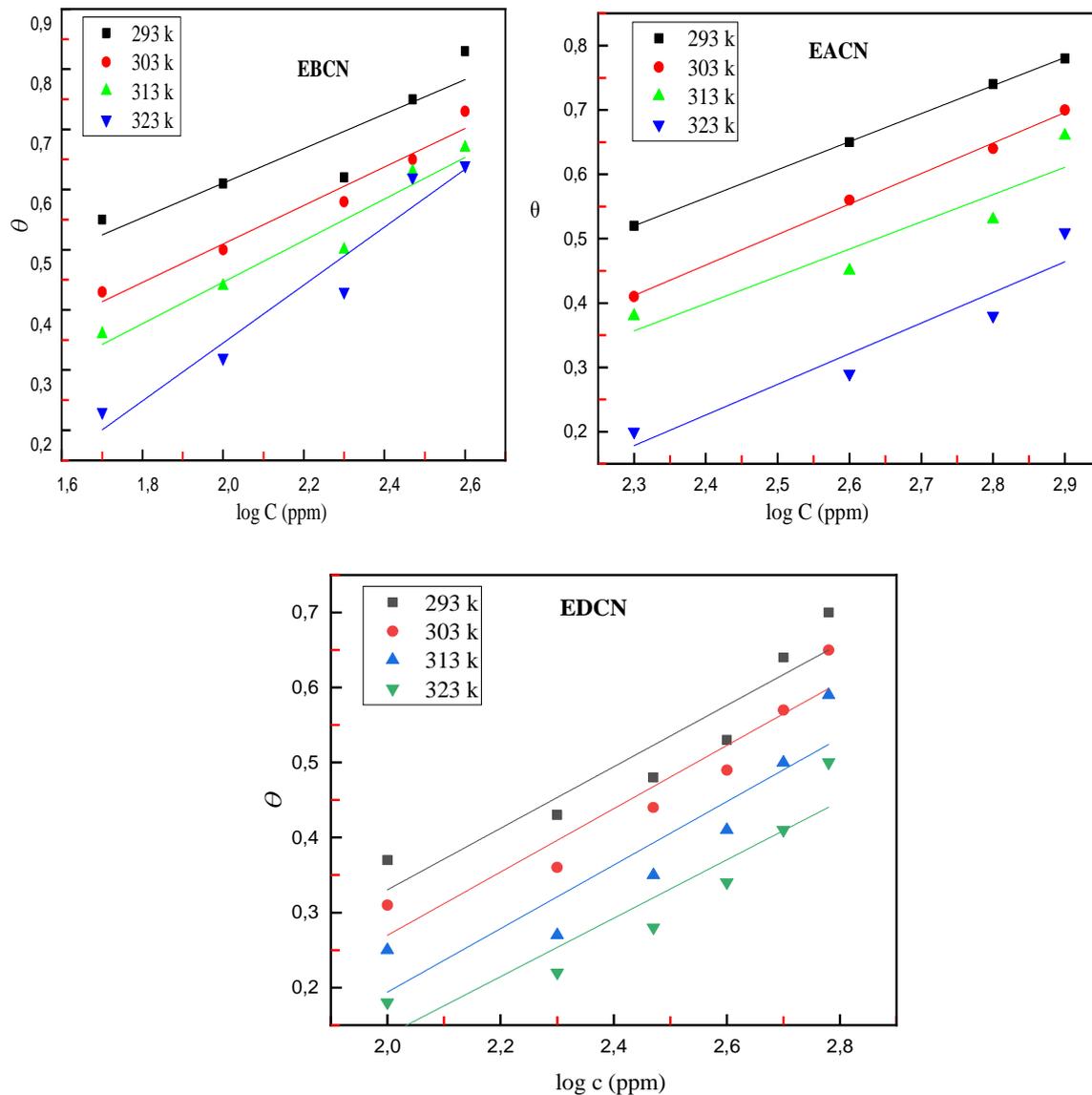


Figure III. 5 : Isotherme d'adsorption de **Temkin** pour des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) sur la surface de l'acier API 5L X60 dans la solution à 1M HCl à différentes températures

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 (les tableaux III. 3, III. 4 et III. 5). Néanmoins, pour l'extrait **EBCN** le coefficient de régression R^2 obtenue du tracé de l'isotherme de Langmuir est le plus proche à l'unité par rapport aux autres model, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'extrait **EBCN** sur la surface de l'acier obéit au modèle de **Langmuir** dans le domaine des concentrations et des températures

étudiées. Par contre les deux autres extraits (**EACN** et **EDCN**) suivent le model de **Freundlich**[76].

Tableau III. 3 : Coefficient de régression de l'isotherme de **Langmuir** des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

<i>Extrait</i>	<i>Modèle d'isotherme</i>	<i>Coefficient de régression (R²)</i>			
		<i>293K</i>	<i>303K</i>	<i>313K</i>	<i>323K</i>
<i>EBCN</i>		0,9643	0,9828	0,9724	0,9305
<i>EACN</i>	Langmuir	0,99789	0,99977	0,90231	0,70056
<i>EDCN</i>		0,91621	0,91344	0,76568	0,73937

Tableau III. 4 : Coefficient de régression de l'isotherme de **Freundlich** pour des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

<i>Extrait</i>	<i>Modèle d'isotherme</i>	<i>Coefficient de régression (R²)</i>			
		<i>293K</i>	<i>303K</i>	<i>313K</i>	<i>323K</i>
<i>EBCN</i>		0,81593	0,98351	0,96248	0,97361
<i>EACN</i>	Freundlich	0,99746	0,97898	0,88844	0,954
<i>EDCN</i>		0,91798	0,95098	0,88651	0,9507

Tableau III. 5 : Coefficient de régression de l'isotherme de **Temkin** pour des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de régression (R^2)			
		293K	303K	313K	323K
EBCN	Temkin	0,77689	0,95444	0,92918	0,92414
EACN		0,99973	0,99584	0,80666	0,86054
EDCN		0,85565	0,8856	0,80884	0,84314

Après la trace des courbes de différentes isothermes des Langmuir et Freundlich, nous pouvons calculer la constante d'adsorption, ce résultat est présenté dans le tableau III. 6

Tableau III. 6 : Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures

Paramètres de la corrélation linéaire						
T (K)	EBCN		EACN		EDCN	
	R^2	K_{ads} ($l\ mg^{-1}$)	R^2	K_{ads} ($l\ mg^{-1}$)	R^2	K_{ads} ($l\ mg^{-1}$)
293	0.9643	0,017	0.99746	0.109	0,91798	0,0074
303	0.9828	0,0135	0.97898	0.055	0,95098	0,044
313	0.9724	0,01	0.88844	0.053	0,88651	0,0243
323	0.9305	0,005	0.954	0.006	0,9507	0,012

III. 2. 2. 4. Paramètres thermodynamiques

Les tableaux (III. 7, III. 8 et III. 9) présentent les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) sur la surface de l'acier *API 5L X60* à différentes températures, où la constante d'adsorption (K_{ads})

tirée directement à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) calculée d'après l'équation (III.8) sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption[76-78].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \quad \text{(III. 2)}$$

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⁻¹ =10⁶

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être exprimée par la relation de Van't Hoff [8] :

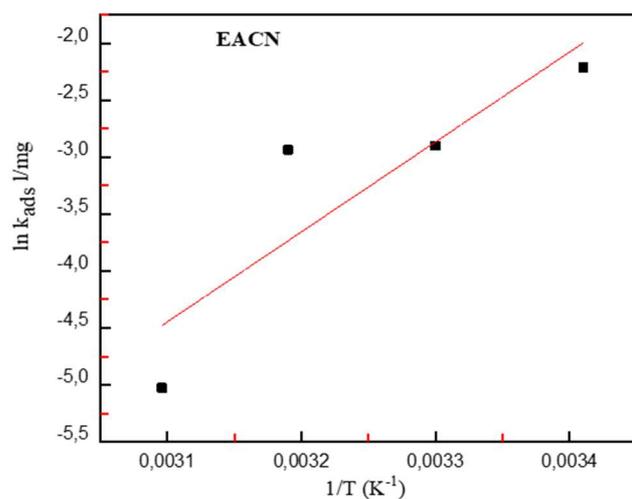
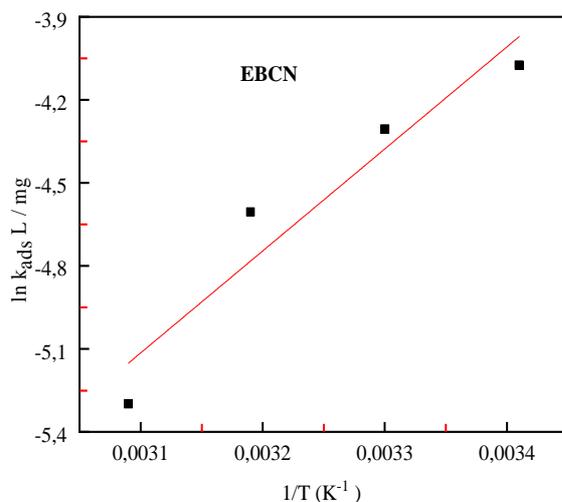
$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \quad \text{(III. 3)}$$

On utilise intégration pour écrire l'équation de ΔH°_{ads} , qui est donnée par la relation suivante :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + c \quad \text{(III. 4)}$$

C : est constante d'intégration.

La valeur de ΔH°_{ads} est déterminée à partir du tracé de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) qui est une droite de pente ($\frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$), d'où en peut tirer la valeur de ΔH°_{ads} .



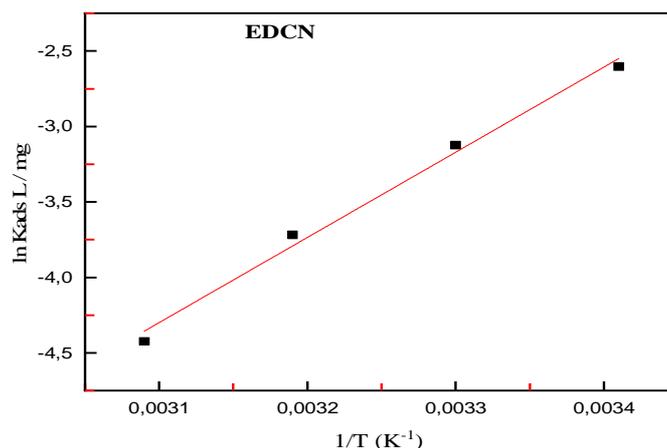


Figure III. 6 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse de la température pour les extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

Les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° sont calculées selon la relation de Gibbs :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{III. 5})$$

$$\text{Donc} \quad \Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T} \quad (\text{III. 6})$$

Les tableaux (III. 7, III. 8 et III. 9) regroupent les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption d'inhibiteur pour des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) sur la surface de l'acier *API 5 L X60*.

Tableau III. 7 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption pour **EBCN** sur la surface de l'acier *API 5L X60* dans la solution de 1M HCl

T (k)	ΔG_{ads}° (kj/mol)	ΔH_{ads}° (kj/mol)	$(\Delta S_{ads}^{\circ} \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1})$
293	-23,81	-30,65	-23,4
303	-23,96		-22,1
313	-24		-21,2
323	-22,97		-23,8

Tableau III. 8 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption pour **EACN** sur la surface de l'acier *API 5L X60* dans la solution de 1M HCl

$T (k)$	$\Delta G_{ads}^0 (kj/mol)$	$\Delta H_{ads}^{\circ} (kj/mol)$	$(\Delta S_{ads}^{\circ} Jmol^{-1}K^{-1})$
293	-28.255	-65.645	-127.609
303	-27.50		-125.902
313	-28.307		-90.230
323	-23.60		-42.04

Tableau III. 9 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption pour **EDCN** sur la surface de l'acier *API 5L X60* dans la solution de 1M HCl

$T (k)$	$\Delta G_{ads}^0 (kj/mol)$	$\Delta H_{ads}^{\circ} (kj/mol)$	$(\Delta S_{ads}^{\circ} Jmol^{-1}K^{-1})$
293	-27.22	-46.75	-66.64
303	-26.94		-65.38
313	-26.27		-65.43
323	-25.22		-66.65

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

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption [79, 80]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de (- 20 kJ.mol⁻¹ou moins négatives), sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), Or que celles proches de (- 40 kJ mol⁻¹ ou plus négatives), impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [81]. Dans notre étude, les valeurs de ΔG_{ads}° calculées, varient entre - 23 et -

28) KJ mol^{-1} pour les trois extraits, ce qui suggère que leurs adsorption sur la surface de l'acier est de type physique [82, 83].

Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} > 0$) est attribué à la chimisorption, par contre le processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [84, 85]. Les valeurs d'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ déduite l'équation de **Van't Hoff** varient de l'ordre de ($-30,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-65,64 \text{ kJ mol}^{-1}$) montrant le caractère exothermique de l'adsorption, ce qui augmente la validité du résultat précédent, ce qui signifie que l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} diminue avec l'augmentation de la température prouvant que les trois extraits sont physisorbés sur la surface métallique [85, 86].

Les valeurs négatives de l'entropie $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ montrent que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. C'est-à-dire qu'avant l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier, le degré de désordre des molécules de l'extrait est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface de l'acier, une diminution de désordre aura lieu [87].

III. 2. 2. 5. Paramètres d'activation du processus de corrosion

pour calculer paramètres d'activation du processus de corrosion, l'équation d'**Arrhenius** a été utilisée [88, 89] :

$$\ln V_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln C \quad (\text{III. 7})$$

V_{corr} : La vitesse de corrosion.

E_a : représente l'énergie d'activation apparente.

C : le facteur exponentiel d'Arrhenius.

R : la constante des gaz parfait.

T : température absolue.

Le tracé des courbes de la variation de logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln V_{\text{corr}}$) en fonction de l'inverse de température ($1/T$), est caractérisé par des droites qui nous permettent de calculer l'énergie d'activation après des tracés en coordonnées d'Arrhenius Figure III. 7

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

N_A : Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$ atomes mol^{-1} .

h : Constante de Plank = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J K^{-1} .

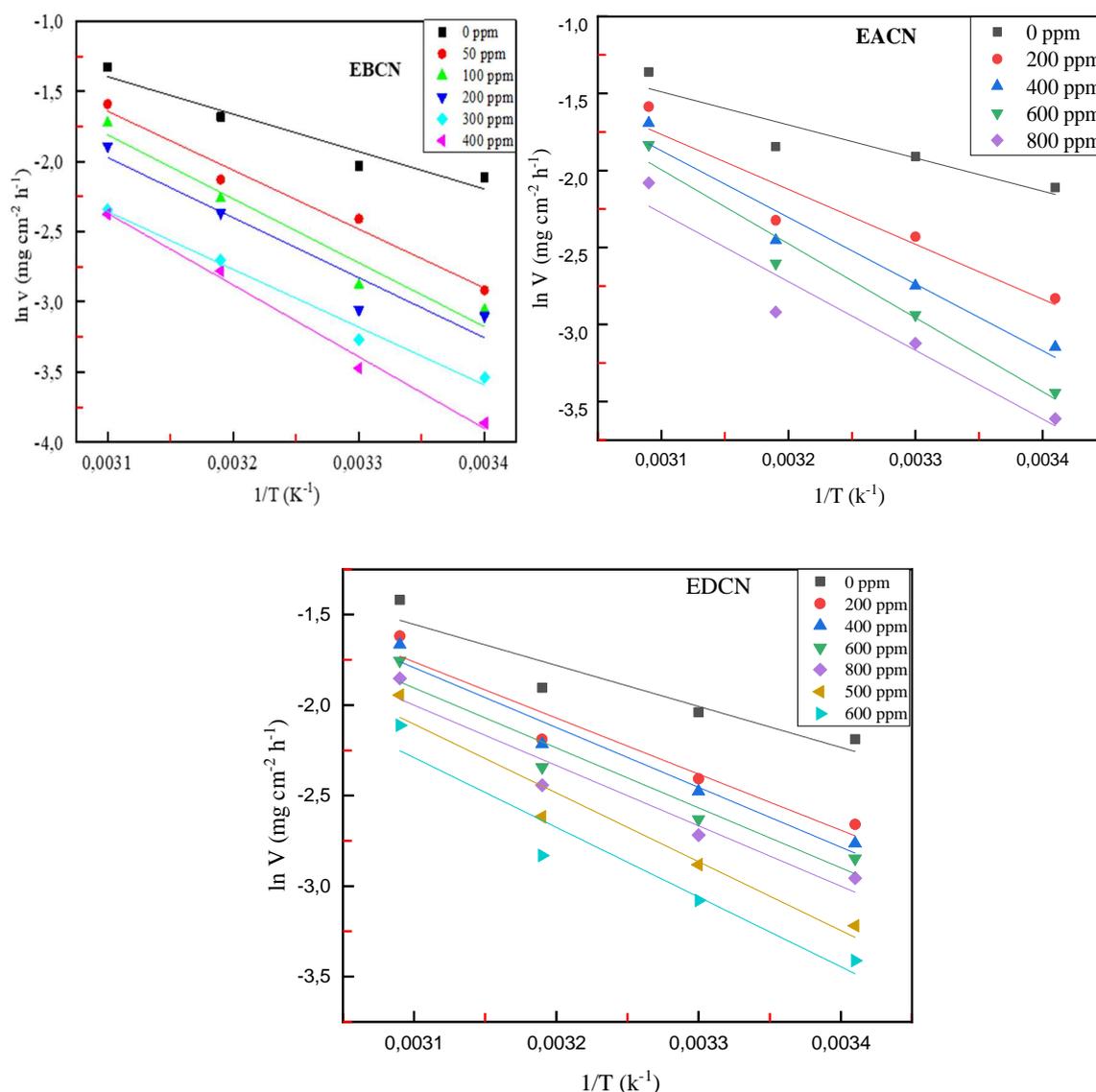


Figure III. 7 : Variation de logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln V_{corr}$) en fonction de l'inverse de température ($1/T$) en absence et en présence des extraits (EBCN, EACN et EDCN)

Les tracer des courbes de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) en absence et présence de différentes concentration des extraits sujet d'étude Figure-III.8, sont des lignes droites de pente $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et d'ordonné à l'origine de $(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R})$ pour les quelles les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° peuvent être calculées et répertoriées dans les tableaux (III. 10, III. 11 et III. 12) [89-92].

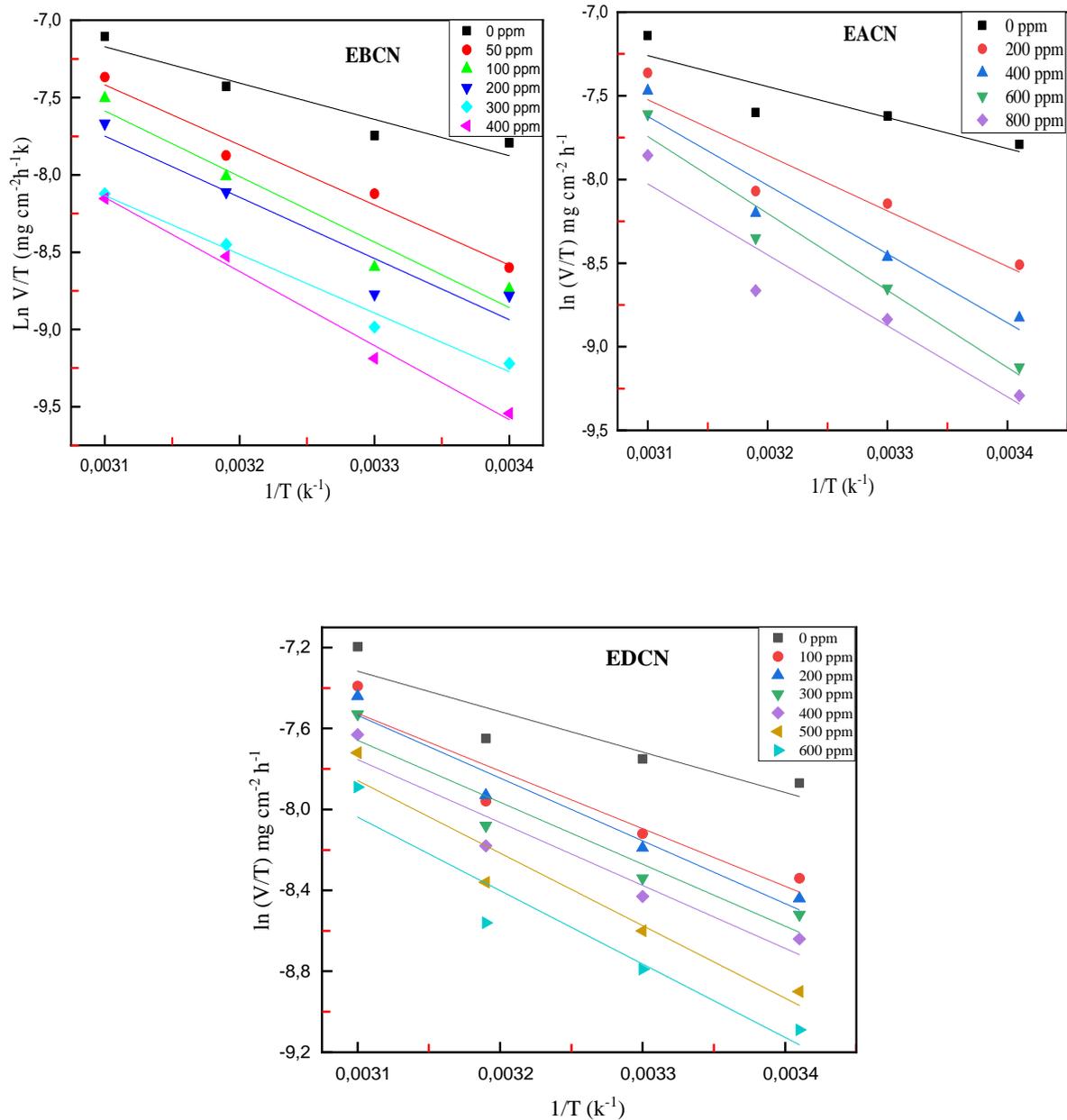


Figure III. 8 : Variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), en absence et en présence des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

Les tableaux (III. 10, III. 11 et III. 12) ci-dessous représentent Les valeurs obtenues des énergies d'activation et l'entropie d'activation dans milieu acide

Tableau III. 10 : Paramètres d'activation pour l'acier API 5L-X60 en présence et absence d'EBCN dans 1M HCl

C (ppm)	E_a (kJmol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.mol ⁻¹)
0	22.17	19.51	-196.67
50	34.93	32.27	-159.17
100	37.89	35.24	-151.38
200	35.60	32.91	-159.38
300	34.26	31.58	-167.27
400	42.53	39.84	-141.76

Tableau III. 11 : Paramètres d'activation pour l'acier API 5L-X60 en présence et absence d'EACN dans 1M HCl

C (ppm)	E_a (kJmol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.mol ⁻¹)
0	17.86	15.40	-184.92
200	29.647	27.634	-174.423
400	35.978	34.202	-154.890
600	39.931	38.283	-143.235
800	37.083	35.3	-154.840

Tableau III. 12 : Paramètres d'activation pour l'acier *API 5L-X60* en présence et absence d'EDCN dans 1M HCl

C (ppm)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.mol ⁻¹)
0	18.85	16.66	-188.20
100	25.78	23.67	-186.73
200	27.49	25.87	-180.25
300	27.55	25.44	-182.32
400	27.72	25.86	-181.82
500	31.58	29.89	-170.42
600	32.01	30.19	-170.78

D'après les résultats regroupés dans les tableaux :

- On remarque une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration d'extrait qu'en leur absence. Ce qui indique une action de l'extrait comme inhibiteur par l'augmentation de la barrière énergétique du processus de corrosion, soulignant ainsi d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [92, 93].
- Le changement des énergies d'activation obtenues E_a en présence ou en absence des extraits peut être attribué à l'effet de blocage géométrique d'espèces inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier *API 5L-X60* [93].
- Le taux de recouvrement est faible à températures élevées, ce qui suggère vitesse de destruction du film adsorbé physiquement plus élevé que sa vitesse de formation [74, 92-94].
- Les valeurs positives de ΔH_a° donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone *API 5L-X60* [92, 94].

- Les valeurs négatives obtenues de ΔS_a° augmentent en présence des extraits, ceci expliqué par une augmentation du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [92, 94].

III. 2. 3. Etude électrochimie

Afin d'obtenir plus d'information sur le comportement des inhibiteurs de corrosion sur les métaux, la méthode gravimétrique n'est pas suffisante car il s'agit tout simplement d'une méthode simple. Donc le recours aux méthodes électrochimiques s'avère nécessaire.

Les méthodes électrochimie sont une alternative de la méthode gravimétrique, car elles utilisent un appareillage moderne (volta lab. PGZ 301 utiliser dans cette étude) qui nous permet d'obtenir des informations plus précises sur le comportement.

L'impédance électrochimique, permet d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant les extraits de la plante *Clinopodium nepeta* comme inhibiteurs de corrosion.

Les extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**), fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées sur la surface de l'acier *API 5L X60* et à la résistance de polarisation qui caractérise la résistance à la corrosion de cet acier dans la solution acide.

III. 3. 1. Potentiel à circuit ouvert

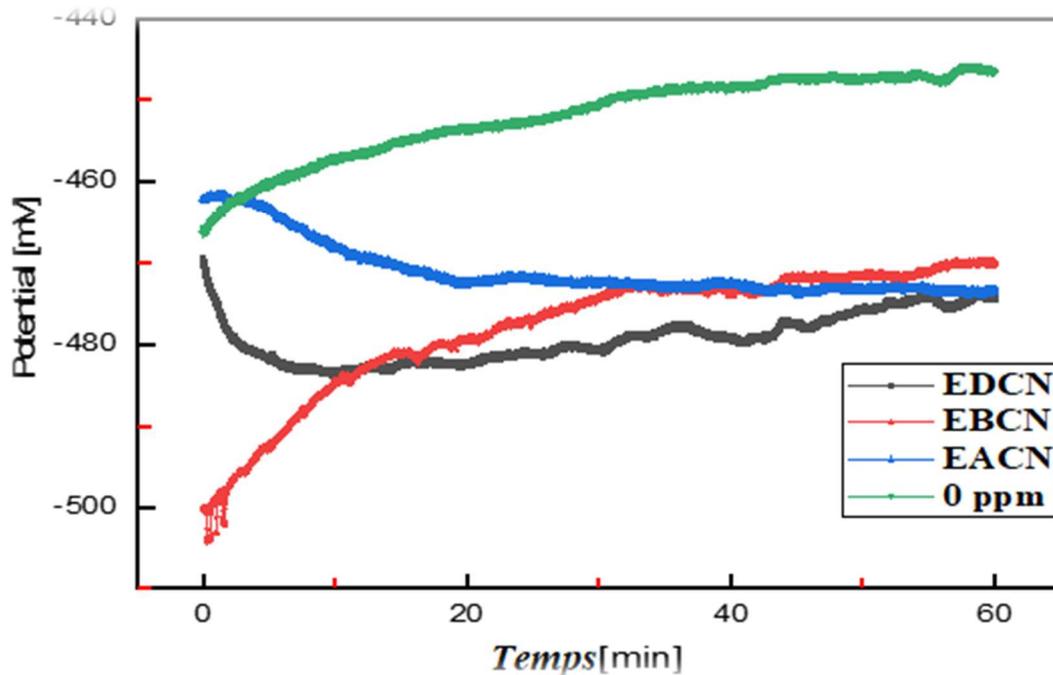


Figure III. 9 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier API 5L X60 à différentes concentrations des Extraits dans un milieu 1M HCl

Le suivi du potentiel libre de la corrosion (Figure III.9) durant 60 min d'immersion, est un premier indice pour estimer l'évolution du processus de la dégradation de la surface de l'acier étudié. D'après la courbe, les valeurs du potentiel de corrosion varient entre -505 mV/ECS et -466 mV/ECS. Cependant, cette courbe devient vers le haut pour **EBCN** à 400 ppm et pour la solution de HCl, ce qui indique que ce potentiel devient plus cathodique, due probablement à la formation d'un film protecteur (oxyde métallique), appelé aussi film de passivation, contrairement aux courbes des deux extraits restants (**EACN** et **EDCN**) qui devient vers le bas, indiquant que ce potentiel devient plus anodique, due probablement à la destruction de l'oxyde métallique.

III. 2. 3. 2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation, consistent à balayer un potentiel dans une gamme de potentiel variant de ± 250 mV par rapport au potentiel de corrosion à courant nul avec une vitesse de balayage de 1 mVs^{-1} . Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 60 minutes.

La Figure III. 10 présente les tracés des courbes de polarisation $i_{corr} = f(E)$ en absence et présence des extraits (**EBCN**, **EDCN** et **EACN**) dans la solution HCl 1M à la température 293K.

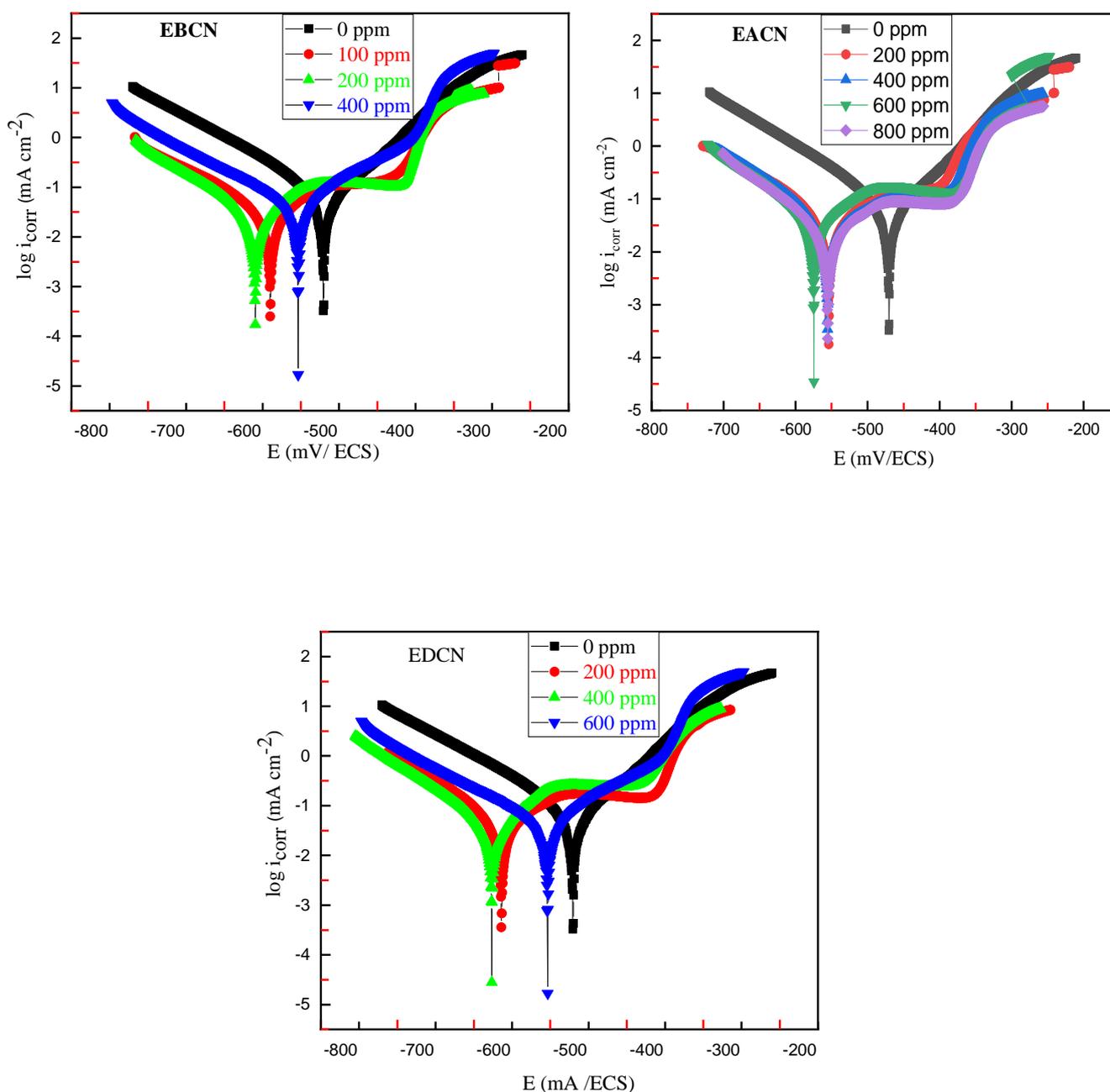


Figure III. 10 : Courbes de polarisation de l'acier API 5L X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

Les paramètres électrochimiques tel que le potentiel de corrosion (E_{corr}), densité de courant de corrosion (i_{corr}), pentes de Tafel anodiques et cathodiques (β_a et β_c), les valeurs de

taux et efficacité d'inhibition des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EDCN** et **EACN**) sont présentés dans le tableau III.13.

L'efficacité inhibitrice a été déterminée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \quad (\text{III. 8})$$

I_{corr} : Intensité de courant de corrosion en présence de l'extrait

I_{corr}^0 : Intensité de courant de corrosion en absence de l'extrait

Tableau III. 13 : Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier API 5 L X60 dans la solution à 1 M HCl et à différentes concentrations des (**EBCN**, **EDCN** et **EACN**) à 293 K

<i>EBCN</i>					
<i>C (ppm)</i>	<i>-E_{corr} (mV)</i>	<i>i_{corr} (mA cm⁻²)</i>	<i>Ba (mV)</i>	<i>-βc (mV)</i>	<i>EI%</i>
<i>Blanc</i>	470	0.0955	101.3	121.2	Blanc
<i>100</i>	466	0.0400	107.8	140.5	58.11
<i>200</i>	469	0.0320	115.7	117.8	66.49
<i>400</i>	463	0.009	87.9	120.1	90

<i>EACN</i>					
<i>C (ppm)</i>	<i>-E_{corr}(mV)</i>	<i>i_{corr} (mA cm⁻²)</i>	<i>Ba (mV)</i>	<i>-βc (mV)</i>	<i>EI%</i>
<i>Blanc</i>	470	0.0955	101.3	121.2	Blanc
<i>200</i>	470	0.0526	124.1	131.3	45

400	465	0.0440	116.7	117.1	52
600	472	0.0344	132.7	93.1	63
800	451	0.0150	120.1	110.2	84.43
EDCN					
C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm⁻²)	Ba (mV)	$-\beta_c$ (mV)	EI%
Blanc	470	0.0955	101.3	121.2	Blanc
200	507	0.0451	127.5	101	52.77
400	505	0.0365	122.8	98.3	61.78
600	497	0.0230	69.3	111.3	73.61

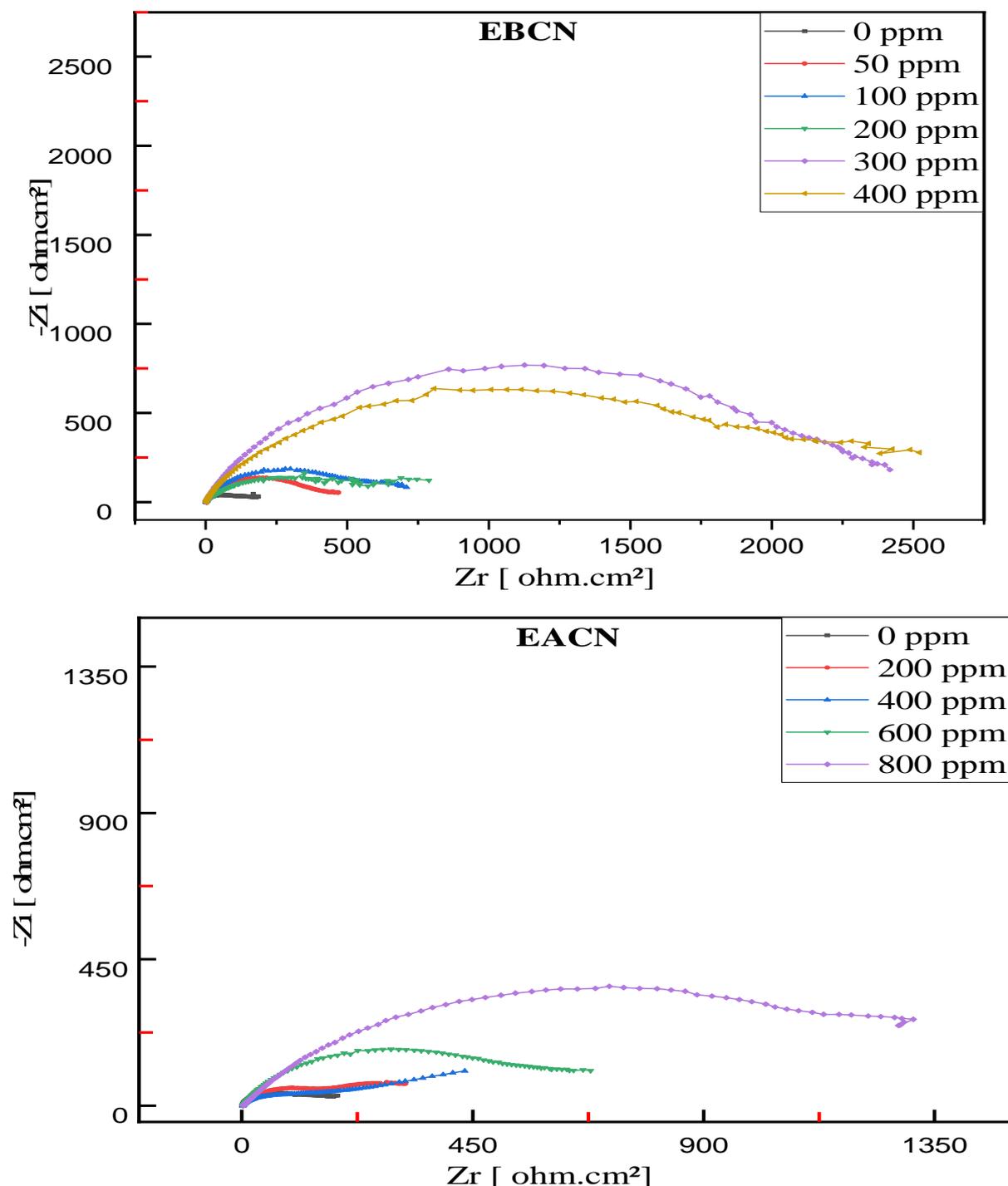
Il apparaît clairement le tableau III. 13. Que l'ajout d'**EBCN**, **EDCN** et de **EBCN** au milieu provoque une diminution remarquable de la vitesse de corrosion et déplace principalement les courbes vers des valeurs inférieures de densité de courant et atteint des valeurs minimales de 0.009 mA cm⁻² à 400 ppm pour **EBCN**, 0.0150 mA .cm⁻² à 800 ppm pour **EACN** et 0.0230 mA.cm⁻² à 600 ppm pour **EDCN**. Cette remarque peut être dû à l'adsorption de composés organiques présents dans les extraits aux sites actifs de la surface de l'acier au carbone, retardant à la fois les réactions de dissolution métallique et de dégagement d'hydrogène et par conséquent ralenti le processus de corrosion [3, 52, 74]. Le potentiel de corrosion varie peu avec l'ajout des extraits (inférieure à 85 mV), indiquant le caractère mixte de ces derniers, qui diminue la vitesse des deux réactions partielles [94, 95]. Ce qui peut être aussi confirmé par la variation non régulière des β_a et β_c [95, 96]. Les valeurs d'efficacité d'inhibition (**EI%**) déterminées par les courbes de polarisation potentiodynamique sont en bon accord avec celles obtenues à partir des méthodes gravimétriques.

III. 2. 3. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été effectuées en absence et en présence de différentes concentrations **EBCN**, **EDCN** et **EACN** afin d'inhiber la corrosion de l'acier **API 5L X60** dans un milieu acide HCl 1M à 293 K, ils sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans le processus global de corrosion et / ou de protection [97, 98].

Cette technique est généralement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres [3, 99, 100].

Les diagrammes d'impédance électrochimique pour l'acier au carbone dans une solution de 1 M HCl en l'absence et en présence de diverses concentrations d'extraits **EBCN**, **EACN** et **EDCN** sont illustrés par la Figure III. 10.



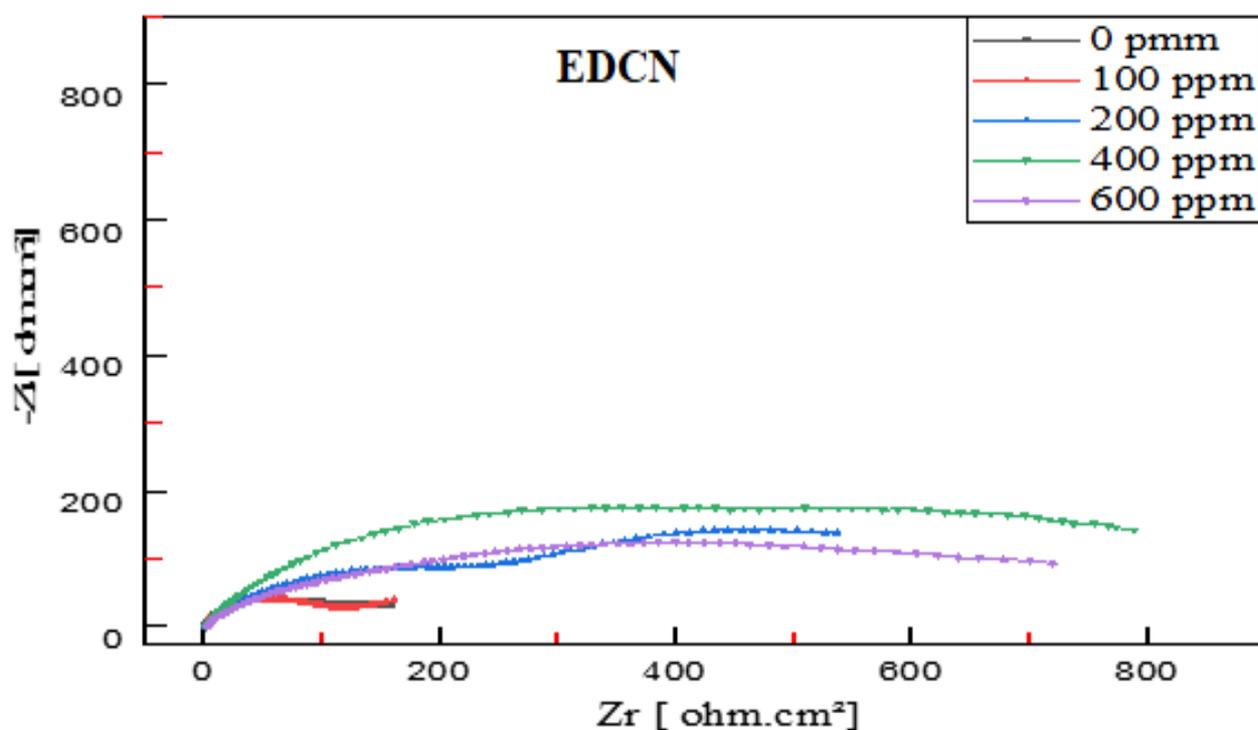


Figure III. 11 : Impédance électrochimique de l'acier API 5LX60 dans la solution HCl 1 M et à différentes concentrations des extraits (*EBCN*, *EACN* et *EDCN*)

Ces diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist (Figure III. 11) ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela peut être attribué à la dispersion de la fréquence [3, 101], ce qui est due à l'hétérogénéité de la surface métallique. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption des extraits et de la formation des couches poreuses [74, 102, 103]. Le diamètre de ces boucles augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits indiquant l'augmentation de la résistance de transfert de charge.

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E). En l'absence et en présence des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (*EBCN*, *EDCN* et *EACN*) à 293 K, sont regroupées dans le tableau III. 14.

- La capacité double couche (C_{dl}) a été calculée à partir de l'équation suivante[103]

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

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

Où f_{max} est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

- L'efficacité inhibitrice des extraits de la plante *Clinopodium nepeta* donnée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad (\text{III. 10})$$

R_{tc} : Résistance de Transfer de charge de solution en présence de l'extrait

R_{tc}^0 : Résistance de Transfer de charge de solution en absence de l'extrait

Tableau III. 14 : Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier *API 5L X60* dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des (**EBCN**, **EDCN** et **EACN**) à 293K

<i>EDCN</i>				
<i>C (mg L⁻¹)</i>	<i>R_{tc} (Ω cm²)</i>	<i>C_{dc} (μF cm⁻²)</i>	<i>θ</i>	<i>EI (%)</i>
<i>Blanc</i>	233.2	955.3	Blanc	Blanc
<i>100</i>	646.5	689.2	0.63	63.3
<i>200</i>	891.1	178.5	0.74	73.83
<i>400</i>	994.2	284.9	0.76	76.53
<i>600</i>	1028	110.1	0.77	77.31

EBCN

C (mg L ⁻¹)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{dc} (μ F cm ⁻²)	θ	EI (%)
<i>Blanc</i>	233.2	955.3	Blanc	Blanc
50	550.8	404.4	0.57	57.66
100	774.8	92.01	0.69	69.90
200	1002	84.2	0.76	76.73
300	2552	45.99	0.90	90.86
400	2811	31.16	0.91	91.71

EACN

C (mg L ⁻¹)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{dc} (μ F cm ⁻²)	θ	EI (%)
<i>Blanc</i>	233.2	955.3	Blanc	Blanc
200	463.6	122.2	0.49	49.69
400	542.3	586.3	0.49	49.49
600	781.4	162.9	0.70	70.51
800	1720	231.3	0.86	86.44
900	434.7	820	0.46	46.36

D'après le tableau III. 14, il est clair que les valeurs R_{tc} augmentaient avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur tandis que les valeurs C_{dl} diminuaient. Ce résultat indique une diminution du site actif causé par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone, et cela suggère que le processus de corrosion est devenu empêché, cette hypothèse est corroborée par les courbes de polarisation. Le meilleur résultat pour l'efficacité d'inhibition de ces extraits a été obtenu avec l'extrait **EBCN**, avec une efficacité égale à **91%** à une concentration de 400 ppm, l'extrait **EACN**, avec une efficacité égale à **86.44%** à une concentration de 800 ppm et l'extrait **EDCN**, avec une efficacité égale à **77.31%** à une

concentration de 600 ppm. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les deux méthodes : la gravimétrie et les courbes de polarisation.

III. 2. 3. 4. Circuits électriques équivalent (CEE)

Les boucles capacitives représentées par la Figure III.13, donnent une idée sur la nature des circuits électriques équivalents (CEE) pour l'acier API 5L X60 dans le milieu HCl 1M en absence et présence de les extraits de la plante *Clinopodium nepeta* (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) comme des inhibiteurs de corrosion. Après plusieurs essais de simulations par le logiciel (*EC-Lab.*) en confrontant les spectres obtenus à partir du CEE avec les spectres expérimentaux. Un simple circuit électrique équivalent a été obtenu, composé par résistance de la solution R_s , la résistance du transfert de charge R_{tc} en parallèle avec une capacité (C_{dc}), cette capacité est classiquement compensée par un élément à Phase Constant (CPE) [104-106].

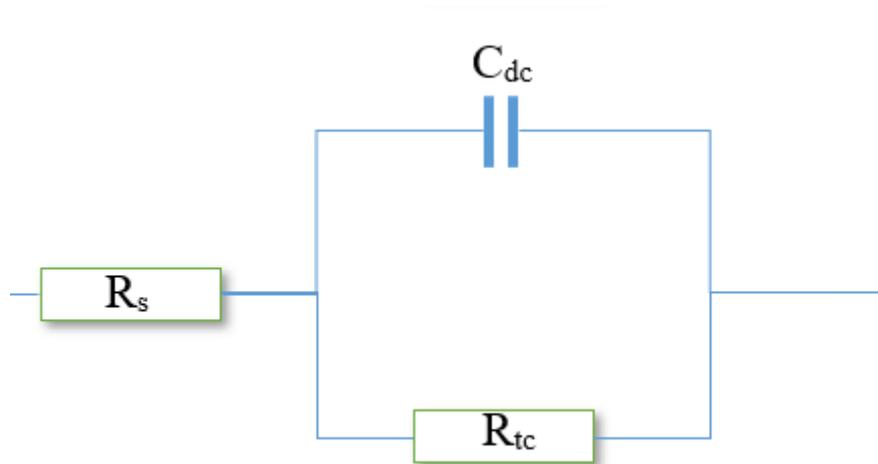


Figure III. 12 : CEE de l'acier API 5L X60 dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**)

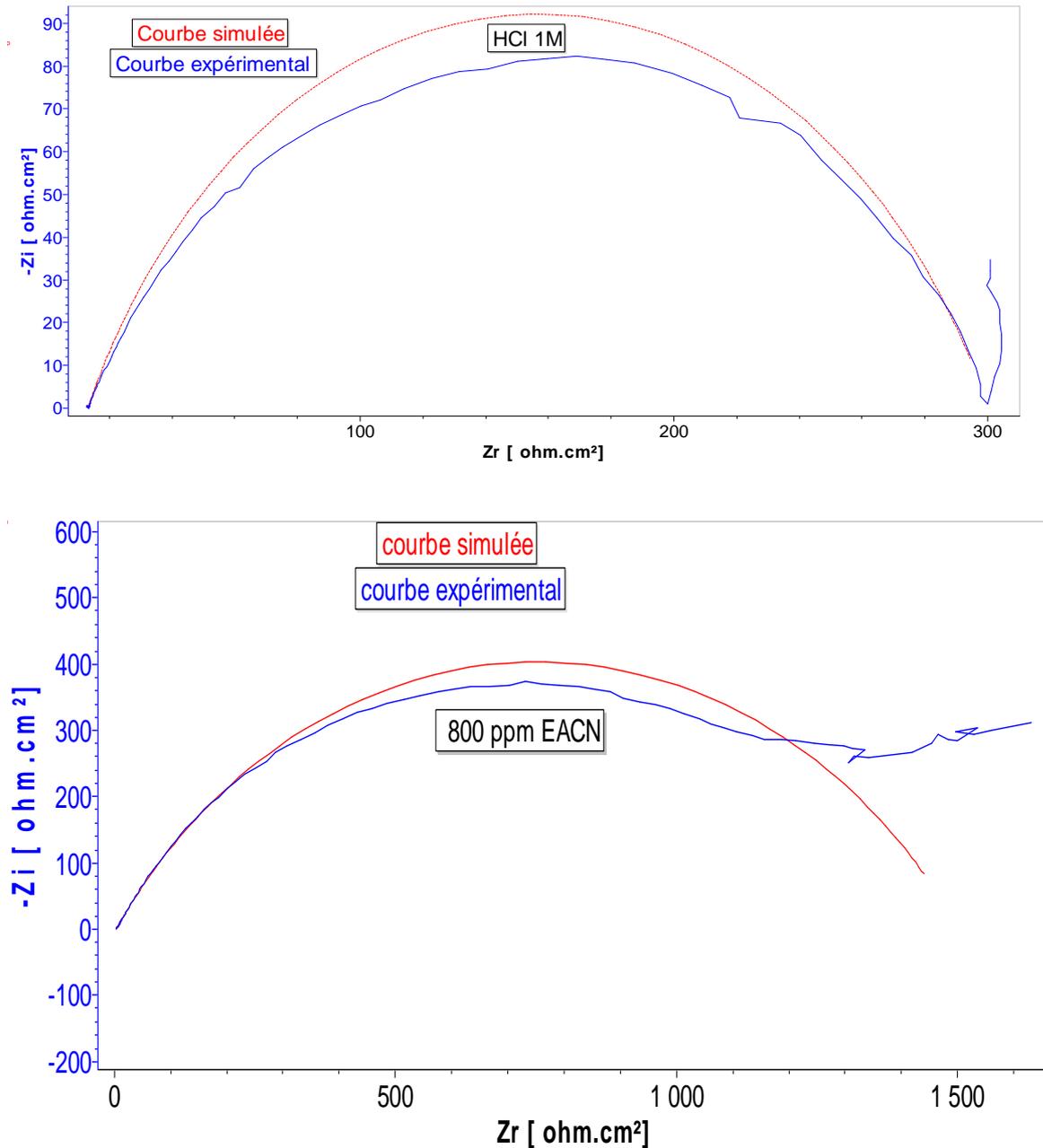


Figure III. 13 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier API 5L X60 dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits

III. 3. Essais d'électrodéposition en présence d'EBCN comme additif

III. 3. 1. Influence d'extrait butanolique comme additif dans les bains d'électrodéposition

Dans cette partie, nous évalueront l'effet d'extrait étudié précédemment (**EBCN**), comme additif sur la qualité du dépôt de zinc sur un échantillon d'acier par des méthodes électrochimiques et gravimétriques.

III. 3. 2. Estimation des conditions d'électrodéposition

Dans la cellule d'électrodéposition, l'échantillon d'acier représente la partie cathodique de l'alimentation en courant continu, tandis que la plaque de zinc pur (99,91%) forme la partie anodique, en laissant une distance de 2 cm entre eux. Les expériences ont été réalisées en respectons les conditions expérimentales suivantes [60, 52, 107, 108]: (température ambiante (293 K), gamme de pH (1 à 5), intensité de courant imposé de 0,08 A et une tension de 0,03 V pendant 30 min). Après plusieurs tests, les meilleures conditions expérimentales pour une bonne électrodéposition étaient un pH de 3 à 4 et une valeur de courant de 0,08 A sous faible agitation. A la fin de l'électrodéposition, les plaques revêtues sont retirées, nettoyées avec de l'eau distillée, et séchées à l'air. Dans le but d'avoir une idée sur la quantité déposée, les échantillons ont été pesés avant et après le processus d'électrodéposition afin de déterminer le poids de zinc déposé sur les surfaces[60].

III. 3. 3. Qualité du zinc électrodéposé

Pour déterminer la qualité de la couche de zinc déposée sur l'acier *E24-2* en présence et absence de l'additif (**EBCN**) à partir des paramètres de qualité (l'adhérence et l'épaisseur), l'épaisseur a été calculée par la loi de Faraday selon l'équation **III. 13**

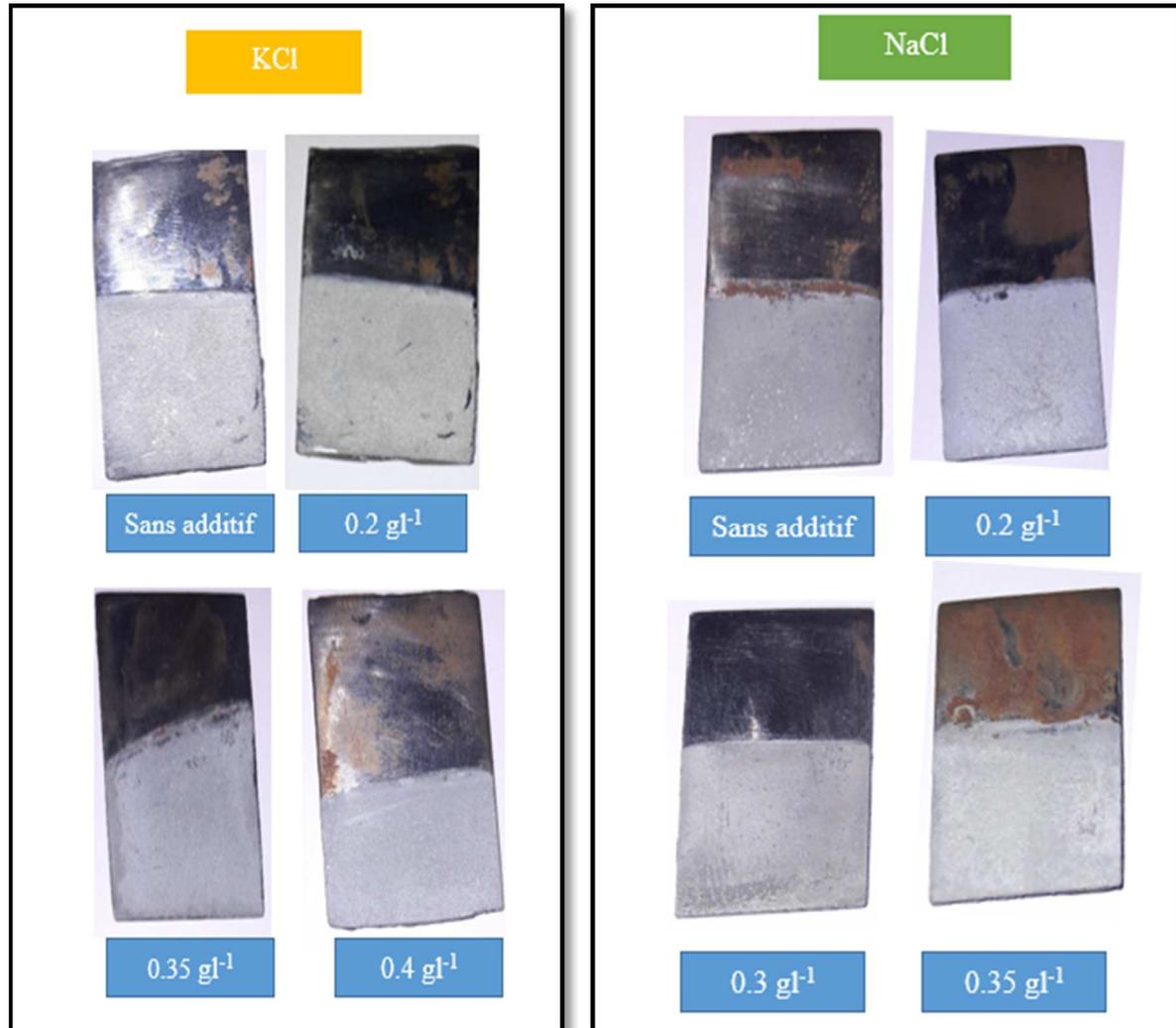


Figure III. 14 : influence d'extrait butanolique comme additif dans les bains d'électrodéposition

L'épaisseur a été calculée par la loi de Faraday selon

$$E = \frac{m}{\rho S} \times 1000 \quad (\text{III. 11})$$

E : est l'épaisseur.

m : la masse déposée.

ρ : la densité du zinc.

S : est la surface de dépôt.

La constante 10000 sont utilisées pour convertir l'unité cm en μm

En test la surface de l'échantillon par la touche et à l'œil nu pour déterminer la nature (Moins lisse et matte).

Tableau III. 15 : L'adhérence, la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation d'extrait butanolique comme additif.

KCl

<i>C</i> (<i>g l⁻¹</i>)	<i>Adhésion</i>	<i>La masse</i> (<i>mg</i>)	<i>Épaisseur</i> (<i>µm</i>)	<i>Brillance</i> (<i>GU</i>)	<i>Rugosité</i>
<i>Sans additif</i>	+	0,050396	12,66556	blanc	Lisse et matte
<i>0.05</i>	+	0,037902	13,3459	14.2	Lisse et matte
<i>0.1</i>	++	0,049599	17,46452	25.93	Lisse et semi-brillance
<i>0.15</i>	+	0,044448	15,65073	76.66	Lisse et brillance
<i>0.2</i>	++	0,062313	21,94108	73.66	Lisse et brillance
<i>0.25</i>	++	0,040708	14,33392	8.6	Lisse et matte
<i>0.3</i>	+	0,049599	17,46452	110.5	Lisse et brillance
<i>0.35</i>	++	0,051124	18,00153	88	Lisse et brillance
<i>0.4</i>	++	0,046707	16,44599	79.5	Lisse et brillance

<i>NaCl</i>					
<i>C</i> (<i>g l⁻¹</i>)	<i>Adhésion</i>	<i>La masse</i> (<i>mg</i>)	<i>Épaisseur</i> (<i>μm</i>)	<i>Brillance</i> (<i>GU</i>)	<i>Rugosité</i>
<i>Sans additif</i>	+	0,044095	15,52632	Blanc	Lisse et matte
<i>0.05</i>	+	0,035934	12,6529	17.28	Lisse et matte
<i>0.1</i>	++	0,04085	14,38375	81.38	Lisse et brillance
<i>0.2</i>	++	0,044749	15,75668	73.66	Lisse et brillance
<i>0.25</i>	++	0,038967	13,72093	43.95	Lisse et semi-brillance
<i>0.3</i>	+	0,045583	16,05038	117.2	Lisse et brillance
<i>0.35</i>	++	0,042802	15,07096	149.01	Lisse et brillance

Où : + forte adhérence, ++ très forte adhérence

Toutes les épaisseurs mesurées, de l'ordre de 5 à 25 μm , étaient conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633[109, 110].

Les dépôts obtenus avec l'addition d'extrait étaient brillants, sauf pour les concentrations (de 0.05, 0.1 et 0.25) g/l dans le cas à base de **KCl** et (0.05 et 0.25) dans le cas du bain **NaCl** qui étaient mates [110, 111].

Toutes les épaisseurs calculées fluctuent entre 12.65 μm et 21.94 μm et sont conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633[112].

La présence de couches lisses dans certains échantillons indique que l'extrait ajouté a pu jouer un rôle dans la décoration[51, 52].

Le zinc déposé présente une très forte adhérence pour toutes les concentrations de l'additif[51]. Cette apparence peut être liée à deux possibilités : La première est que l'adsorption de l'additif sur la surface a conduit à un revêtement partiel de l'acier qui bloque les sites actifs par conséquent une diminution de la vitesse d'oxydation de l'acier. La seconde est que l'additif forme un complexe avec les espèces actives dans la solution, de sorte qu'une nouvelle constante cinétique est introduite à l'étape de dissociation du complexe avant la réaction redox de l'espèce électroactive présente sur la surface de l'électrode [51, 52, 113].

III. 3. 4. Etudes électrochimiques dans les bains d'électrodéposition

III. 3. 4. 1. Courbes des polarisations

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées la même expérience que nous avons déjà décrit au début, dans les mêmes conditions. En présence et absence de l'additif (**EBCN**), les échantillons enrobés comme électrodes de travail dans l'eau de mer à 293 K le tableau ci-dessous énumère certains des paramètres électrochimiques tels que E_{corr} , β_a , β_c , i_{corr} et R_p [52]. Les courbes de polarisation anodique et cathodique de Tafel de l'acier doux revêtus dans les deux bains (**NaCl** et **KCl**), en présence et absence des différentes concentrations d'extrait (**EBCN**) sont illustrées dans la Figure III.14.

La porosité (P) a été calculée selon Eq. III. 14 :

$$P = \frac{R_{PS}}{R_p} \times 10^{(\Delta E_{corr}/\beta_a)} \quad (\text{III. 12})$$

Où : R_{ps} et R_P sont les résistances de polarisation du substrat et de la couche déposée respectivement. ΔE_{corr} est la différence de potentiel entre le substrat de base et le substrat déposé

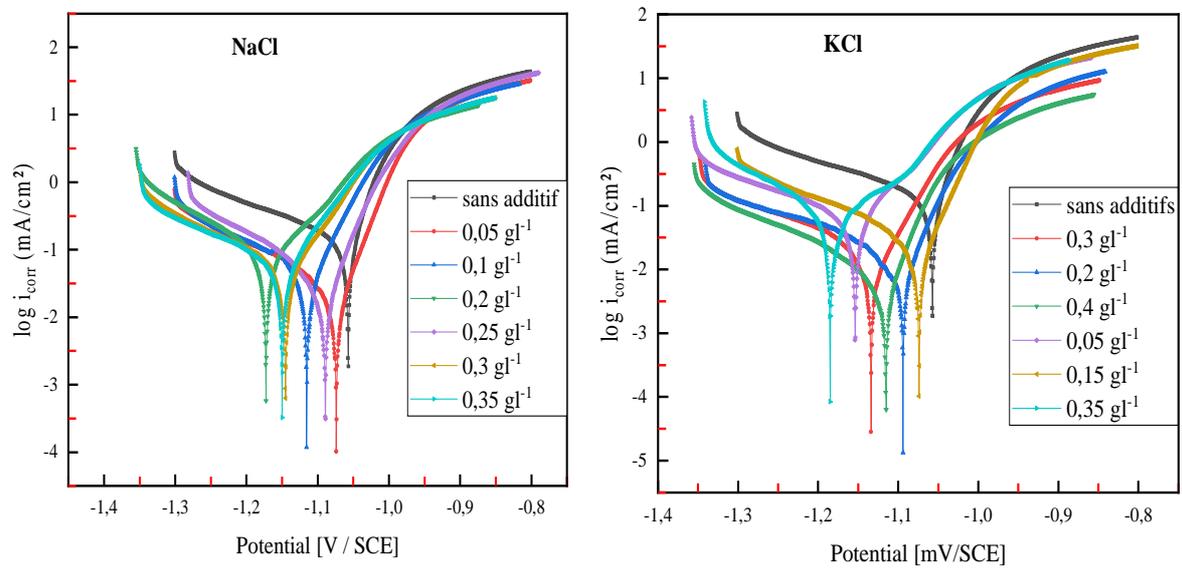


Figure III. 15 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout d'extrait (EBCN) comme additif

Tableau III. 16 Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer en présence et absence des différentes concentrations de l'additif (**EBCN**) 293 K

<i>KCl</i>							
<i>C</i> (<i>gl⁻¹</i>)	<i>-E</i> (<i>V/SCE</i>)	<i>i_{corr}</i> (<i>mA /cm2</i>)	<i>-β_c</i> (<i>mV.Dec⁻¹</i>)	<i>β_a</i> (<i>mV.Dec⁻¹</i>)	<i>R_p</i> (<i>Ohm /cm2</i>)	<i>P</i> (%)	<i>EI</i> (%)
<i>Sans additif</i>	1084	0.1194	297.6	67.4	261.5	0,022909	Blanc
<i>0.05</i>	1108	0.0623	224.8	79	308.94	0,013584	47
<i>0.15</i>	1051	0.0307	206.3	46.4	836.67	0,012769	74
<i>0.2</i>	1091	0.0195	262.7	51.4	1230	0,001718	83
<i>0.3</i>	1098	0.0221	225.2	64	1220	0,00262	81
<i>0.35</i>	1092	0.0709	145.4	101.1	357.01	0,030509	63
<i>0.4</i>	1105	0.0099	188.7	46.6	2570	0,000291	90

NaCl

<i>C</i> (<i>g.l⁻¹</i>)	<i>-E</i> (<i>V/SCE</i>)	<i>i_{corr}</i> (<i>mA /cm2</i>)	<i>-β_c</i> (<i>mV.Dec⁻¹</i>)	<i>β_a</i> (<i>mV.Dec⁻¹</i>)	<i>R_p</i> (<i>Ohm /cm2</i>)	<i>P</i> (%)	<i>EI</i> (%)
<i>Sans additif</i>	1084	0.1452	320	54.4	146.42	0,023388	Blanc
<i>0.05</i>	1125	0.0304	216.6	68.4	457.67	0,046398	79.06
<i>0.1</i>	1051	0.0397	167.7	56	464.95	0,031078	72.65
<i>0.2</i>	1105	0.0325	112.1	73.4	243.17	0,015436	77.61
<i>0.25</i>	1032	0.0185	127.3	40.9	629.69	0,039016	87.25
<i>0.3</i>	1090	0.0371	161.8	66	382.69	0,012082	74.44
<i>0.35</i>	1100	0.0153	121.6	55	329.59	0,005488	89.46

D'après les courbes et tableau III. 16 en remarque qu'une diminution des densités de courant et de la vitesse de corrosion dans le cas des échantillons obtenus en présence d'additif (**EBCN**), par rapport aux échantillons obtenu en leur absence dans les deux bain (**NaCl** et **KCl**), cela indiquant que la présence d'extrait dans les bains galvaniques a fortement modifié la qualité du dépôt, produisant des revêtements plus résistants à la corrosion. Cependant, la dépendance des paramètres comme la densité de courant de corrosion, la vitesse de corrosion, la résistance de polarisation et la concentration en additif dans le bain n'était pas régulière, probablement en raison d'une valeur de concentration optimale pour laquelle la qualité de dépôt est la meilleure [52]. De plus, en l'absence d'additifs, la porosité était plus prononcée avec une valeur plus élevée au niveau du substrat revêtu, ce qui indique que ce dépôt était moins compact que ceux revêtus en leur présence.

On distingue aussi, que les potentiels d'abandon des substrats revêtus obtenus en présence des différentes concentrations de l'extrait (**EBCN**) étaient plus cathodiques, par rapport aux potentiels de dépôts obtenus en l'absence d'additif [52].

III. 3. 4. 2. Courbes d'impédances

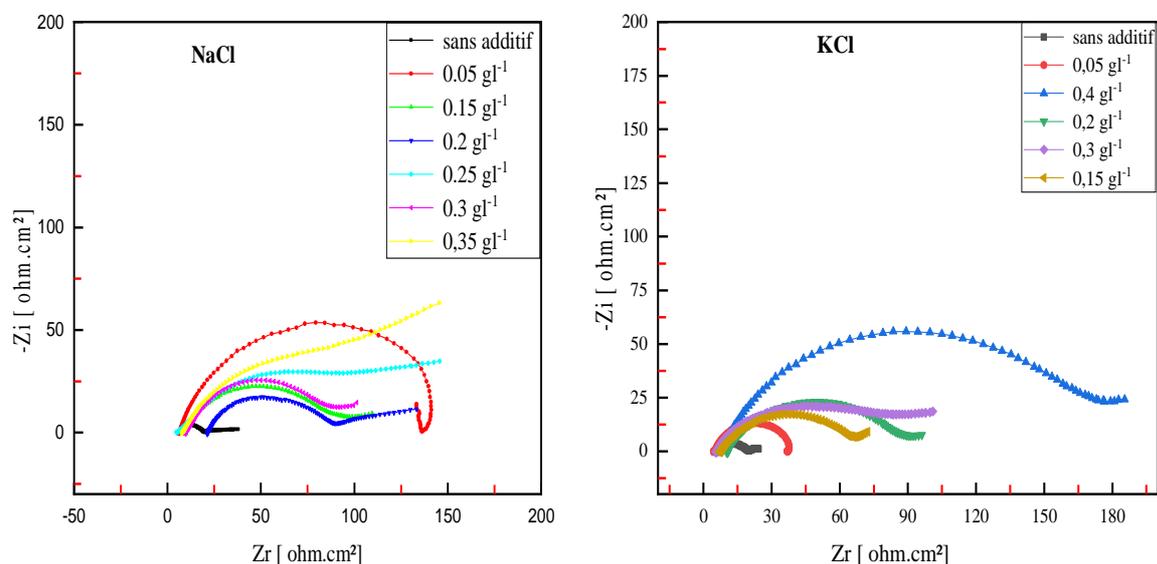


Figure III. 16 : Représentation de Nyquist pour l'eau de mer à 293 K en absence et présence de l'additif (**EBCN**).

Tableau III. 17 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour l'acier doux déposé à deux bains (**KCl** et **NaCl**) dans l'eau de mer à 293 K

<i>KCl</i>			
<i>C (g^l)</i>	<i>R (ohm.cm²)</i>	<i>C (uF.cm⁻²)</i>	<i>EI (%)</i>
<i>Sans additif</i>	18.93	299.3	Blanc
<i>0.05</i>	33.2	268.4	43
<i>0.15</i>	64.17	620	70.51
<i>0.2</i>	131.1	121.4	85.56
<i>0.3</i>	102.2	554.5	81.84
<i>0.4</i>	233.3	431	91

<i>NaCl</i>			
<i>C (g^l)</i>	<i>R (ohm.cm²)</i>	<i>C (uF.cm⁻²)</i>	<i>EI (%)</i>
<i>Sans additif</i>	28.93	67.28	Blanc
<i>0.05</i>	132.4	67.28	78.15
<i>0.1</i>	110.9	717.9	73.91
<i>0.2</i>	103.9	171.4	70.51
<i>0.25</i>	234.2	606.7	85.56
<i>0.3</i>	117.2	554.5	75.31
<i>0.35</i>	283.5	22.45	89.79

À travers les tableaux on constate une variation des valeurs de résistance dans les deux bains de placage de zinc, une efficacité inhibitrice maximale de (**91%**) est marquée à une concentration de $0,4 \text{ gl}^{-1}$ par rapport au bain de **KCl** et à une valeur maximale (**89.79 %**) à la concentration 0.35 gl^{-1} par rapport au bain de **NaCl**.

- Les spectres d'impédance sont présentés dans le plan de Nyquist dont la taille de la boucle augmente avec l'augmentation des concentrations de l'additif,

III. 3. 4. 3. Circuits électriques équivalences

En utilisant le même logiciel (*EC-Lab.*) précédent, nous représentons les circuits électriques équivalents pour les concentrations similaires dans les deux bains, qui sont représentées par les Figures (III.16 et III. 17). Dans le cas des concentrations 0.05 gl^{-1} dans le bain **NaCl** et 0.05 gl^{-1} dans le deuxième bain qui sont établies par les Figures (III. 18 et III. 19).

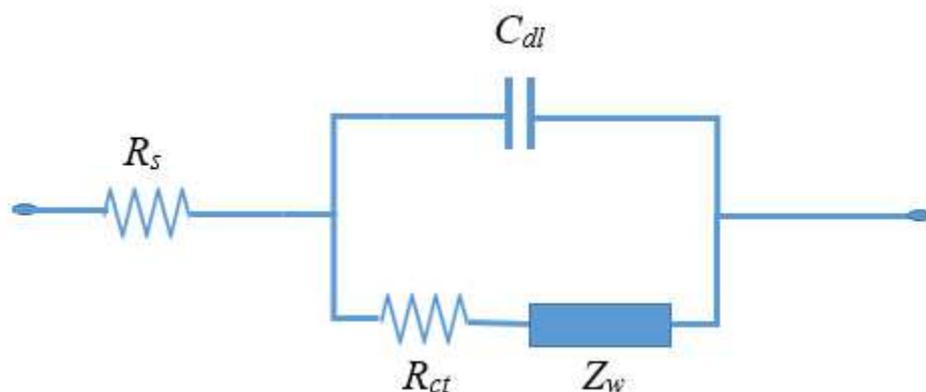


Figure III. 17 : CEE de l'acier doux E24-2 dans l'eau de mer sans et avec l'ajout de l'additif (EBCN)

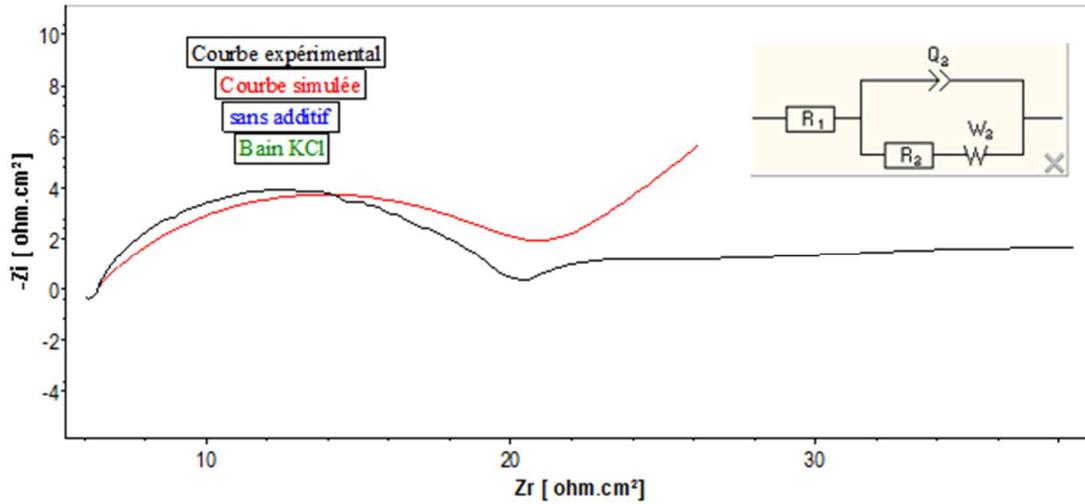


Figure III. 18 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier doux E24-2 dans l'eau de mer sans l'ajout de l'additif

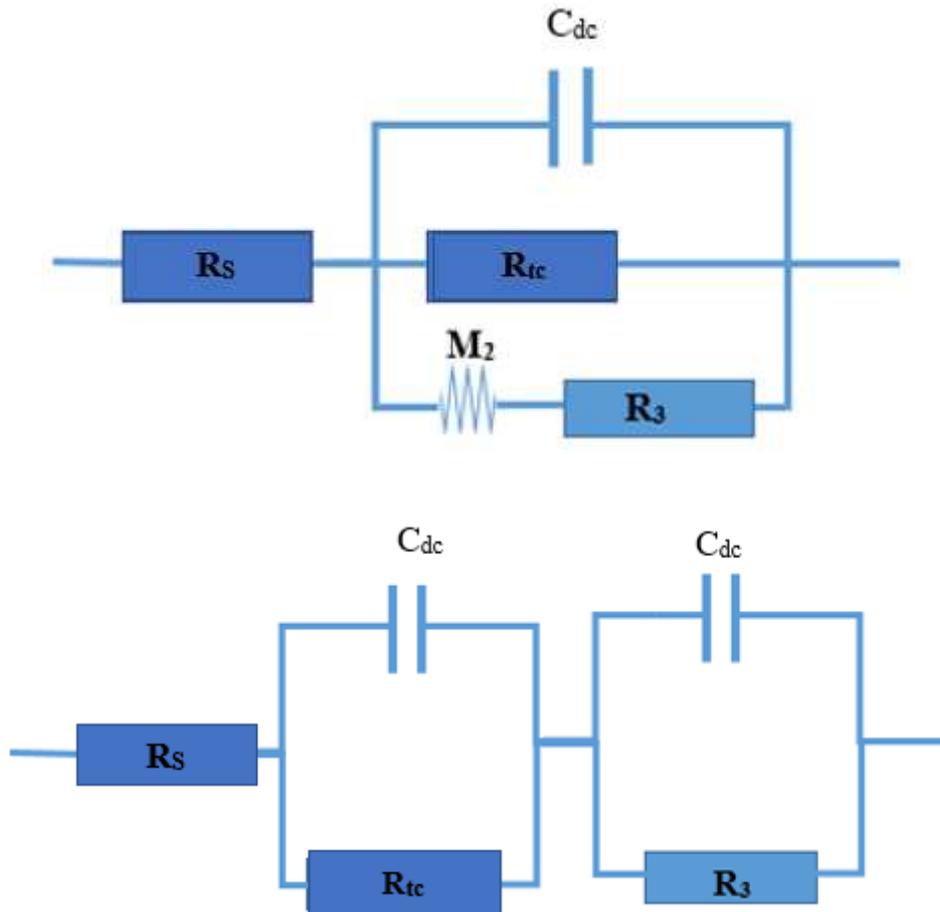


Figure III. 19 : CEE de l'acier doux E24-2 dans l'eau de mer après l'ajout de l'additif (EBCN) à 0.05 gl^{-1}

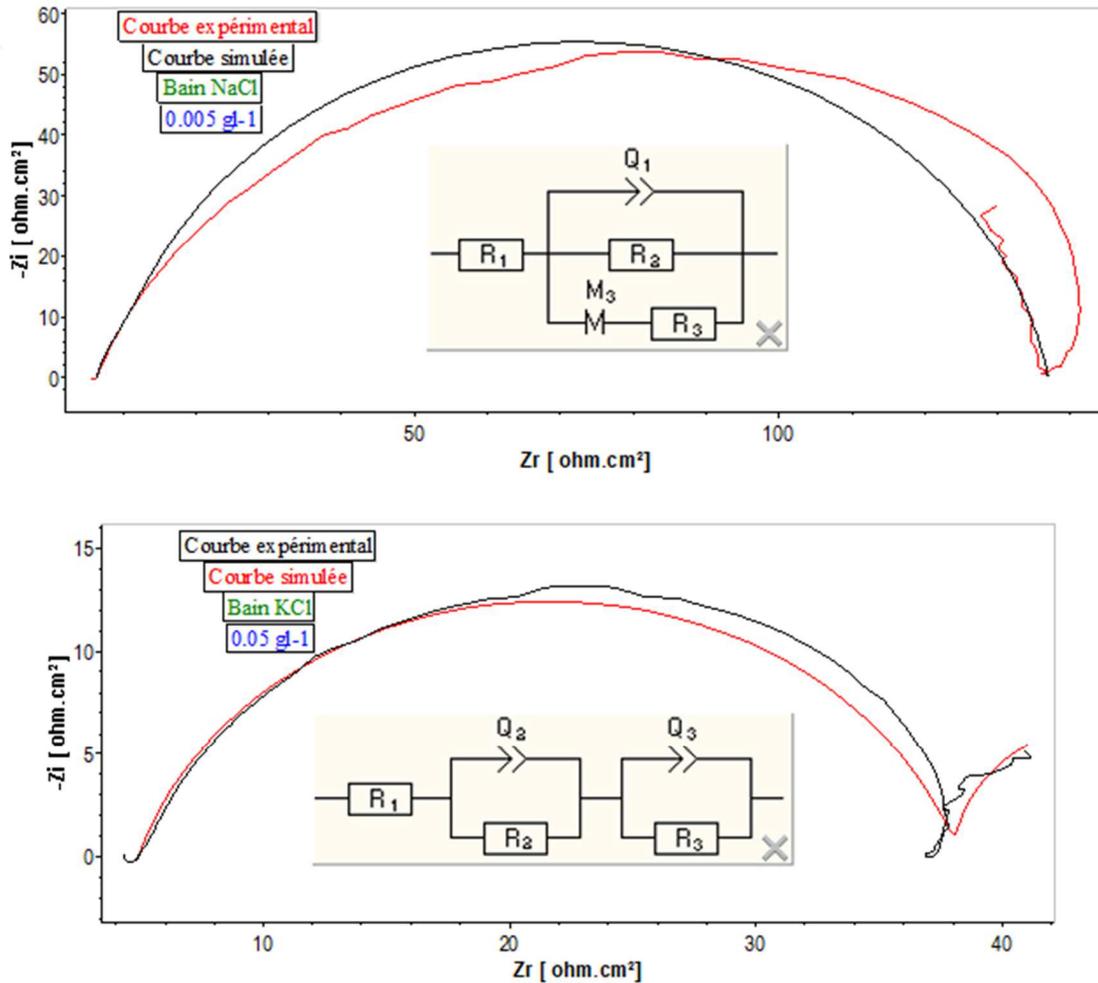


Figure III. 20 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier E24-2 dans l'eau de mer après l'ajout de l'additif (EBCN) à 0.05 g^l⁻¹

L'impédance de la cellule électrochimique à trois électrodes est généralement modélisée à l'aide du circuit équivalent illustré sur la Figure III. 17. Dans CEE R_s est la résistance électrique de l'électrolyte et C_{dl} la capacité à double couche à l'interface et Z_w l'impédance de Warburg due au processus de diffusion des réactifs (Randviir et Banks) et R_{tc} la résistance de transfert de charge due à la réaction d'oxydoréduction du [Zn] en Zn^{+2} (Randviir et Banks, 2013 ; Chang et Park, 2010). Parfois, C_{dl} est modélisé avec un élément à phase constante (CPE) pour une meilleure précision et l'impédance du CPE peut alors être exprimée comme suit :

$$Z_{CPE}(j\omega) = \frac{1}{Q \times (j\omega)^a} = \frac{\cos(-\frac{a\pi}{2})}{Q \times (\omega)^a} - j \times \frac{\sin(-\frac{a\pi}{2})}{Q \times (\omega)^a} \quad \text{(III. 13)}$$

Où Q représente la capacité à double couche, tandis que le paramètre a tient compte de l'interface non idéale entre l'électrode et l'électrolyte [105, 106].

III. 3. 5. Etude gravimétrique dans les bains d'électrodéposition

Les courbes de la vitesse de corrosion des substrats plaqués réalisées en absence et en présence des différentes concentrations de **EBCN** comme additif dans l'eau de mer pendant un mois à température ambiante sont représentés par la Figure III. 20. Les tableaux regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence d'extrait **EBCN** de *Clinopodium nepeta* testés séparément comme additif dans les bains de zincage (**KCl** et **NaCl**).

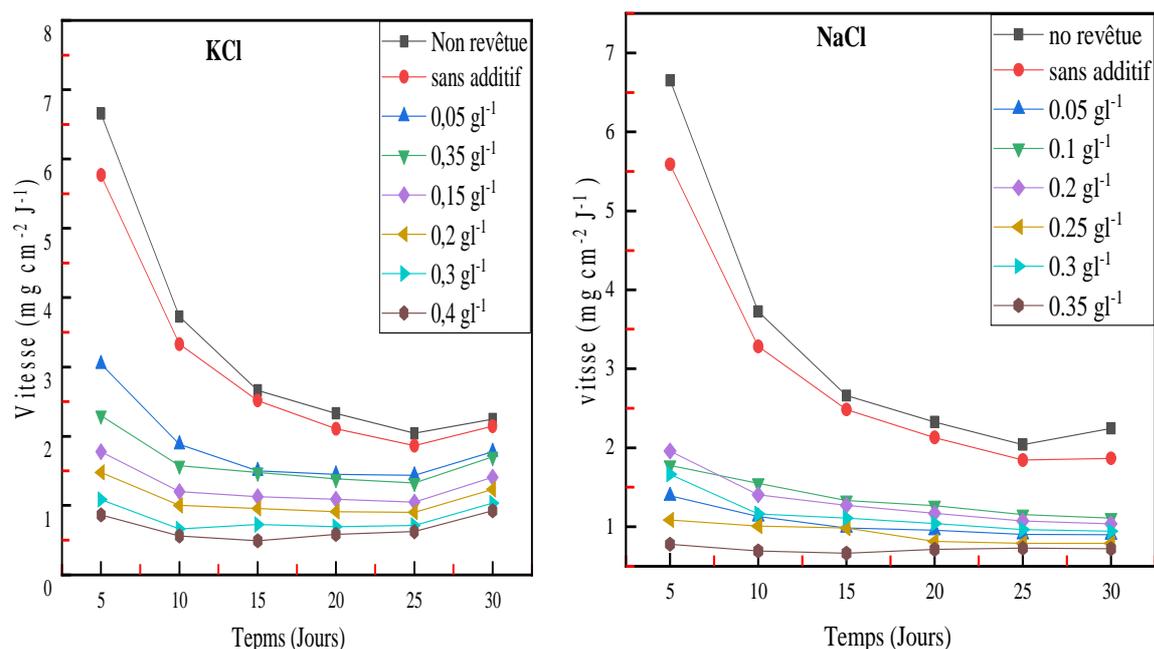


Figure III. 21 : Courbes de la vitesse de corrosion pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout d'extrait (**EBCN**) comme additif

Tableau III. 18 : Paramètres de corrosion dans l'eau de mer obtenus à partir des mesures de perte de poids acier doux électrodéposé contenant diverses concentration d'additif **EBCN**

<i>C (gl⁻¹)</i>	<i>KCl</i>											
	<i>Temps (jour)</i>											
	<i>5</i>		<i>10</i>		<i>15</i>		<i>20</i>		<i>25</i>		<i>30</i>	
	<i>V (mg cm⁻² J⁻¹)</i>	<i>EI (%)</i>										
<i>No revêtue</i>	6.6548	Blanc	3.7267	Blanc	2.6619	Blanc	2.3291	Blanc	2.0408	Blanc	2.2476	Blanc
<i>San additif</i>	5.768	Blanc	3.3274	Blanc	2.5141	Blanc	2.1074	Blanc	1.8634	Blanc	2.1443	Blanc
<i>0.05</i>	3.0434	47.23	1.8841	43.38	1.4976	40.43	1.4493	31.22	1.4348	22.99	1.7754	17.21
<i>0.1</i>	2.9108	49.53	1.7881	46.26	1.4415	42.65	1.3517	35.86	1.3806	25.91	1.7187	19.85
<i>0.015</i>	1.7766	69.19	1.1992	63.91	1.1252	55.24	1.0882	48.36	1.0482	43.74	1.4065	34.41
<i>0.2</i>	1.4783	74.37	1	69.90	0.9565	61.95	0.913	56.67	1.0943	51.46	1.2319	42.55
<i>0.3</i>	1.0869	81.15	0.6599	80.16	0.7246	71.17	0.6958	66.84	0.7129	61.66	1.0352	51.72
<i>0.35</i>	2.2979	60.16	1.5745	52.68	1.4752	41.23	1.383	34.37	1.3276	28.75	1.7021	20.62
<i>0.4</i>	0.8654	85	0.5625	83.09	0.4904	80.49	0.5841	72.28	0.6213	66.56	0.923	56.95

<i>C (gl⁻¹)</i>	<i>NaCl</i>											
	<i>Temps (jour)</i>											
	<i>5</i>		<i>10</i>		<i>15</i>		<i>20</i>		<i>25</i>		<i>30</i>	
	<i>V (mg cm⁻² J⁻¹)</i>	<i>EI (%)</i>										
<i>No revêtue</i>	6.6548	Blanc	3.7267	Blanc	2.6619	Blanc	2.3291	Blanc	2.0408	Blanc	2.2476	Blanc
<i>San additif</i>	5.59	Blanc	3.283	Blanc	2.4845	Blanc	2.1295	Blanc	1.8456	Blanc	1.8659	Blanc
<i>0.05</i>	1.3913	75.11	1.13	70.86	0.9855	62.66	0.956	55.08	0.9034	50.99	0.8986	46.70
<i>0.1</i>	1.777	68.21	1.55	66.17	1.3324	46.36	1.2658	40.55	1.1548	37.43	1.1103	34.13
<i>0.2</i>	1.9575	64.98	1.4042	57.22	1.27	50.90	1.1702	45.04	1.072	41.89	1.0355	38.58
<i>0.25</i>	1.0867	80.55	1.0093	76.35	0.9835	68.74	0.8155	61.71	0.7919	57.09	0.7893	53.17
<i>0.3</i>	1.664	70.24	1.164	64.53	1.1089	57.59	1.0395	51.18	0.9647	47.73	0.9426	44.09
<i>0.35</i>	0.7788	86.06	0.6923	82.86	0.6643	73.29	0.7139	65.45	0.7268	60.61	0.7211	57.22

Une lecture attentive du tableau III. 18 et l'examen de la Figure III. 20 montre une meilleure résistance à la corrosion pour tous les échantillons plaqués avec d'extrait comme additif que ceux plaqués en leurs absence dans les deux bains. Il est intéressant de noter que le métal plaqué sans additif a enregistré une vitesse de corrosion de $2.1443 \text{ (mg.cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1})$ pour le bain de (**KCl**) et $1.8659 \text{ (mg.cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1})$ pour le bain de (**NaCl**). En revanche, les valeurs du taux de corrosion pour tous les substrats plaqués avec des additifs étaient comprises entre ($1.7754 \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ à 0.05 g.l^{-1} et $0.923 \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ à 0.4 g.l^{-1}) pour le bain de **KCl** et ($1.1103 \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ à 0.1 g.l^{-1} et $0.721 \text{ mg.cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$ à 0.35 g.l^{-1}) pour le bain de **NaCl**. De plus, la valeur la plus basse du taux de corrosion est enregistré par l'échantillon plaqué dans le bain de **KCl** en présence de 0.4 g.l^{-1} d'**EBCN** et 0.35 g.l^{-1} dans l'autre bain (**NaCl**), cela indique que les substrats obtenus en présence ces concentrations d'additifs montre une bonne efficacité' inhibitrice. Cette constatation est en bon accord avec les résultats de la polarisation potentielle et de l'impédance.

III. 3. 6. Morphologie de surface

Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, nous avons utilisé une microscopie optique, pour déterminer l'état de la surface de la couche de zinc déposée sur l'acier *E24-2* en absence et en présence des différentes concentrations de l'additif **EBCN**. Les micrographies des surfaces d'acier sont présentées sur la Figure III. 21.

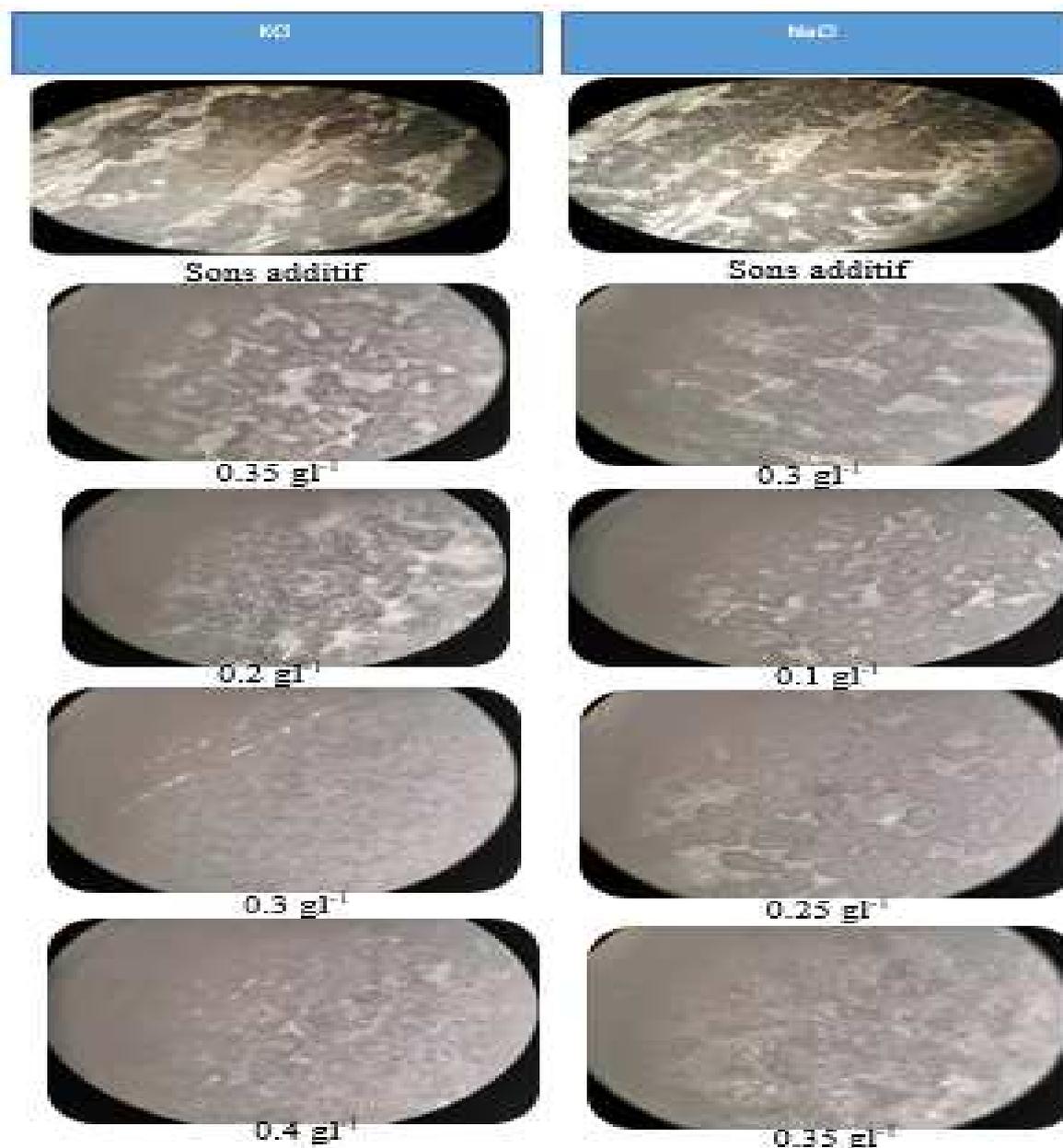


Figure III. 22 : Agrandissement des images des surfaces revêtues en absence et en présence de EBCN par microscope polarisant

D'après ces images, des espaces exempts de dépôt ont été remarqués sur la surface des échantillons en l'absence d'additif par rapport à celles revêtues en sa présence. En revanche, les surfaces des substrats revêtus lors de l'addition de 0.4 g^l⁻¹ d'additif EBCN dans le bain KCl et de 0.35 g^l⁻¹ dans le deuxième bain NaCl étaient meilleures. Cela indiquant que l'additif a optimisé le revêtement de zinc, ces constatations corroborent bien avec tous les résultats obtenus plus haut.

Références bibliographiques

1. Dieter, L.J.C.E.P.d.L.P.P.e.U.R., *Traite des matériaux: Corrosion et chimie de surfaces des métaux 12*. 1993.
2. Bensabra, D.H.J.U.d.J., *Cours de corrosion et protection des métaux*. 2016: p. 3-4.
3. Boudiba, S., et al., *Experimental, theoretical and mathematical studies of Echiium italicum L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium*. 2019. **6**(8): p. 086546.
4. Noureddine, D., *Propriétés Inhibitrice Des Extraits De Deux Plantes De La Famille Des Apiaceae Vis-A-Vis De La Corrosion De L'acier A283 Gr-C Destiné Pour La Fabrication Des Réservoirs De Stockage Des Hydrocarbures*. 2017.
5. Fiaud, C., C. Lemaitre, and N.J.L. Pébère, Paris, *Corrosion et anticorrosion, chapitre 13*. 2002.
6. de Soutenance, J., *Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master Thème*. 2020, Badji mokhtar–Annaba University.
7. Aramide, F.O.J.L.j.o.s., *Corrosion inhibition of AISI/SAE steel in a marine environment*. 2009. **15**(15): p. 47-52.
8. Asmara, Y.P., et al., *Application of plants extracts as green corrosion inhibitors for steel in concrete-a review*. 2018. **3**(2): p. 158-170.
9. Mehibil, R.J.U.d.S., *Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium*. 2008.
10. Addala, A., *Synthèse et application de nouvelles bases de Schiff dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction*. 2018.
11. Hamitouche, H.J.M.d.m., *étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines*. 2005.
12. Sastri, V.S., *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. Vol. 10. 2012: John Wiley & Sons.
13. Višekruna, A., et al., *Behaviour of Al–Ga alloy during cathodic polarization*. 2010. **40**(3): p. 621-630.
14. Qi, G., et al., *The attack initiation of Al-Zn-In-Sn anode by the segregation concentrating Zn, Sn and In*. 2009. **60**(3): p. 206-210.
15. Crolet, J.-L., et al., *Électrochimie de la corrosion en milieu corrosif épuisé*. 2015. **103**(1): p. 106.
16. Zerzour, I.E. and N. Gherraf, *Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca virosa L. et Verbascum thapsus L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H2SO4 2M*. 2020.
17. Salacruch, C., *Electrodéposition d'alliages zinc-nickel sur acier et post-traitement anti-corrosion sans chrome*. 2007, Toulouse 3.
18. Palou, R.M., O. Olivares-Xomelt, and N.V.J.D.i.c.p. Likhanova, *Environmentally friendly corrosion inhibitors*. 2014: p. 431-465.
19. Marouf, H., *Caractérisation structurale et mécanique du joint soudé de la liaison bimétallique Acier Ordinaire E36/Acier anti-usure NAXTRA70 utilisé par l'Unité Grue de Bejaïa dans l'assemblage de la pelle chargeuse et godet d'excavation*. 2012, Université Mouloud Mammeri.
20. Schorr Wiener, M. and B. Valdez Salas, *Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels*. 2018, Taylor & Francis.

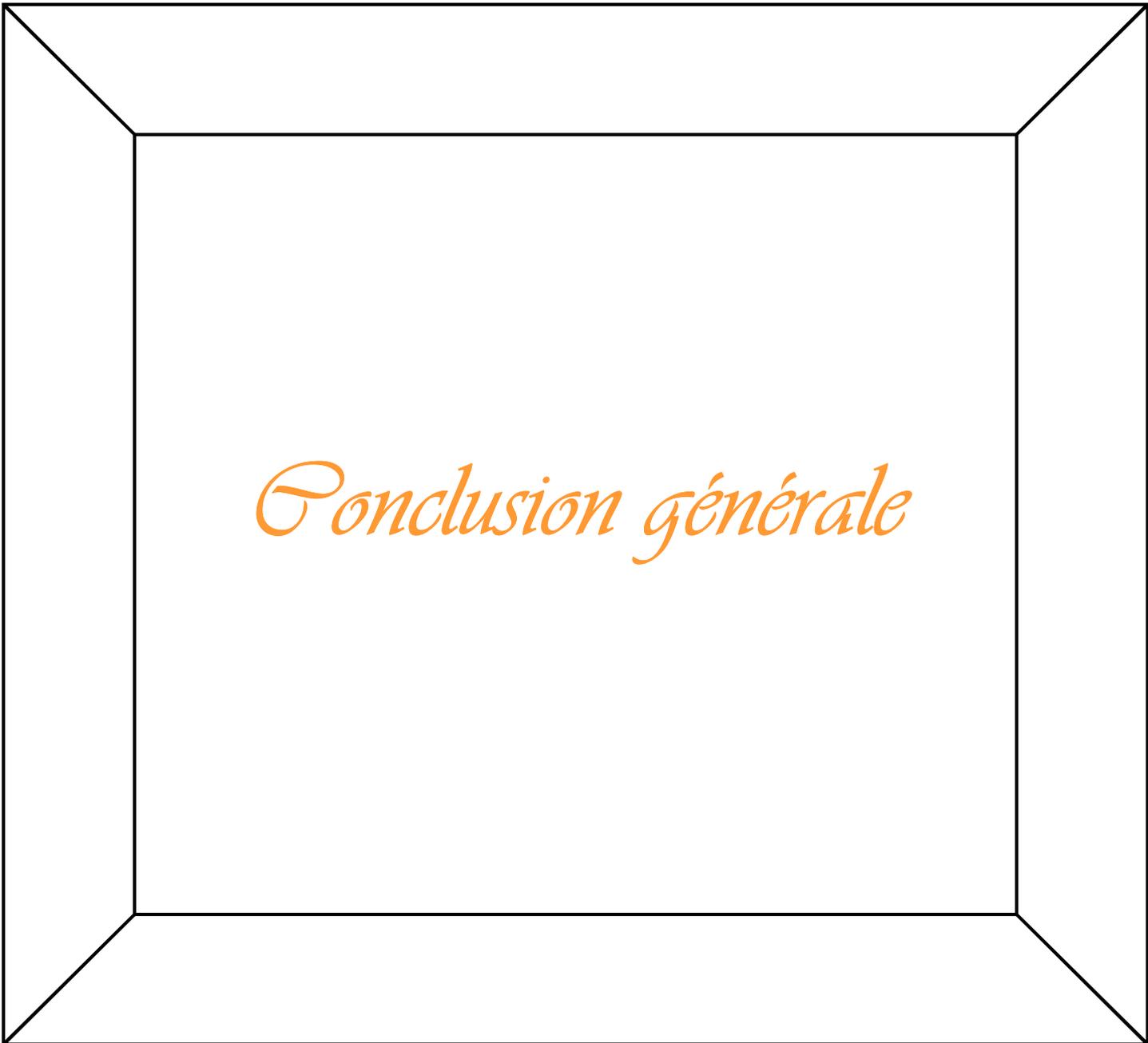
21. Eckmann, C. and S.J.M.R.G.Z. Shafik, *Leben dem Horus Pepi, Restaurierung und technologische Untersuchung der Metallsulpturen des Pharao Pepi I. aus Hierakonpolis (Vol. 59)*. 2005.
22. Audisio, S.J.M. and Techniques, *L'expertise en corrosion, les bases de données et les systèmes experts*. 2011. **99**(1): p. 65-80.
23. Hamdani, I., et al., *Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors*. 2018. **5**(2): p. 101-123.
24. Daufin, G. and J.J.L.L. TALBOT, *Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages*. 1971. **51**(507): p. 375-398.
25. Davies, D.E., *The proceedings of the 4th European symposium on corrosion inhibitors, Ferrara, September, 1975*. 1976, Pergamon.
26. Palanisamy, G.J.C.i., *Corrosion inhibitors*. 2019: p. 1-24.
27. Bentiss, F., M. Lebrini, and M.J.C.S. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system*. 2005. **47**(12): p. 2915-2931.
28. Ramani, V.A.J.M.P.S., *C4: NATURAL PRODUCTS CHEMISTRY*. **6**: p. 19.
29. Cheng, P., X.-q.J.D.T.o.E. Huang, and T. Research, *Effect of Salinity on Corrosion Behavior of DH36 Steel in Seawater Immersion Zone*. 2017(apetc).
30. Marmi, S., et al. *Corrosion Behavior of Electrodeposited Nickel Coating Reinforced by Cr₂O₃ Particles*. in *Defect and Diffusion Forum*. 2021.
31. Wayne, W. and G.J.C. Sonald, Paper n 04407, Schlumberger, Nace International, Houston, TX, *Green inhibitors—development and applications for aqueous systems*. 2004.
32. Maddache, N., *Étude du comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans un milieu aqueux chloruré en présence d'inhibiteurs de corrosion*. 2012, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara.
33. Cano, E., D. Lafuente, and D.M.J.J.o.S.S.E. Bastidas, *Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: a review*. 2010. **14**(3): p. 381-391.
34. Fouda, A., et al., *4-hydroxycoumarin derivatives as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solutions*. 2016. **7**(8): p. 2658-2678.
35. Sail, L., A. Benbrahim, and M.J.I.J.o.C.K. Mekami, *Analytical kinetic study of steel corrosion inhibition by Na₃PO₄ in synthetic concrete solutions*. 2019. **51**(2): p. 123-130.
36. Li, X., S. Deng, and H.J.C.S. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract*. 2012. **62**: p. 163-175.
37. Journal, n.J.B.C., *Fifth European Symposium on Corrosion Inhibitors*. 1981. **16**(2): p. 58-61.
38. Howard, R.H., R.C. Gallagher, and K.G.J.J.o.N.M. Field, *Mechanical performance of neutron-irradiated dissimilar transition joints of aluminum alloy 6061-T6 and 304L stainless steel*. 2018. **508**: p. 348-353.
39. Kumar, K.V., et al., *Seed extract of Psidium guajava as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium*. 2011. **27**(12): p. 1143-1149.
40. Keller, J.U. and R. Staudt, *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*. 2005: Springer Science & Business Media.
41. Brenner, H., *Adsorption Calculations and Modelling*. 2013: Elsevier.
42. Sherwin, J.A., *Langmuir monolayers in thin film technology*. 2011: Nova Science Publ.

43. Karge, H.G. and J. Weitkamp, *Adsorption and diffusion*. Vol. 7. 2008: Springer Science & Business Media.
44. Princen, H.J.J.o.c. and i. science, *Some aspects of spinning drop tensiometry*. 1995. **169**(1): p. 241-243.
45. Weber Jr, W.J., P.M. McGinley, and L.E.J.W.r. Katz, *Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport*. 1991. **25**(5): p. 499-528.
46. Toth, J., *Adsorption*. 2002: CRC Press.
47. Gamburg, Y.D. and G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*. 2011: Springer Science & Business Media.
48. Lupu, N., *Nanowires: Science and Technology*. 2010: BoD–Books on Demand.
49. Raphaël, B., et al., *Phytochemical study and antioxidant activities of Terminalia catappa L. and Mitragyna ciliata Aubrev and Pellegr medicinal plants of Gabon*. 2019. **7**(1): p. 33-38.
50. Bouhaddouda, N.J.D.d.D., Univ Badji Mokhtar, Annaba, *Activités antioxydante et antimicrobienne de deux plantes du sol local: Origanum vulgare et Mentha pulegium*. 2016.
51. Ech-Chahad, A., H. Farah, and L.J.A.S.R.I.d.S.e.T. Bouyazza, *Composition chimique de l'huile essentielle de Satureja calamintha (L.) Scheele du Maroc*. 2013. **9**(3): p. 77-81.
52. Božović, M. and R.J.M. Ragno, *Calamintha nepeta (L.) Savi and its main essential oil constituent pulegone: Biological activities and chemistry*. 2017. **22**(2): p. 290.
53. Karima, H., *Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodeposition*. 2020.
54. Da Rocha, J.C., J.A.d.C.P. Gomes, and E.J.C.S. D'Elia, *Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts*. 2010. **52**(7): p. 2341-2348.
55. Loto, C., et al., *Effect of Allium Cepa (Onion) Extract Additive on the Morphology of Zinc Electroplated Mild Steel in Acid Chloride Solution*. 2015. **9**(1): p. 3267-3277.
56. Stern, M. and A.L.J.J.o.t.e.s. Geary, *Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*. 1957. **104**(1): p. 56.
57. Luo, H., et al., *Characterization of electrochemical and passive behaviour of Alloy 59 in acid solution*. 2014. **135**: p. 412-419.
58. Muthukrishnan, P., et al., *Anticorrosive activity of Kigelia pinnata leaves extract on mild steel in acidic media*. 2014. **45**(10): p. 4510-4524.
59. Hirschorn, B., et al., *Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films: II. Applications*. 2010. **157**(12): p. C458.
60. Moretti, G., et al., *5-Amino-and 5-chloro-indole as mild steel corrosion inhibitors in 1 N sulphuric acid*. 1996. **41**(13): p. 1971-1980.
61. Carr, G.B.J.J.o.t.C.D.A., *Microscopes in endodontics*. 1992. **20**(11): p. 55-61.
62. Merzoug, B., *Contribution a l'étude phytochimique de deux plantes de la famille des Apiaceae: Carum montanum Coss. & Dur. et Bupleurum montanum Coss.* 2009, Thèse de doctorat." Phytochimie". Université Mentouri-Constantine.
63. El Ouali, Y., et al., *Evaluation of Pelargonium extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties*. 2015. **41**(10): p. 7125-7149.
64. Pereira, S.S.d.A.A., et al., *Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution*. 2012. **65**: p. 360-366.

65. Degallaix, S., *Traité des Matériaux: Tome 2, Caractérisation expérimentale des matériaux: propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. Vol. 1. 1998: PPUR presses polytechniques.
66. Chevalier, M., et al., *Investigation of corrosion inhibition efficiency of Amazonian tree alkaloids extract for C38 steel in 1M hydrochloric media*. 2019: p. 1208-1223.
67. Desimone, M., G. Gordillo, and S.N.J.C.S. Simison, *The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution*. 2011. **53**(12): p. 4033-4043.
68. Gürten, A.A., et al., *The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base*. 2015. **27**: p. 68-78.
69. Kalla, A., et al., *Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ solution by Thapsia villosa extracts*. 2016. **7**(4): p. 419-429.
70. Umoren, S., et al., *Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sida acuta for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques*. 2016. **9**: p. S209-S224.
71. Verma, C., M. Quraishi, and A.J.J.o.t.T.I.o.C.E. Singh, *A thermodynamical, electrochemical, theoretical and surface investigation of diheteroaryl thioethers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl*. 2016. **58**: p. 127-140.
72. Mourya, P., et al., *Eco-friendly inhibitors for copper corrosion in nitric acid: experimental and theoretical evaluation*. 2016. **47**(1): p. 47-57.
73. Pitchaipillai, M., et al., *Benevolent behavior of Kleinia grandiflora leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution*. 2014. **21**(11): p. 1083-1095.
74. Ostovari, A., 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., 2009. **51**: p. 1935-1949.
75. Ahmad, I., R. Prasad, and M. A.Quraishi, *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media*. Corros. Sci., 2010. **52**: p. 1472-1481.
76. Lebrini, M., et al., *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckil plant* Corros. Sci., 2011. **53**: p. 687-695.
77. Goulart, C.M., et al., *Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors*. Corros. Sci. , 2013. **67**: p. 281-291.
78. Krim, O., et al., *2,5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl*. Portugaliae Electrochim. Acta., 2008. **26**: p. 283-289.
79. Deng, S. and X.J.C.S. Li, *Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions*. 2012. **55**: p. 407-415.
80. Singh, A.K. and M.J.I.J.o.E.S. Quraishi, *Study of some bidentate schiff bases of isatin as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution*. 2012. **7**(4): p. 3222-3241.
81. Ostovari, A., 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, α -d-Glucose and Tannic acid)*. 2009. **51**(9): p. 1935-1949.
82. Kumar, D., V. Jain, and B.J.C.S. Rai, *Unravelling the mechanisms of corrosion inhibition of iron by henna extract: A density functional theory study*. 2018. **142**: p. 102-109.
83. Li, X., S. Deng, and H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract*. Corros. Sci., 2012. **62** p. 163-175.

84. Singh, A.K., S. Mohapatra, and B. Pani, *Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel : Gravimetric and electrochemical study*. J. Ind. Eng. Chem., 2016. **33** p. 288-297.
85. Pereira, S.S.d.A.A., et al., *Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution* Corros. Sci. , 2012. **65**: p. 360-366.
86. Yadav, M., et al., *Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N 80 steel in hydrochloric acid*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **213**: p. 122-138.
87. Hegazy, M., et al., *Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid*. 2012. **65**: p. 67-76.
88. Hamdy, A. and N.S.J.E.J.o.P. El-Gendy, *Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium*. 2013. **22**(1): p. 17-25.
89. Hodaifa, G., et al., *Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones*. 2013. **49**: p. 526-534.
90. Verma, C., et al., *5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation*. 2015. **212**: p. 209-218.
91. Bobina, M., et al., *Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor*. 2013. **69**: p. 389-395.
92. Armstrong, R., R. Firman, and H.J.F.D.o.t.C.S. Thirsk, *The AC impedance of complex electrochemical reactions*. 1973. **56**: p. 244-263.
93. Armstrong, R., et al., *The anodic dissolution of molybdenum in alkaline solutions—electrochemical measurements*. 1977. **84**(1): p. 61-72.
94. Bentiss, F., et al., *Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations*. 2003. **45**(2): p. 371-380.
95. Elkadi, L., et al., *The inhibition action of 3, 6-bis (2-methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media*. 2000. **42**(4): p. 703-719.
96. Martinez, S. and M.J.J.o.A.E. Metikoš-Huković, *A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors*. 2003. **33**(12): p. 1137-1142.
97. McCafferty, E.J.C.s., *On the determination of distributed double-layer capacitances from Cole-Cole plots*. 1997. **39**(2): p. 243-254.
98. Ghazoui, A., et al., *The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl*. 2017. **693**: p. 510-517.
99. Zhang, Z., et al., *Synergistic inhibition behavior between indigo carmine and cetyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corroded in a 0.5 M HCl solution*. 2015. **357**: p. 845-855.
100. Grossi, M., B.J.J.o.s. Riccò, and s. systems, *Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review*. 2017. **6**(2): p. 303-325.
101. Aikens, D., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 1983, ACS Publications.
102. Loto, C.J.I.J.o.E.S., *Influence of Ananas comosus juice extract as additive on the electrodeposition of zinc on mild steel in acid chloride solution*. 2012. **7**: p. 10748-10762.
103. Loto, C., A. Olofinjana, and A.J.I.J.o.E.S. Popoola, *Effect of Saccharum officinarum juice extract additive on the electrodeposition of zinc on mild steel in acid chloride solution*. 2012. **7**: p. 9795-9811.

104. Bolts, B.L.J.E.C.S., *Student Housing Corporation Project NO. C1486 COED Residence Hall Floors 9-10 Bathroom Renovation*. p. 17.
105. Astm, D.J.A.I., 523-89, *Standard Test Method for Specular Gloss*. 1999.
106. Standardization, I.J.I.O.f.S., *ISO 2813: Paints and Varnishes--Determination of Gloss Value at 20 Degrees, 60 Degrees and 85 Degrees*. 2014.
107. Xanthakos, P.P., *Ground anchors and anchored structures*. 1991: John Wiley & Sons.
108. Youssef, K.M., C. Koch, and P.J.J.o.t.E.S. Fedkiw, *Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes*. 2004. **151**(2): p. C103.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'ensemble des travaux élaborée dans ce travail de mémoire de master, a porté sur la contribution à la protection de l'environnement, et ceux par la lutte contre la corrosion à travers deux l'utilisation des extraits de la plante "*Clinopodium nepeta*", comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier "**API5L-X60**" et comme additifs dans les bains d'électrozingage de l'acier "**E24-2**".

Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique et celles de polarisations ont été confirmés par les mesures électrochimiques d'impédance. Ces résultats ont montré que l'ajout des extraits investigués (**EBCN**, **EACN** et **EDCN**) dans la solution de HCl, ont augmenté l'efficacité inhibitrice et ralentissait le processus de la corrosion de l'acier **API5L-X60**.

Les résultats obtenus des paramètres thermodynamiques ont montré que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface était physique pour tous les extraits, suivant le modèle de **Freundlich** pour **EACN** et **EDCN** et celui de **Langmuir** pour **EBCN**.

Les courbes de polarisation ont montré que ces extraits sont des inhibiteurs de type mixte, avec une spontanéité des réactions sur la surface de l'acier **API 5L X60**.

Le tracé des courbes d'impédance a montré que ces extraits s'adsorbent à la surface du métal avec une résistance de polarisation croissante, ce qui peut être attribué à l'adsorption de ces extraits en formant une couche protectrice (film) sur la surface de l'acier au carbone.

L'emploi du **EBCN** avec différentes concentrations, en tant qu'additif dans le bain électrolytique de NaCl a généré une qualité de dépôt meilleure que celle obtenue pour le substrat revêtu dans le bain de KCl, cependant, l'efficacité inhibitrice était presque pareille pour les deux et le taux de corrosion des échantillons revêtus dans le bain NaCl était moins que ceux revêtus dans le bain de KCl.

Après l'estimation de la composition du bain électrolytique, une diminution de la quantité des composants consommée dans le bain qui contenait le NaCl vis-à-vis celle du bain qui contenait le KCl était remarquable. Ce résultat apporte du bénéfice important à l'économie industrielle.

Pour une valorisation plus étendue de la plante investiguée, de nombreuses perspectives sont envisagées à savoir :

- ✓ Evaluer la synergie entre les extraits à la recherche d'une meilleure efficacité.
- ✓ L'étude peut être étendue pour analyser l'effet de ces extraits dans d'autres médias corrosifs et sur d'autres types d'aciers.

- ✓ Tester leur convenance vis-à-vis les différentes industries existantes ayant recours à ces produits.
- ✓ Enfin, une analyse chimique par HPLC couplée à la masse de ces extraits est importante afin d'avoir une idée sur les composés actifs responsables de cette inhibition de corrosion.