



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Larbi Tébessi -Tébessa

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

MEMOIRE de MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière: Chimie
Option : Chimie des Produits Naturels
Thème :

**Etude et modélisation mathématique de
l'inhibition de la corrosion de l'acier au
Carbone dans un milieu acide par l'extrait
dichlorométhane de *Chamomilla recutita***

Présenté par :

Mezarguia Iman

Slimani Ikram

Devant le jury:

Boudiba Sameh	MCA	Université Larbi Tébessi	Présidente
Chabi Kaouther	MCB	Université Larbi Tébessi	Examinatrice
Boukhedena Wafia	MCB	Université Larbi Tébessi	Rapporteuse

Date de soutenance : 22/06/2021



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : *Mezarguina Iman / Slimani Ibram*

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

N° de carte d'étudiant : *15.1534.03.9654 / 16.1634.01.9876*

Année universitaire : *2020/2021*

Domaine : *Science de la matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie des produits naturels*

Intitulé du mémoire : *Etude et modélisation mathématique de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide par l'extrait dichlorométhane de chamomille recutita*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

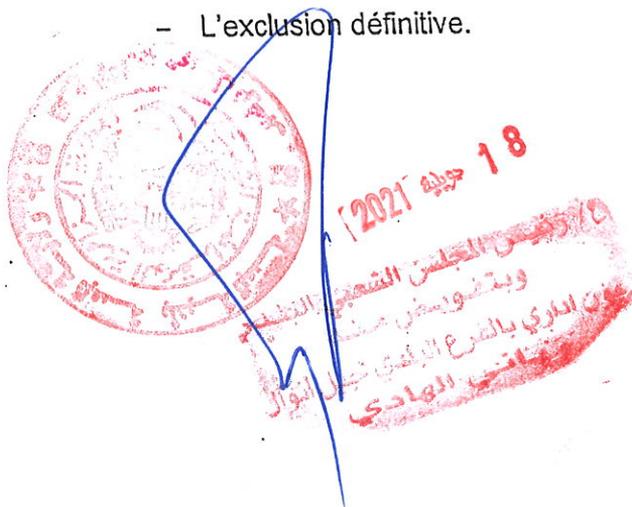
Sanctions en cas de plagiat prouvé :

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

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

Fait à Tébessa, le : *18/07/2021*

Signature de l'étudiant(e) :





Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pourvoir réaliser ce travail de recherche pendant la période de ma grossesse.

Je dédie entièrement ce travail

À mon père et ma mère, ELHADI & HOUDA, mes piliers, mes exemples, mes premiers supporteurs et ma plus grande force, merci pour votre présence, vos soutiens, et surtout votre amour, merci de n'avoir jamais douté de moi. Tout ce que j'espère, c'est que vous soyez fiers de moi aujourd'hui.

À mon frère MAHMOUD et mes sœurs, ZAINEB, TOUTA, GHADIR et NARDJESSE, qui rendent la vie douce avec leur rire.

Enfin je dédie ce travail à mon mari SAMIR depuis m'encourage, me comprend et a toujours été à mes côtés, et son amour sincère pour moi, et ma nouvelle, ma petite fille ALIA ROUKAYA. Les plus grandes sources de mon bonheur.

Que dieu eux donne du bonheur, santé et réussite.

IKRAM





Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux être le plus chers au monde, qui ont souffert nuit et jour pour nous couvrir de leur amour, mes parents.

A Mon Père Mahmoud en vous, je vois un père dévoué à sa famille. Ta présence en toute circonstance m'a mainte fois rappelé le sens de la responsabilité. Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études sans ils, je n'aurais certainement pas entamé d'études longues. Ce mémoire représente donc l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de ma scolarité.

A ma source de bonheur, la prunelle de mes yeux, ma mère Hdouda merci pour vous être sacrifiée pour que vos enfants grandissent et prospèrent, merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de la vie, au bien être de vos enfants, merci pour vos prières, votre soutien dans les moments difficiles, pour votre courage et patience...

Que le bon ALLAH vous garde en bonne santé

Je dédie aussi ce modeste travail a mes très chers frères chaqu'un de son nom : Hakim, Bennani, Salah, Bassem je vous souhaite tout le bonheur que vous méritez. Puisse Allah, le Très-Haut, vous accorde une vie heureuse et un avenir prospère.





Mes neveux: Mohamed Iyes, Abdoullah Iyed, Joulia, Taki Eddine, Balkis.

Ma très chère sœur : Maroua vous accorde une vie heureuse et un avenir prospère.

Ma très chère amies et sœurs :Rahma, Dana, Amel, Soumia, Ikram, Yousra, Linda, Maroua...symboles de tendresse et de fidélité. Qu'Allah illumine ta tombe et t'accueil dans son vaste paradis que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à mon éducation.

A mes oncles, mes tantes, cousins, cousines, et toute ma famille sons exception. Tous ceux qui ont

Contribué un jour à mon éducation.

A toutes mes collègues et amies de la promotion de Chimie de produit naturelle promotion 2021. Qui j'ai passé mes meilleurs moments Qui resteront un bon souvenir pour toujours.

IMANE



Remerciement

Nos remerciements vont avant tout à notre Dieu, créateur pour cette faveur qu'Il a bien voulu nous accorder. Nous lui donnons toute la Gloire et toute la Louange.

Nos remerciements

S'adressent particulièrement et très sincèrement

Au Dr. BOUKHEDENA Wafia

Nous avons l'honneur pour son encadrement de qualité, ses conseils et critiques constructives, sa patience, ainsi pour le temps qu'elle a consacré à la réalisation de ce travail.

Son sens élevé du devoir, le fait d'être toujours montré à l'écoute ainsi que sa rigueur scientifique impose l'estime et le respect.

Nous vous remercions infiniment.

Nous tenons à remercier les membres du jury

Dr. BOUDIBA et Dr. CHABI

Pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'elles nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer notre travail.



• Abstract

The adsorption behavior of the dichloromethane extract of "*Chamomilla recutita*" (EDCR) on carbon steel and its inhibitory action on corrosion in aqueous HCl 1 M solution was examined using different corrosion methods, methods assessment, such as weight loss, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained have shown that the inhibitory nature of this product increases with the concentration, but it is inversely related to the temperature. Tafel curves revealed that this compound (EDCR) has the properties of a mixed inhibitor. The inhibitory effect of this compound was interpreted through its adsorption to the metal surface, so the adsorption process follows the Temkin's isotherm. The discussion of kinetic and thermodynamic parameters such as activation energy, enthalpy, entropy and adsorption free energy was also the subject of this work. Response Surface Methodology (RSM) was used to study and statistically analyze the corrosion inhibition of steel in hydrochloric acid medium by (EDCR). The results show a concordance between the predicted and experimental responses.

Keywords: Corrosion, Inhibition, Carbon Steel, Plant extract, Adsorption, Design of Experiments

• ملخص

تم فحص سلوك الامتزاز لمستخلص ثنائي كلورو ميثان لنبته *Chamomilla recutita* (EDCR) على الفولاذ الكربوني وعمله المثبط للتآكل في محلول مائي حمض الهيدروكلوريك 1 مولاري باستخدام طرق تآكل مختلفة ، وطرق التقييم ، مثل فقدان الوزن ، والاستقطاب الديناميكي الفعال ، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الطبيعة المثبطة لهذا المنتج تزداد مع التركيز ، ولكنها مرتبطة عكسياً بدرجة الحرارة. كشفت منحنيات التافل أن هذا المركب يمتلك خصائص مثبط مختلط. تم تفسير التأثير المثبط لهذا المركب من خلال امتصاصه لسطح المعدن ، وبالتالي فإن عملية الامتزاز تتبع متساوي الحرارة $n_{mki}Te$. مناقشة المعلمات الحركية والديناميكية الحرارية مثل طاقة التنشيط، المحتوى الحراري ، الانتروبيا والطاقة الخالية من الامتزاز كان أيضا موضوع هذا العمل. تم استخدام منهجية سطح الاستجابة لدراسة تثبيط التآكل الفولاذ الصلب في وسط حمض الهيدروكلوريك وتحليله إحصائياً. تظهر النتائج توافقاً بين الاستجابات المتوقعة والتجريبية.

الكلمات المفتاحية: تآكل ، تثبيط ، فولاذ ، مستخلص نباتي ، امتزاز ، تصميم تجريبي

• Résumé

Le comportement d'adsorption de l'extrait dichlorométhane de *Chamomilla recutita* (EDCR) sur l'acier au carbone et son action inhibitrice sur la corrosion dans la solution aqueuse HCl 1 M a été examiné à l'aide de différentes méthodes de corrosion, méthodes d'évaluation, telles que la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que le caractère inhibiteur de ce produit augmente avec la concentration mais il est inversement lié à la température. Les courbes de Tafel ont révélé que ce composé (EDCR) possède les propriétés d'un inhibiteur mixte. L'effet inhibiteur de ce composé a été interprété à travers son adsorption sur la surface métallique, donc le processus d'adsorption suit l'isotherme de Temkin. La discussion des paramètres cinétiques et thermodynamiques tels que l'énergie d'activation, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'adsorption a également fait l'objet de ce travail. La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour étudier et analyser statistiquement l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu acide chlorhydrique par (EDCR). Les résultats montrent une concordance entre les réponses prédites et expérimentales.

Mots clés : Corrosion, Inhibition, Acier, Extrait de plante, Adsorption, plan d'expérience

• Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
t	Temps	Heure
s	Surface de l'acier	Cm ²
m	Masse	mg
C_s	Concentration de l'eau dans la solution	10 ⁶ mg. -1
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm ² .h
EI	Efficacité inhibitrice	%
Y	Réponse prédite par le modèle	
θ	Taux de recouvrement	-
I_{corr}	Densité du courant de corrosion	mA/cm ²
α	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la	-
R_p	Résistance de polarisation	Ω. Cm ²
K_{ads}	Constant d'équilibre du processus d'adsorption.	l/mg
C_{inh}	Concentration en inhibiteur.	(mg/l) ou (ppm)
E_{corr}	Potentiel de corrosion	mV
Z	Impédance	Ω. Cm ²
T	Température	°K
R_p	Résistance de polarisation	Ω.cm ²
E	Potentiel	V
R	Constante des gaz parfait	J/K.mol
ΔG°_{ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
ΔH_a	Enthalpie d'activation	J/mol.
ΔS_a	Entropie d'activation)	J/mol.
ΔS°_{ads}	Entropie standard d'adsorption	J/mol. K
ΔS°_a	Entropie standard d'activation	J/mol.K
ΔH°_a	Enthalpie standard d'activation	KJ/mol
ΔH°_{ads}	Enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
E_a	Energie d'activation	KJ/mol

E_{ainh}	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	
h	Constante de Planck	Atome/mol
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ohm. cm ²
C_{dl}	Capacité de la double couche	μ.F.cm ⁻²
E_{Iimp}	Efficacité inhibitrice de l'extrait dans les conditions	
Z	Partie imaginaire de l'impédance	Ohm. cm ²
β_a	Coefficient de Tafel anodique	mV
β_c	Coefficient de Tafel cathodique	mV
R², R²_{ajusté}	Coefficients de détermination	
y	Réponse de la model	
X_i, X_j, X_k	Niveaux des facteurs i, j et k	
i, j et k	Facteurs de plan	
α₀	Coefficient constant du modèle	
α_i	Coefficient du facteur i	
α_{ij}	Coefficient du terme x ₁ x ₂	
X1. X2	Facteurs codées du model	
R	Coefficient de corrélation	

• Liste des figures

Première partie : synthèse bibliographique	
Figure I.1 : Schémas du phénomène de corrosion	6
Figure I.2 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	7
Figure I.3 : Corrosion localisée	8
Figure II.1 : Domaine du facteur	16
Figure II.2 : Surface de réponse	16
Figure II.3 : Représentation d'un domaine d'étude à deux facteurs	17
Figure II.4 : Points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.	17
Figure II. 5 : Effet d'un facteur	18
Figure II. 6 : Courbes d'interactions	19
Figure II. 7 : Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.	21
Figure II.8 : Courbe d'iso-réponses et surface de réponses	25
Deuxième partie : étude expérimentale	
Figure. I.1 : Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).	31
Figure. I.2 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique	32
Figure.I.3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	33
Figure. I.4 : Dispositif de mesures électrochimiques	33
Figure. I.5 : Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques	34
Figure. I.6 : Appareil de polissage (Grinder-Polishe)	35
Figure II.1 : Evolution de la vitesse de corrosion V_{corrG} à partir des mesures de la perte de poids	39

Figure II.2 : Evolution de l'efficacité inhibitrice EIG (%) en fonction de la concentration de l'EDCR.	40
Figure II.3 : Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier XC35 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EDCR	41
Figure II.4 : Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier XC35 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EDCR à 25°C	42
Figure III.5 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes concentrations à 25°C	44
Figure II.6 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'EDCR obtenue par les trois méthodes : (a) pondérale, (b) Tafel, (c) EIS.	46
Figure II.7 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion avec et sans inhibiteur de l'acier XC35 dans HCl 1M.	47
Figure II.8 : Evolution de la perte de masse de HCl (1 M) en fonction de la température après un temps d'immersion de 5 h.	49
Figure II.9 : Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EDCR.	50
Figure II.10 : Variation de $\text{Ln} \left(\frac{V_{corr}}{T} \right)$ en fonction de l'inverse de la température les différentes concentrations de EDCR	52
Figure II.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes températures.	54
Figure II.12 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes températures.	54
Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures.	55
Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes températures	55
Figure II.15 : Evolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température	57
Figure III. 1 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la concentration d'EDCR	63
Figure III.2 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la température	63
Figure III. 3 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et le temps d'immersion.	64

Figure III.4 : Efficacité inhibitrice prédite par rapport aux valeurs expérimentales	65
Figure III.5 : Réponses mesurée en fonction des réponses calculée.	70
Figure III.6: Diagramme des résidus	72
Figure III.7 : Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés du temps d'immersion et la température, C = 400mg/L sur l'efficacité d'inhibition de l'EDCR	73
Figure III.8 : Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés de la concentration de l'EDCR et la température, t = 3 h sur l'efficacité d'inhibition de l'EDCR	73
Figure III.9 : Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés de la concentration de l'EDCR et le temps d'immersion, T = 45°C sur l'efficacité d'inhibition de l'EDCR.	74

• Liste des tableaux

Première partie : synthèse bibliographique	
Tableau II.1 : Nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan BB	22
Tableau II.2 : Niveaux de facteurs codés pour un plan Box-Behnken d'un système à trois facteurs	23
Deuxième partie : étude expérimentale	
Tableau I.1 : Composition chimique de l'acier XC35	34
Tableau II.1 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EDCM.	38
Tableau II.2 : Influence de la concentration d'EDCR sur l'efficacité inhibitrice	39
Tableau II.3 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EDCR	42
Tableau II.4 : Paramètres impédance- métriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EDCR	45
Tableau II.5 : Paramètres de corrosion de l'acier XC35 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EDCR à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids	48
Tableau II.6 : Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EDCR	52
Tableau II.7 : Valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures.	56
Tableau II.8 : Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures	56
Tableau II.9 : Paramètre thermodynamique de l'EDCR en milieu HCl 1M pour différentes températures	57

Tableau III.1: Niveaux des facteurs utilisés dans le plan Box-Behnken.	60
Tableau III. 2 : Matrice de Box-Behnken de l'efficacité inhibitrice d'EDCR obtenues par des mesures de perte de poids.	62
Tableau III.3 : Corrélations entre la variation de la réponse en fonction des trois facteurs	64
Tableau III.4 : ANOVA pour un modèle quadratique estimé pour l'efficacité inhibitrice obtenue par des mesures de perte de poids.	66
Tableau III.5 : Coefficients de régression estimés pour l'efficacité inhibitrice après exclusion des termes non significatifs (unité codée)	68
Tableau III.6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées	69
Tableau III.7 : Calcul des résidus	71
Tableau III.8 : Efficacité d'inhibition en fonction de la température et de la concentration d'EDCR des valeurs expérimentales et calculées d'après le modèle	76

• Table des matières

<i>Introduction générale</i>		1
Première partie : synthèse bibliographique		
Chapitre I : Corrosion des métaux		5
	I.1.Introduction	5
	I.2. Définition	5
	1.3. Principaux facteurs responsables de la corrosion	6
	1.4. Types de corrosion	6
	I.4.1. Corrosion chimique (sèche)	7
	I.4.2. Corrosion électrochimique (humide)	7
	I.4.3. Corrosion biochimique (bactérienne)	7
	1.5. Morphologie de la corrosion	7
	1.5.1. Corrosion uniforme (généralisée)	7
	I.5.2. Corrosion localisée	8
	I.5.2.1. Corrosion galvanique	8
	I.5.2.2. Corrosion par	8
	I.5.2.3. Corrosion sélective	8
	I.5.2.4. Corrosion intergranulaire	8
	I.5.2.5. Corrosion-érosion	8
	I.5.2.6. Corrosion sous contrainte	9
	I.5.2.7. Corrosion caverneuse	9
	I.5.2.8. Corrosion-fatigue	9
	I.6. Facteurs influençant la corrosion	9

I.6.1. Influence de l'oxygène	9
I.6.2. Influence du Ph	9
I.6.3. Salinité	9
I.6.4. Température	10
I.6.5. Facteurs métallurgiques	10
I.7. Réaction de corrosion	10
I.8 Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs	11
I.8.2. Mécanismes et principes d'action	12
I.8.3. Utilisation de composés à base de plantes comme inhibiteurs de corrosion	12
I.8.4. Types d'adsorption	12
I.8.4.1. Adsorption physique (Physisorption)	13
I.8.4.2. Adsorption chimique (Chimisorption)	13
I.8.5. Influence de la concentration	13
I.8.5. Energie libre d'adsorption	14
Chapitre II : Généralités sur les plans d'expériences et les notions statistiques	15
II.1 Introduction	15
II.2 Les principaux avantages des plans d'expériences	15
II.3 Généralités sur les plans d'expériences	15
II.4 Stratégie de la méthodologie de la recherche expérimentale	20
II.5 Types des plans d'expériences	20
II.6 Les plans de Box-Behnken (BB)	20
II.6.1 Définition	21
II.6.2 Construction	21
II.6.2 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	23

	II.6.3 Avantage du modèle de Box-Behnken	23
	II.7. Calcul et raffinement du modèle	24
	II.7.1. Analyse de la variance	24
	II.7.2. Fisher (F-value)	24
	II.7.3. Probabilité (P-value)	24
	II.7.4. Coefficients de détermination (R^2, R^2 ajusté)	24
	II.7.5. Résidus	25
	Références bibliographiques	26
Deuxième partie : étude expérimentale		
	Chapitre I : Matériel et Méthodes	30
	I.1 Mesures et méthode gravimétrique	30
	I.2 Mesure et méthode électrochimiques	31
	I.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)	31
	I.2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique	32
	I.2.3 Courbes de polarisation	32
	I.3 Procédures expérimentales	34
	I.3.1 Matériau utilisé	34
	I.3.2 Préparation des plaques d'acier	35
	I.3.3 Préparations des solutions	35
	I.3.4 Formulation inhibitrice	35
	Chapitre II : Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait dichlorométhane de de la plante "Chamomilla recutita" en milieu acide	36
	II.1. Introduction	36
	II.2. Détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode pondérale (Gravimétrie)	37

II.2.1. Principe	37
II.2.2. Effet du temps d'immersion	37
II.2.3. Effet de la concentration	38
II.3. Comportement électrochimique et efficacité inhibitrice	40
II.3.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'extrait (OCP)	40
II.3.2. Détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode de Tafel	41
II.3.3. Détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	43
II.4. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques	45
II.5. Influence de la température sur la vitesse de corrosion par les mesures de la perte de poids	46
II.3.1 Détermination des énergies d'activation	50
II.3.2 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption	53
Chapitre III : Application des plans d'expérience à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide	59
III.1 Introduction	59
III.2 Réponse	59
III.3 Facteurs influençant	59
III.4 Choix du plan d'expériences	60
III.5 Plan de Box-Behnken	61
III.6 Résultats statistiques et interprétation	62
III.6.1 Analyse descriptive	62
III.6.2 Détermination du modèle mathématique	67
III.6.3 Validation du modèle	68
III.6.3.1. Validation primaire du modèle	69

	III.6.3.2. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées	70
	III.6.4 Analyse des résidus	70
	III.6.5. Effets des variables de processus	72
	III.6.6. Comparaison entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et calculée d'après le modèle	75
Références bibliographiques		78
<i>Conclusion générale</i>		82



INTRODUCTION

GENERALE

• Introduction générale

La corrosion est la dégradation des métaux au contact de l'environnement, toutes fois la prévention est le meilleur moyen de la combattre. Ceci nécessite de plus en plus de recherches sur les moyens de prévenir ses effets néfastes sur les métaux et alliages. Les métaux en général sont largement utilisés dans l'industrie, en particulier l'acier au carbone qui est considéré comme un matériau de choix, à cause de son coût relativement bas et de sa bonne résistance mécanique. Il est souvent utilisé comme matériau de construction pour les réacteurs, les systèmes d'échange de chaleur et les chaudières ainsi que les réservoirs de stockage et les pipelines de transport de pétrole et de gaz [1-3]. Les métaux nécessitent un prétraitement la plupart du temps basé sur des solutions acides telles que la solution d'acide chlorhydrique qui est largement utilisé dans l'industrie : nettoyage, décapage, acidification d'huile, détartrage et procédés pétrochimiques, ce qui donne lieu à une corrosion indésirable des métaux. Il existe plusieurs méthodes pour contrôler la corrosion des métaux, mais l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion reste la meilleure et la plus pratique [4-7]. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances organiques et inorganiques qui sont ajoutées à l'environnement corrosif pour réduire ou éliminer la corrosion. De nombreux inhibiteurs inorganiques se sont avérés toxiques, coûteux et rares [8], ce qui limite leur utilisation. Des efforts ont été faits pour substituer ces inhibiteurs par d'autres qui sont moins chers, biodégradables, renouvelables, écologiques, non toxiques plus efficaces et respectueux de l'environnement [9-12]. Il est largement rapporté que des extraits de matières végétales contrôlent la corrosion de divers métaux tels que l'acier doux [13, 14]. Les extraits de plantes constituent des sources extrêmement riches de composés chimiques naturels abondants qui sont respectables de l'environnement, à faible coût, et renouvelables.

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

La méthode de surface de réponse (RSM) est une technique statistique efficace pour prédire les conditions d'exploitation optimales nécessaires pour minimiser les essais expérimentales de la corrosion de l'acier en incorporant tous les facteurs considérés et influençant ce phénomène.

Le mémoire est divisé en deux parties : la première partie est structurée en deux chapitres qui sont dédiés à une synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et sur les méthodes statistiques. La seconde partie est réservée aux méthodes permettant l'analyse et la compréhension du phénomène de la corrosion et à l'étude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl (1M). L'effet de la concentration, l'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion, l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur ainsi que de la mise en évidence du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur ont été examinés. Une étude d'optimisation basée sur les plans d'expérience a été réalisée.

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

• *Références bibliographiques*

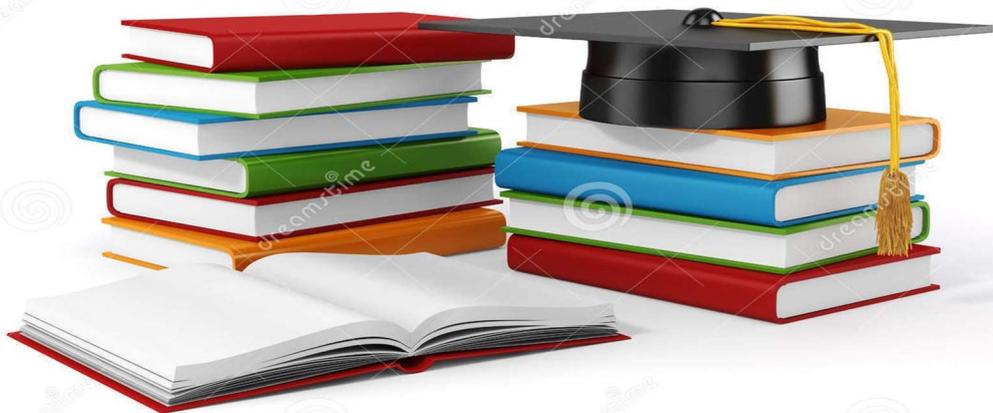
- [1] L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, Quinoxaline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium: Electrochemical and Quantum Chemical Studies. *Physica*, Vol. 76, pp. 109–126, (2016).
- [2] A.-K. Singh, M.A. Quraishi, Study of Some Bidentate Schiff Bases of Isatin as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 7, pp. 3222–3241, (2012).
- [3] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol.41, pp. 1002-1021, (2019).
- [4] G. Trabanelli, Inhibitors-An old remedy for a new challenge, *Corrosion Journal*, Vol. 6, pp. 410-419, (1991).
- [5] J. Liu, W. Yu, J. Zhang, S. Hu, L. You, G. Qjao, Molecular modeling study on inhibition performance of imidazolines for mild steel in CO corrosion, *Applied Surface Science*, Vol.256, pp. 4729-4733, (2010).
- [6] B.I. Ita, A Study of corrosion inhibition of mild steel in 0.1M hydrochloric acid by o-vanillin hydrazone, *Bulletin of electrochemistry*, Vol.8, pp. 363-370, (2004) .
- [7] S.A. Odoemelam, N.O.Eddy, Sparfloxacin and norfloxacin as corrosion inhibitors for mild steel: kinetics, thermodynamics and adsorption consideration, *Journal of Materials Science*, Vol.4, pp. 1-8, (2008).
- [8] O. Sanni, A.P.I. Popoola, O.S.I. Fayomi, Enhanced corrosion resistance of stainless steel type 316 in sulphuric acid solution using eco-friendly waste product, *Results in Physics*, Vol.9, pp. 225-230, (2018).
- [9] N. Kavitha, P. Manjula, Synergistic effect of water hyacinth Leaves – Zn^{2+} system in corrosion inhibition of mild steel in aqueous medium. *Research Desk*, pp.400-409, (2014).
- [10] A. Roumaissa, A. Kahoul & F. Naamoune, Inhibition of calcium carbonate de position on stainless steel using olive leaf extract as a green inhibitor, *Environmental Technology*, pp. 14-22, (2017).
- [11] IO. Owate, OC. Nwadiuko, Dike II, Isu JO, L. Nnanna, Inhibition of Mild Steel Corrosion by *Aspilia africana* in Acidic Solution. *American Journal of Materials Science*, pp. 144-149, (2014).

- [12] Luo LD, Huang HY, Bi JH, Tan LL, Zhang H, Optimization of malachite green by KOH – modified grape fruit peel activated carbon: Application of response surface methodology. *The Chemical Engineering Journal*, pp. 751-988, (2014).
- [13] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science*, Vol.9, pp. 1143-1161, (2006).
- [14] K.K. Alaneme, S.J. Olusegun, Corrosion inhibition performance of lignin extract of sun flower (*tithonia diversifolia*) on medium carbon low alloy steel immersed in HCl solution, *Leonardo Journal of Science*, Vol.20, pp. 59-70, (2012).

PREMIERE PARTIE

Synthèse

bibliographique



Chapitre I

CORROSION DES METAUX



Chapitre I

Corrosion des métaux

I.1.Introduction

Comme les alliages métalliques ont de nombreuses propriétés souhaitables, notamment une résistance élevée et un faible coût, leur utilisation est devenue courante dans différentes applications industrielles [1–5]. Cependant, les métaux sont les principaux constituants des alliages, ces derniers résultent de l'association d'un métal et d'une ou plusieurs autres substances qui peuvent être métalliques ou non. Cette opération métallurgique a pour but d'améliorer les caractéristiques du métal pur (dureté, résistance, oxydation, etc...).

Les alliages ferreux sont ceux dont les applications industrielles sont les plus importantes. En dehors du fer pur dont l'utilisation est très limitée, on utilise les aciers et les fontes qui sont des alliages, d'un métal (le fer) et d'un corps non métallique (le carbone). Les différentes teneurs en carbone donnent des aciers dont les propriétés sont variées.

L'acier au carbone est l'un des matériaux de structure les plus importants et trouve de nombreuses applications industrielles pour son excellente résistance mécanique et sa maniabilité [6,7]. Ce dernier est utilisé dans les industries comme pipelines pour les industries pétrolières, les réservoirs de stockage, les pipelines de chaudières, les tours de refroidissement et les batteries chimiques [8]. Ces divers équipements industriels sont vulnérables à la formation de tartre ou de rouille qui peuvent réduire l'efficacité des équipements. Le processus de nettoyage de surface via des solutions acides est l'une des techniques les plus courantes dans les applications pétrolières, ce qui donne lieu à une corrosion indésirable de l'acier.

I.2. Définition

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

1. La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques.
2. Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie « ronger ou attaquer », d'une manière générale, la corrosion peut être définie comme étant l'oxydation et la dégradation du métal par action du milieu environnant; plus ou moins agressif, qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H₂O humide, CO₂, SO₂, brouillard salin etc...), d'un gaz chaud (O₂, CO, etc...) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu), et leur transformation en nouveaux composés chimiques [9,10] (Figure.I.1).

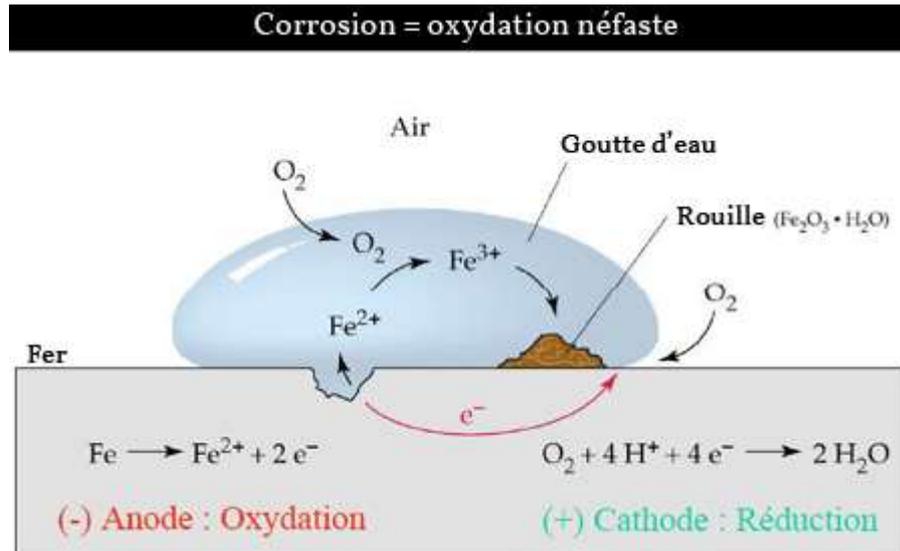


Figure I.1 : schémas du phénomène de corrosion

3. La norme ISO 8044 définit la corrosion d'un métal comme une interaction physicochimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [11].
4. NACE (National Association of Corrosion Engineers) définit la corrosion comme étant la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement [12].

1.3. Principaux facteurs responsables de la corrosion [13]

Les principaux facteurs qui conditionnent l'importance et la nature de la corrosion sont :

- La présence d'eau liquide.
- La présence des espèces réductibles dissoutes dans l'eau.
- La présence d'ions chlorure.
- Les paramètres physiques (température, pression).
- Les conditions hydrodynamiques.
- La présence volontaire ou non des espèces chimiques inhibitrices.
- La présence des gaz dissouts tels que le bioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène.

1.4. Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents modes qui caractérisent chacun un type de corrosion. On distingue la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique des métaux.

I.4.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température [13,14].

I.4.2. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

I.4.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries, dites anaérobiques, qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique et est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [15].

1.5. Morphologie de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement en deux grandes familles : la corrosion uniforme et la corrosion localisée.

1.5.1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (Figure I.2). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [16]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Figure I.2. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.

I.5.2. Corrosion localisée

La corrosion est dite au contraire localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles : un état actif et un état passif. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de surface d'un matériau (Figure I.3) et les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [17] :



Figure I.3. Corrosion localisée

I.5.2.1. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux

I.5.2.2. Corrosion par piquûre

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

I.5.2.3. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

I.5.2.4. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion.

I.5.2.5. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière.

I.5.2.6. Corrosion sous contrainte

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

I.5.2.7. Corrosion caverneuse

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

I.5.2.8. Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

I.6. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques : les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

I.6.1. Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc... La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20 °C pour une salinité de 0.35 %. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [18].

I.6.2. Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser ce film. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [18].

I.6.3. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre

localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins telle que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [19].

I.6.4. Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [19].

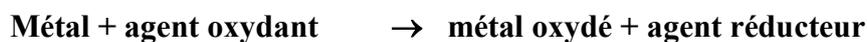
I.6.5. Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir :

- ✓ composition de l'alliage ;
- ✓ procédé d'élaboration ;
- ✓ impuretés ;
- ✓ traitements thermiques et mécaniques ;
- ✓ additions protectrices ;
- ✓ caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [20].

I.7. Réaction de corrosion

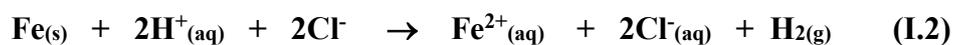
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



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

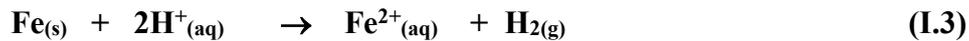


En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



L'agent oxydant est, dans ce cas, le proton solvaté, $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté ($\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$) et l'hydrogène gazeux ($\text{H}_{2(g)}$). Pour simplifier, on met généralement les

indices qui indiquent la phase. De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (I.2) :



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



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

I.8 Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs

L'utilisation des inhibiteurs pour protéger les métaux et les alliages contre la corrosion est une pratique courante. Les composés organiques ont montré une efficacité d'inhibition significative. Néanmoins, leur utilisation est limitée à cause de leurs effets polluants, leur coût et parce qu'ils sont non biodégradables, ces soucis ont orienté les recherches vers l'utilisation des composés organique comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs.

I.8.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. [21].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [22].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [23].

I.8.2. Mécanismes et principes d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante : couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface. Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux c'est-à-dire, si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique.

I.8.3. Utilisation de composés à base de plantes comme inhibiteurs de corrosion

La plupart des inhibiteurs synthétiques sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée, sont non biodégradables et toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [24]. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [24]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inconvénients ont poussé la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines d'entre elles, des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [25-26]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [27]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante vu que celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et sont abondantes. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [28-29].

I.8.4. Types d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux types d'interaction qui sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique. Il s'agit de la

physisorption (formation de liaisons électrostatiques) et la chimisorption (formation de liaisons covalentes). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal ainsi que la structure chimique de l'inhibiteur et du type du milieu [30].

I.8.4.1. Adsorption physique (Physisorption)

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type de van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du métal. C'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En générale la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 20 kJ /mol, Ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique plusieurs couches d'atomes peuvent êtres adsorbées à la surface du matériau [31-32].

I.8.4.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée allant de 40 jusqu'au 100kJ /mol donnant Lieu à l'établissement des liaisons fortes. Elle nécessite parfois une énergie d'activation et en générale une seule couche d'atomes est adsorbée. Les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et le métal se fait par l'intermédiaire de transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales «d» insaturés de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordinations ou des liaisons covalentes. Le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur [31-32].

I.8.5. Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par les isothermes d'adsorption. L'allure de ces dernières, à une température donnée, dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont utilisés. Les quatre modèles couramment utilisés sont : les isothermes de Langmuir, de Temkin, de Frumkin et de Freundlich. Selon ces isothermes d'adsorption, θ est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir**

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (1)$$

- **Isotherme d'adsorption de Temkin**

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{ads} C_{inh} \quad (2)$$

- **Isotherme d'adsorption de Frumkin**

$$\ln \left[\frac{C(1-\theta)}{\theta} \right] = \ln K_{ads} + \alpha\theta \quad (3)$$

- **Isotherme d'adsorption de Freundlich**

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (4)$$

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

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

θ : le taux de recouvrement de la surface.

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

I.8.5. Energie libre d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut être estimée, en connaissant la valeur de La constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (5) :

$$K_{ads} = \frac{1}{C_s} \times \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \quad (5)$$

R : est la constante des gaz parfaits = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

T : est la température en Kelvin.

C_s : est la concentration de l'eau dans la solution (10⁶ mg. L⁻¹)

Les paramètres thermodynamiques ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante (6) :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (6)$$

Avec ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

Chapitre II



GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES ET LES NOTIONS STATISTIQUES



Chapitre II

Généralités sur les plans d'expériences et les notions statistiques

II.1 Introduction

Les plans d'expériences (Design of Experiments ou DOE), appelé aussi plan expérimental, est une branche de la statistique appliquée sur l'utilisation de la méthode scientifique pour la planification, l'analyse et l'interprétation de données issues ou d'expériences contrôlés. Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences tout en conservant la meilleure précision possible sur les réponses calculées avec le modèle (Box et coll., 1978). Les plans d'expériences est une méthodologie mathématique utilisée pour planifier et mener efficacement une étude scientifique qui modifie simultanément les variables d'entrée (X) appelées **Facteurs** afin de révéler leurs effets sur une variable de sortie (ou plusieurs) (Y) appelée **Réponse**.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [33]. Ils sont applicables dans différents domaines des sciences : agronomie, biologie, calcul numérique, chimie, électronique, marketing, mécanique, physique... et cela, à tous les niveaux, depuis la recherche fondamentale jusqu'à la satisfaction du client [34].

La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

II.2 Les principaux avantages des plans d'expériences

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- ✓ Diminution du nombre d'essais ;
- ✓ Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- ✓ Détection des interactions entre facteurs ;
- ✓ Modélisation des réponses étudiées ;
- ✓ Une précision optimum des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

II.3 Généralités sur les plans d'expériences

Ces plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir :

a) Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) (Figure II.1) [35].

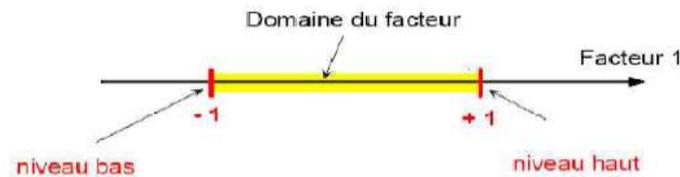


Figure II.1 : Domaine du facteur

b) Réponses

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse [36] (Figure II.2).

Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [37].

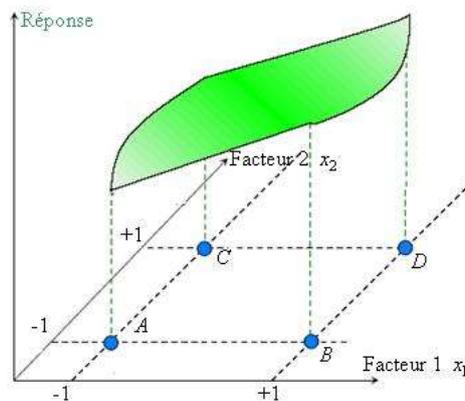


Figure II.2 : Surface de réponse

c) Domaine expérimental

Il présente l'espace dans lequel peuvent varier les facteurs. Les informations tirées des résultats expérimentaux ne seront valables que dans ce domaine. Le domaine expérimental défini est ainsi habituellement un carré pour deux facteurs, un cube pour trois facteurs, etc... (Figure II.3).

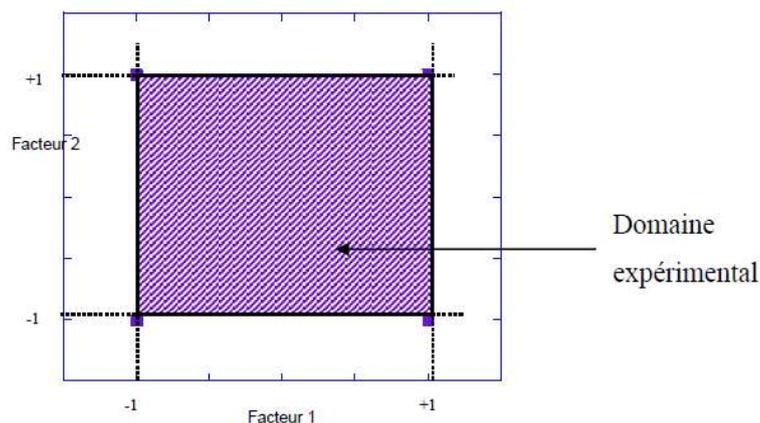


Figure II.3 : Représentation d'un domaine d'étude à deux facteurs

d) Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui rassemble les niveaux pris par les variables codées pour les différentes expériences à réaliser dans le cadre du plan choisi. Elle est constituée de N lignes correspondant au nombre d'expériences et K colonnes correspondant au nombre de variables.

e) Plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation correspond à la «traduction» de la matrice d'expérience en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur, car les variables seront exprimées en variables naturelles (Figure II.4). Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque [37].

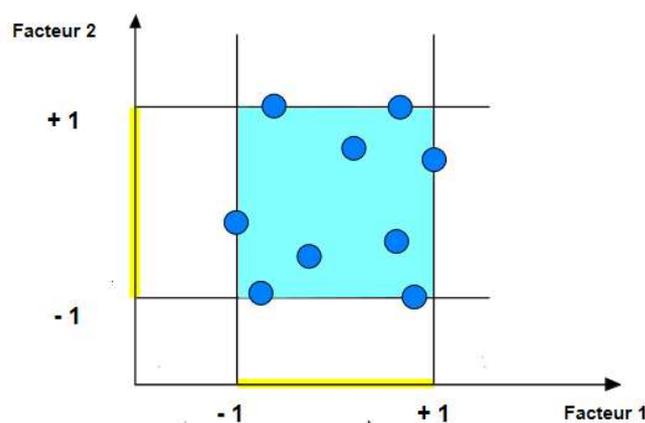


Figure II.4 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

f) L'effet d'un facteur

L'effet d'un facteur $[X_i]$ est la comparaison entre les valeurs prises par la réponse $[Y]$ lorsque ce dernier passe du niveau (-1) au niveau (+1)

Il est caractérisé par une constante notée « A_i » qui sera (Figure II. 5) :

- **Positive** si cette variation du facteur est favorable à l'accroissement de la réponse (Figure II.5.a).
- **Négative** si elle est favorable à la diminution de la valeur de la réponse (Figure II.5.b).
- **Nul** si elle est sans influence sur le système (Figure II.5.c).

Cette constante intervient dans le modèle mathématique décrivant cette réponse.

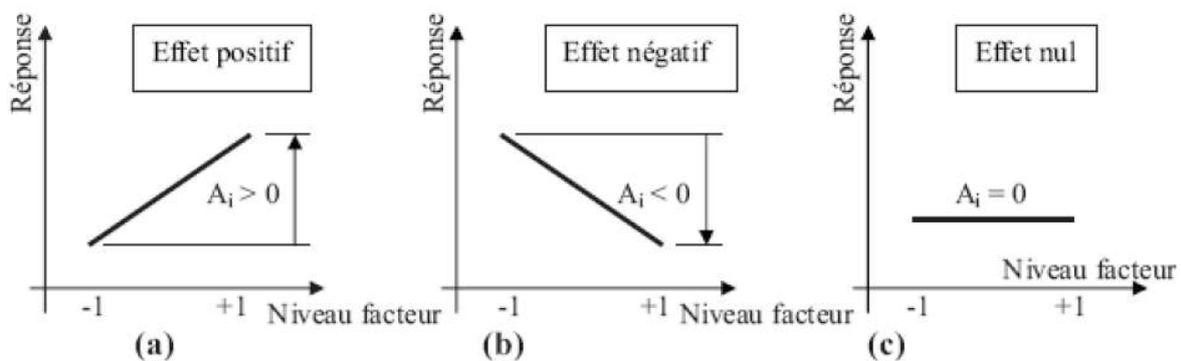


Figure II. 5 : Effet d'un facteur

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i X_i$$

Y : Réponse prédite par le modèle.

A_0 : Constante du modèle elle répond à la moyenne des résultats de mesure.

X_i : Facteur « i ».

A_i : Effet du facteur « i ».

k : Nombre de facteurs étudiés.

g) Interaction

Une notion importante est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrées. On parle d'interaction entre deux facteurs X_i et X_j quand l'effet du facteur X_i sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur X_j (Figure II. 6).

Noté « A_{ij} » l'interaction intervient dans le modèle de la manière suivante :

$$Y = A_0 + \sum_{i=1}^k A_i X_i + \sum_{ij} A_{ij} X_i X_j$$

A_{ij} : Effet d'interaction $X_i X_j$

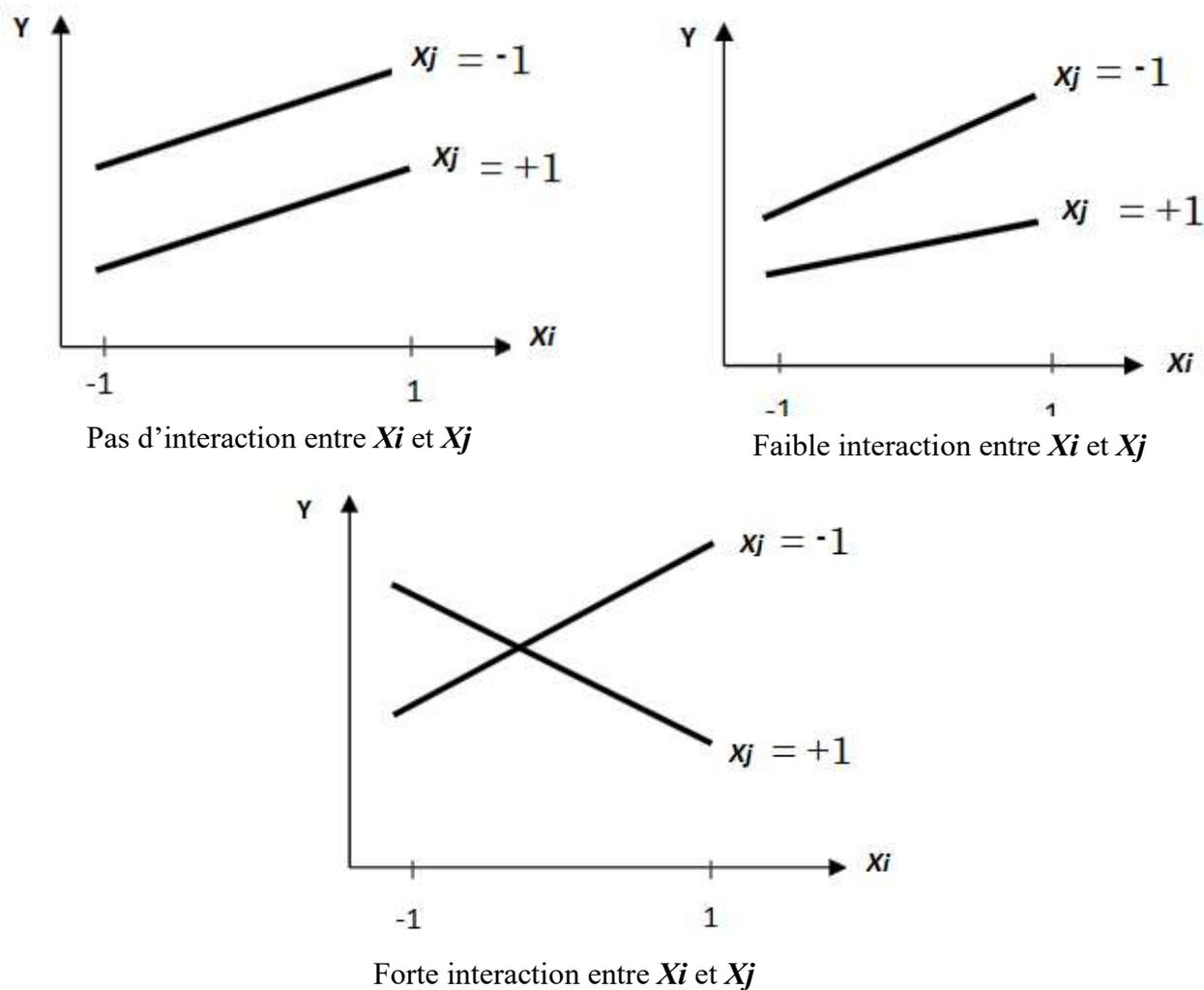


Figure II. 6 : Courbes d'interactions

h) Méthodologie expérimentale

La démarche à respecter est la suivante :

- ✓ Définition de l'objectif ;
- ✓ Choix des réponses expérimentales ;
- ✓ Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt ;
- ✓ Etablir la stratégie expérimentale ;
- ✓ Construction de la matrice d'expériences ;
- ✓ Construction du plan d'expérimentation ;
- ✓ Expérimentation ;
- ✓ Calcul des estimations des informations recherchées ;
- ✓ Interprétation des résultats.

II.4 Stratégie de la méthodologie de la recherche expérimentale

La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelé «modèle empirique», on peut distinguer deux types de plans d'expériences sont très abordés : les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- **Les plans de criblage [38]** permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle.
- **Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses [39]** permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

II.5 Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [39,40] :

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse : modèles du 1^{er} ou 2^{ème} degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Les plans factoriels et les surfaces de réponses sont utiles pour des études avec facteurs indépendants. Les plans de mélange sont très utilisés pour l'étude de formulations. Les plans combinés sont des plans combinant facteurs procédé et fractions de composants de mélange.

Parmi ces différents plans, les surfaces de réponses présentent un intérêt tout particulier, car elles permettent l'étude du mode d'action des facteurs sur les réponses, et permettent également la prédiction et l'optimisation de réponses. C'est ce type de plan qui sera développé dans cette étude.

Parmi les surfaces de réponses disponibles nous avons choisie dans cette étude les plans de Box-Behnken.

II.6 Les plans de Box-Behnken (BB)

Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions.

II.6.1 Définition

Un plan de Box et Behnken est une fraction d'un plan factoriel complet 3^m qui permet d'estimer un modèle du second ordre.

II.6.2 Construction

Les plans de Box-Behnken sont de mise en œuvre aisée car tous les facteurs ne prennent que trois niveaux : - 1, 0 et + 1, en variables codées [41].

Les points expérimentaux sont au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube (Figure II.7). Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice du tableau II.2 indique ces douze essais accompagnés de trois points centraux. Dans la pratique on réalise souvent 3 ou 5 points au centre. C'est-à-dire les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel 2^2 qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre).

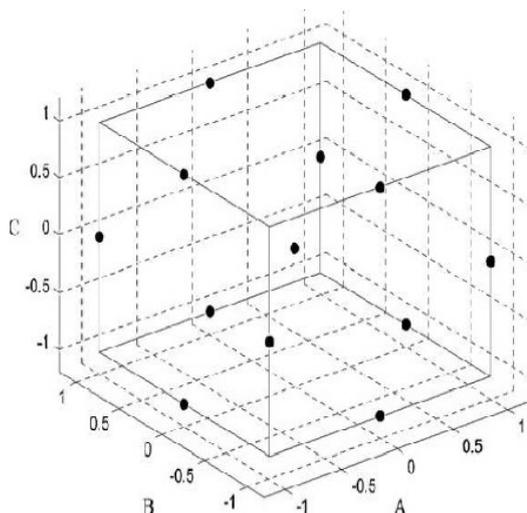


Figure II. 7 : Plan de Box-Behnken pour 3 facteurs.

Remarque :

- Il n'existe pas de plan de Box-Behnken à deux facteurs. si on peut l'écrire, il ne serait pas un plan très utile [41].
- Les plans de Box-Behnken sont disponibles pour les modèles avec 3 – 12 et 16 facteurs.

Le tableau II.1 indique le nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan BB.

Tableau II.1 : Nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan BB

m	Nb de facteurs dans chaque bloc	Nb de blocs	n_f dans le bloc	n avec un point au centre	n avec les points au centre
3	2	3	4	12	15
4	2	6	4	25	27
5	2	10	4	41	46
6	3	6	4	49	54
7	3	7	8	57	62
8	4	14	8	113	120
9	3	15	8	121	130
10	4	10	8	161	170
11	5	11	16	177	188
12	4	12	16	193	204
16	4	24	16	385	396

En conséquence, les plans de Box-Behnken pour $m=3$ sont donnés le tableau II.2.

Tableau II.2 : Niveaux de facteurs codés pour un plan Box-Behnken d'un système à trois facteurs

Expérience	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
C	0	0	0
C	0	0	0
C	0	0	0

II.6.2 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Avant de réaliser les essais, il est possible de connaître un certain nombre de propriétés du plan d'expérience [41] :

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près ;
- l'erreur sur les réponses prédites ;
- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

Les propriétés qui vont être établies ne sont valables que pour le modèle mathématique postulé choisi au paragraphe suivant. Si, pour certaines raisons, on est amené à changer le modèle, on doit établir les nouvelles propriétés de ce plan.

II.6.3 Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation.

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie,

chromatographie etc...) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique [42, 43]. En microbiologie [44] et en phytopathologie [45], le plan de BB est utilisé pour évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires.

II.7. Calcul et raffinement du modèle

II.7.1. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA ou ANalysis Of VAriance) permet de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus. Cette analyse constitue un test statistique (test de Fisher - Snedecor).

II.7.2. Fisher (F-value)

Le *F de Fisher* qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. En d'autres termes, si le F de Fisher est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. Si le F de Fisher est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus.

II.7.3. Probabilité (P-value)

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

II.7.4. Coefficients de détermination (R^2 , $R^2_{ajusté}$)

- On définit le coefficient de détermination R^2 comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Ce coefficient est donné par la relation ci-dessous :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

\hat{y}_i : Réponse calculée, y_i : Réponse mesurée et \bar{y} : Réponse moyenne

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

$$R^2_{aju} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n - \vartheta_{modél}}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}}$$

$\vartheta_{\text{modèle}}$: nombre de degrés de liberté (ddl) du modèle

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{\text{aju}} \leq R^2$.

II.7.5. Résidus

C'est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. Le calcul de la moyenne du résidu selon la relation suivante :

$$\text{Moy}_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N}$$

D'où :

e_i : résidu

N : nombre des essais

II.8. Evaluation graphique

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique [46] (voir figure II.8)

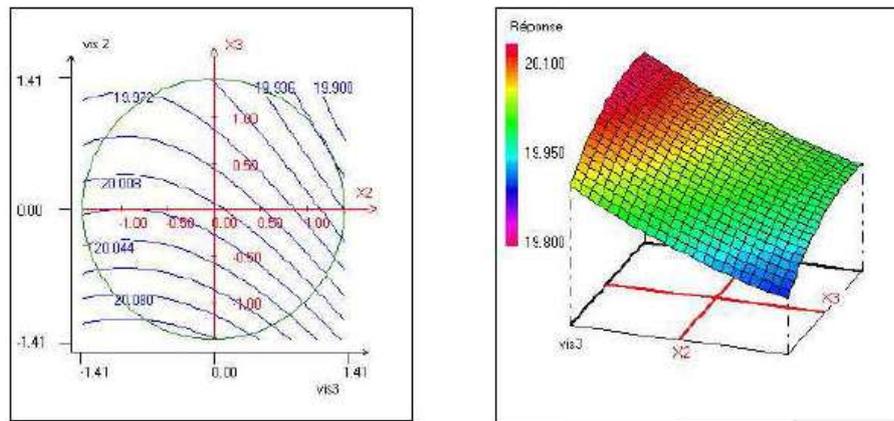


Figure II.8 : Courbe d'iso-réponses et surface de réponses

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide pour l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement les conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude [46].

• Références bibliographiques

- [1] F.Saira, S .Renu, F.Asghar, K. Ajar, A. Badshah, H.B. Kraatz, Study of new amphiphiles based on ferrocene containing thioureas as efficient corrosion inhibitors: Gravimetric, electrochemical, SEM and DFT studies, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.76, pp374-387, (2019).
- [2] N.K. Othman, S. Yahya, M.C. Ismail, Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.70, pp. 299-310, (2019).
- [3] I.B. Obot, M.M. Solomon, S.A. Umoren, R. Suleiman, M. Elanany, N.M. Alanazi, A. A. Sorour, Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.79, pp. 1-18, (2019).
- [4] P.E. Alvarez, M.V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S.A. Brandán, C.A. Gervasi, *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol.58, pp. 92-99, (2018).
- [5] B. Tan, S. Zhang, W. Li, X. Zuo, Y. Qiang, L. Xu, J. Hao, S. Chen, Experimental and theoretical studies on inhibition performance of Cu corrosion in 0.5 M H₂SO₄ by three disulfide derivatives, *J. Ind. Eng. Chem*. Vol. 77, pp. 449-460, (2019).
- [6] M.G. Sohail, R. Kahraman, N.A. Alnuaimi, B. Gencturk, W. Alnahhal, M. Dawood, A. Belarbi, Electrochemical behavior of mild and corrosion resistant concrete reinforcing steels, *Constr. Build. Mater*. Vol. 232 , pp. 117-205, (2020).
- [7] A.R. Jannat, R. Naderi, E. Kowsari, H. Zandi, M. Saybani, R. Safari, A. Ehsani, Electrochemical techniques and quantum chemical analysis as tools to study effect of a dicationic ionic liquid on steel behavior in H₂SO₄, *J. Taiwan Inst. Chem. E*, Vol. 99, pp. 18–28, (2019).
- [8] L.R. Chauhan and G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corros. Sci*. Vol.49, pp. 1143–1161, (2007).
- [9] Faiza, Khoukhi , Etude du comportement de deux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques, Thèse de Magister en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Universitaire appliquée en chimie de laboratoire, Université M'hamed Bougara de Boumerdes, (2008).
- [10] H.MAMRI, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2017).
- [11] Norme Internationale ISO 8044 (1999).
- [12] NACE International 2007 Glossary of Corrosion Related Terms (www.nace.org).
- [13] R. Mehibel, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non

polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, Thèse de Magister ; Faculté des Sciences, Département de Chimie ,Université de Skikda (2008).

[14] D. Nadir, R. Rabah, Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion, Livre Edition: 1.03.4278, pp.6-7, (2004).

[15] R. Perrin, J.P. Scharef, Chimie industrielle, Edition, Dunod,2ème édition, (2002).

[16] S. Kherraf, Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs, Thèse de magister, Université de Skikda (2008).

[17] H. Elbakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique», Mémoire de DES, Université Mohammed 1 Oujda , Maroc (2000)

[18] N. Lebozec, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion, Thèse Doctorat, Université de Bretagne Occidentale, (2000).

[19] S.Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module, Thèse Doctorat, Université de Bordeaux (2001).

[20] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson, Vol.329 , pp. 436, (1969).

[21] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et al, Effects of Tempers on Environmental- Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 53, pp. 491-498, (1995).

[22] I. Ichochou, Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2011).

[23] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 28, (1973)

[24] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review, Mater. Lett, Vol.62, pp. 113-116, (2008).

[25] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR. 97), 186, (1997).

[26] J. N. Y. Philip, J. Buchweishaija, et L. L. Mkyula, Cashew Nut Shell Liquid as an alternative corrosion inhibitor for carbon steels, Tanz. J. Sci, Vol.27, pp. 9-19 (2001).

[27] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, Professorial

Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam (2002).

[28] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci.*, Vol.48, pp. 2765-2779, (2006).

[29] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, Aqueous extract of *Rosemarinus officinalis L.* as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution, *Journal of Applied Electrochem*, Vol.30, pp. 823-830, (2000).

[30] J. G. N. Thomas, Proceedings of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, (1980).

[31] K. Aramaki, T. Kuichi, T. Sumiyoshi et N. Nishihir. *Corr. Sci.*, Vol.32, pp. 597, (1991).

[32] E. Mc Cafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor. Science Press, Princeton, pp.279, (1979).

[33] G. Jacques, *Introduction aux Plans d'expériences*, Dunod. Paris. 303 pages. (2001).

[34] C. Pierre, Les plans d'expériences partie 1: Principes généraux, *Revue: Contrôles- Essais- Mesures*, pp. 69-72, (2005).

[35] J.J. Rousselle, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, (2003).

[36] F. Boudissa, Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine, Thèse de magister, chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2011).

[37] J. J. Driesbeke, J. Fine, G. Saporta, *Plans d'expériences : applications à l'entreprise*. Editions TECHNIP, (1997).

[38] J. Goupy, *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*, Dunod Paris, (1999).

[39] J.Goupy, Les plans d'expériences, *Revue MODULAD*, (2006).

[40] J.Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, *Techniques de l'ingénieur*, R 275, (2000).

[41] A. Kamoun, M. M. Chaabouni, H.F. Ayedi, *Techniques de l'ingénieur*, Doc. M 1429, pp,1- 4.

[42] S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brand, E. G. P da Silva, L. A. Portugal, P.S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L., *Analytica Chimica Acta*, Vol. , 597, pp. 179–186, (2007).

[43] C. H. Dong, X. Q. Xie, X. L. Wanga, Y. Zhan, Y. J. Yao, *Food and bioproducts processing*, 2009, 87, 139 –144.

[44] M. Sautour, P. Mary, N. E. Chihib, J. P. Hornez, *Journal of Applied Microbiology*, 2003,

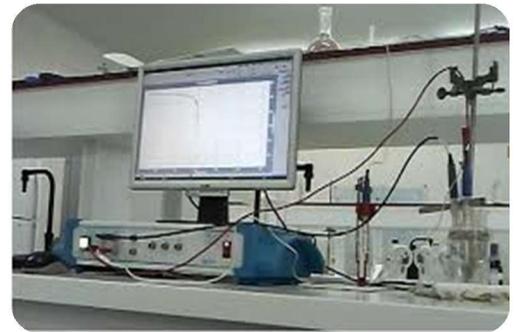
95, 807–813.

[45] R. Lahlali, S. Massart, M. N. Serrhini, M. H. Jijakli, *International Journal of Food Microbiology*. 2008, 122, 100–108.

[46] N.Benyahia, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, Thèse doctorat en Chimie, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2015).

Deuxième partie

ETUDE EXPERIMENTALE



Chapitre I

MATERIEL ET METHODES



Chapitre I Matériel et Méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes et les techniques expérimentales à utiliser dans le cadre de cette étude.

Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

I.1 Mesures et méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{s.t} = \frac{m_i - m_f}{s.t} \dots \dots \dots (1.1)$$

Dans cette relation :

V_{corrG} : la vitesse de corrosion en mg/cm². h

$\Delta m = m_i - m_f$: la perte de masse moyenne des échantillons d'acier exprimé en mg

S : la surface de l'échantillon exposé en cm²

t : le temps d'immersion en heures

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

$$\theta = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \quad (2.1)$$

$$EI\% = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (3.1)$$

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

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 mL. Un bain Marie THERMOMIX®U (-50 à 200°C) a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Le volume d'électrolyte est de 50 mL. Les échantillons d'acier doux utilisés de dimensions (1cm³×1cm³×1cm³) sont immergés verticalement (figure. I.1) pendant

une période de, 1h, 2h, 3h, 4h et 5h dans la solution corrosive (HCl 1M) et avec addition de différentes concentrations de l'extrait dichlorométhane de "*Chamomilla recutita*" en absence d'agitation et à différentes températures dans une plage de (25 - 65°C) dans un milieu aéré. Après chaque période, l'échantillon est retiré de la solution puis rincé avec de l'eau distillée. Les échantillons séchés sont, de nouveau, pesés à l'aide d'une balance de sensibilité élevée de précision à 0.1 mg. Toutes les expériences ont été répétées trois fois.



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

I.2 Mesure et méthode électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. La caractérisation de l'adsorption des composés est possible par le suivi, dans le temps, du potentiel en circuit ouvert. On obtient, par cette mesure, une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance) permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double-couche, résistance de transfert de charge, etc).

I.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel en circuit ouvert est appelé aussi potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre [1]. C'est une grandeur électrochimique immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Toutes les valeurs de ce potentiel (E_{corr}) sont référées par rapport à un potentiel de référence (une électrode au calomel saturée). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il fournit des informations sur les transformations

préliminaires et sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, etc... [2-4].

I.2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique

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

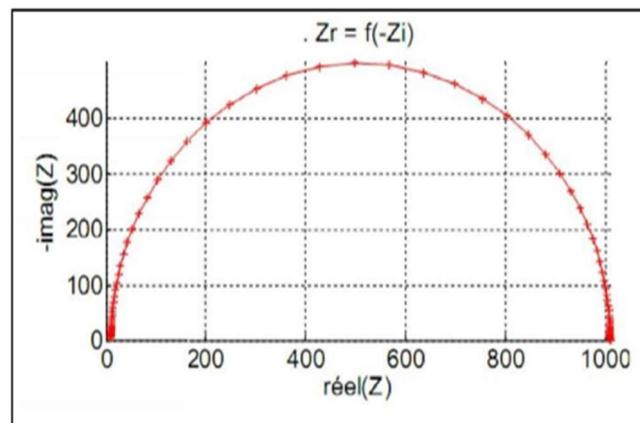


Figure. I.2 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de polarisation selon la relation :

$$IE_{Imp}(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{corr}}{R_{ct}^{in}} \times 100 \quad (5.1)$$

Où R_{ct}^{in} et R_{ct}^{corr} représentent les valeurs de la résistance de transfert de charge respectivement en présence et en absence de l'inhibiteur.

I.2.3 Courbes de polarisation

Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons choisi d'employer la méthode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibiteur d'EDCR. Il s'agit d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer. Les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (figure I.3), l'intersection des droites anodiques et cathodiques extrapolées au potentiel de corrosion donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A/cm^2).

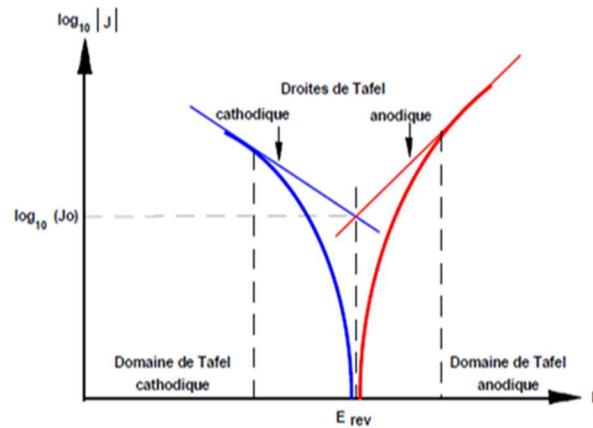


Figure.I.3. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice est calculée en appliquant la relation suivante :

$$IE_p(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (5.1)$$

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

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique est un potentiostat-galvanostat, PGZ301 type Radiometer, associé au logiciel «voltmaster 4» (figure I.4).



Figure. I.4 : Dispositif de mesures électrochimiques

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

❖ Electrode de travail (ET)

Dans cette étude, l'électrode de travail est conçue en acier au carbone. La surface métallique est assurée par le soudage, à l'étain, d'un fil de cuivre recouvert d'une gaine isolante à la face arrière de l'échantillon. Ensuite, l'électrode à été enrobée dans une résine à froid de

manière à ne faire exposer au milieu corrosif que la surface de la section droite de l'échantillon. La surface active de l'électrode de travail étant de 0.97 cm^2 (Figure. I.5).

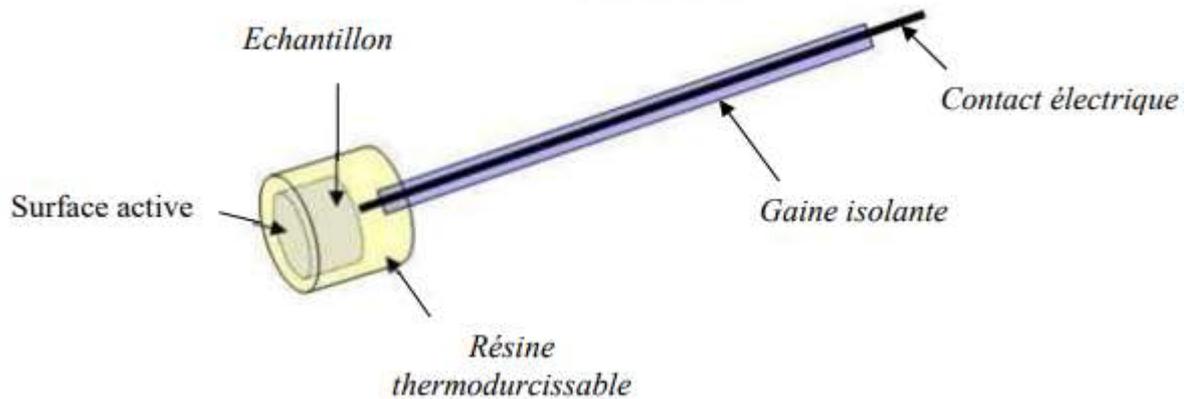


Figure. I.5 : Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques

❖ Electrode de référence (ER)

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

❖ Electrode auxiliaire (CE)

L'électrode auxiliaire, ou la contre électrode utilisée, est un fil en platine de surface (0.25 cm^2).

Les courbes intensités potentielles sont obtenues en mode potentiodynamique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. Le domaine de balayage du potentiel varie de $- 250 \text{ mV}$ à $+ 250 \text{ mV}$ par rapport au potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes à une température de 25°C .

I.3 Procédures expérimentales

I.3.1 Matériau utilisé

Dans le cadre de cette étude le matériau utilisé est un acier au carbone noté XC35 La composition chimique est présentée dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Composition chimique de l'acier XC35

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
(%) Massique	0,35	0,65	0,25	0,035	0,035	Le reste

I.3.2 Préparation des plaques d'acier

On procède avant tout essai gravimétrique ou électrochimique au polissage à l'aide d'un appareil « GRINDER-POLISHE » (figure I.6). L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 400, 800, 1200 et 2000, afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les aciers ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Puis on sèche les échantillons à l'aire libre.



Figure. I.6 : Appareil de polissage (Grinder-Polishe)

I.3.3 Préparations des solutions

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

Les essais ont été effectués à la présence de HCl 1M, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait dichlorométhane de "*Chamomilla recutita*".

I.3.4 Formulation inhibitrice

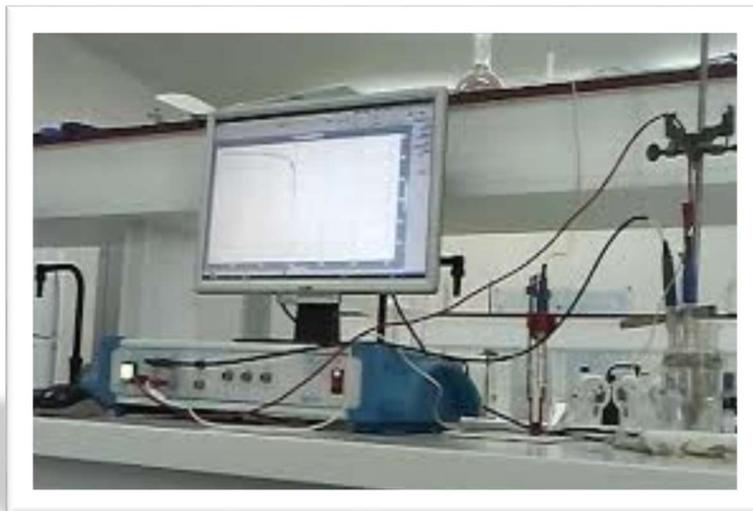
La formulation inhibitrice est constituée d'un extrait de plante dichlorométhane de "*Chamomilla recutita*" (Figure. I.7) nommée (EDCR). La gamme des concentrations utilisées comme inhibiteurs est comprise entre 100 et 600 mg. L⁻¹.



Figure. I.7 : Photographies de la plante "*Chamomilla recutita*"

Chapitre II

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE DANS UN MILIEU ACIDE PAR L'EDCR



Chapitre II

Etude expérimentale de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait dichlorométhane de la plante "*Chamomilla recutita*" en milieu acide

II.1. Introduction

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières, elle peut aussi entraîner des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables [6,7]. Ainsi la mise en œuvre de méthodes de protection est indispensable afin de préserver les structures fonctionnelles et vise notamment une économie de matières et d'énergie à laquelle elle adjoint le facteur de protection environnementale. Or toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, en particulier ceux des contraintes économiques et des critères scientifiques [8].

En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion. Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs.

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique elle dépend de la vitesse d'écoulement, de la température et de la pression. A l'échelle microscopique (moléculaire), elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules [9].

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1 M en présence de l'extrait dichlorométhane de *Chamomilla recutita* (EDCR) a été évalué en utilisant plusieurs méthodes à savoir, la gravimétrie qui est une méthode de mesure directe et les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et transitoires (impédance électrochimique). Différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en absence et en présence d'EDCR, notamment la concentration, le temps d'immersion et la température. Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface d'un métal.

II.2. Détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode pondérale

(Gravimétrie)

II.2.1. Principe

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

II.2.2. Effet du temps d'immersion

L'effet du temps d'immersion dans la plage de 1 à 7 h a été déterminé par la méthode de la perte de masse ; les résultats sont présentés dans le tableau II.1 L'efficacité d'inhibition augmente de 39,45 % à 70,29 % dans une solution de HCl 1M pour une concentration de 400pp. L'augmentation de l'efficacité d'inhibition jusqu'à 5 h reflète la forte adsorption des constituants présents dans l'extrait sur la surface de l'acier doux, résultant en une couche plus protectrice formée à l'interface acier doux/solution acide. Après 5 h, l'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution peut être due à l'absence de la couche inactive sur la surface de l'acier doux avec l'augmentation du temps d'immersion [10]. Une immersion prolongée peut entraîner aussi une désorption de l'extrait de la surface de l'acier doux [11].

Shriver et al ont expliqué aussi que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand [12-14].

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

Temps (h)	C (ppm)	V_{inhG} (mg .cm ⁻² .h ⁻¹)	V_{corrG} (mg .cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	EI_G (%)
1	400	0,1917	0,3166	0,3945	39,45
2	400	0,1742	0,3902	0,5536	55,36
3	400	0,1300	0,2960	0,5608	56,08
4	400	0,1339	0,3771	0,6449	64,49
5	400	0,1086	0,3655	0,7029	70,29
6	400	0,1527	0,4935	0,6906	69,06
7	400	0,1595	0,5147	0,6901	69,01

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

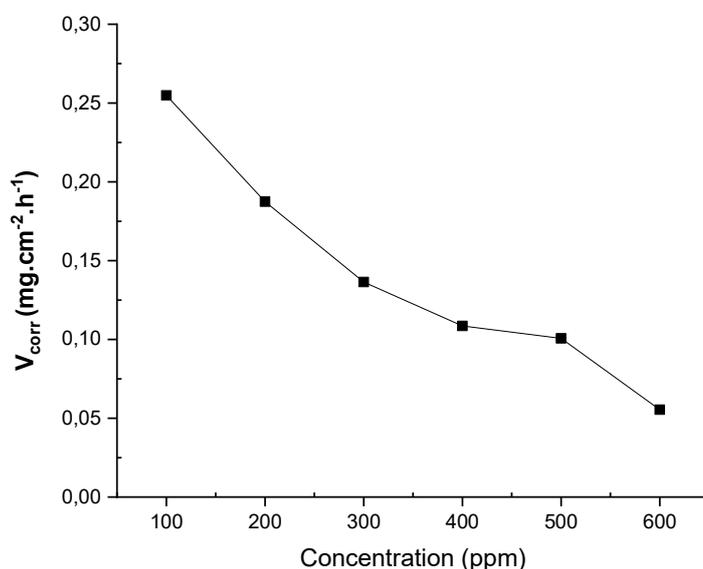
L'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 300 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que l'EDCR présente de très bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier XC35 dans une solution acide chlorhydrique 1 M.

II.2.3. Effet de la concentration

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 5h d'immersion à une température de 25°C à l'air atmosphérique. La vitesse de corrosion V_{corrG} (mg .cm⁻².h⁻¹), le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice EI_G (%) obtenus sont résumés dans le Tableau II.2. Une analyse simple des résultats obtenus montre que l'efficacité inhibitrice EI_G (%) et le taux de recouvrement θ augmentent tandis que la vitesse de corrosion V_{corrG} diminue avec l'augmentation de la concentration d'EDCR (figure.II.1). L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 84,84 %, à la concentration critique 600ppm. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption d'EDCR sur la surface de l'acier XC35 [15-18].

Tableau II.2 : Influence de la concentration d'EDCR sur l'efficacité inhibitrice

C (ppm)	$\Delta m/S$ (mg .cm ⁻²)	V_{inhG} (mg .cm ⁻² .h ⁻¹)	V_{corrG} (mg .cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	EI_G (%)
100	1,274	0,2548	0,3655	0,30287	30.29
200	0,937	0,1874	0,3655	0,48728	48.73
300	0,682	0,1364	0,3655	0,62681	62.68
400	0,543	0,1086	0,3655	0,70287	70.29
500	0,475	0,1007	0,3655	0,72448	72.45
600	0,277	0,0554	0,3655	0,84843	84,84
700	0,390	0,0780	0,3655	0,78659	78,66
800	0,451	0,0902	0,3655	0,75321	75,32
900	0,684	0,1369	0,3655	0,62544	62,54

**Figure II.1** : Evolution de la vitesse de corrosion V_{corrG} à partir des mesures de la perte de poids

Au-delà de la concentration critique on remarque que l'efficacité inhibitrice diminue (figure.II.2). Cette diminution peut être expliquée par un excès des molécules qui se dispersent rapidement dans tous les sens (désordres des molécules) ne laissant pas l'inhibiteur s'adsorber davantage à la surface du métal et couvrant les sites actifs de la surface, ce qui empêche la formation d'une couche barrière qui augmente la réactivité du métal.

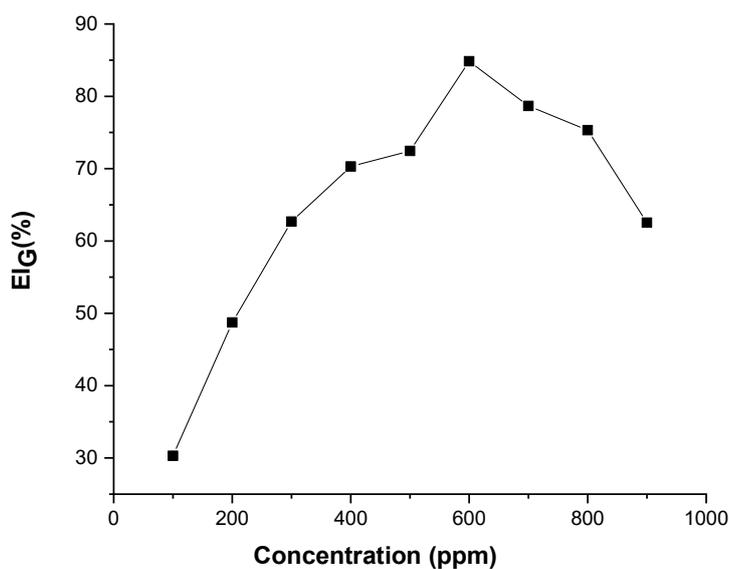


Figure II.2 : Evolution de l'efficacité inhibitrice EI_G (%) en fonction de la concentration de l'EDCR.

Le résultat obtenu montre que l'EDCR possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M.

II.3. Comportement électrochimique et efficacité inhibitrice

II.3.1. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps, en absence et en présence d'extrait (OCP)

L'évolution du potentiel, en fonction du temps, est présentée sur la figure II.3. D'après ces courbes, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur, le potentiel varie vers les potentiels les plus nobles par rapport au potentiel du blanc. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 à 45 min : les mesures peuvent alors être effectuées.

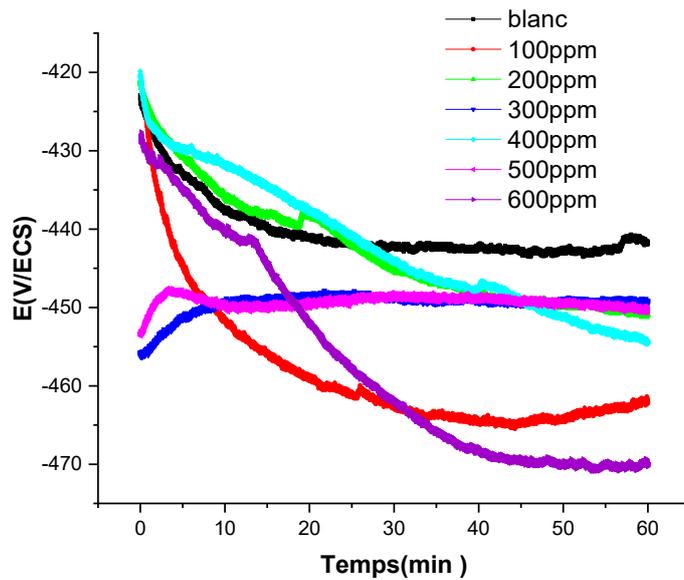


Figure II.3 : Suivi du potentiel, en circuit ouvert, de l'acier XC35 immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EDCR

II.3.2. Détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode de Tafel

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'EDCR, à des concentrations variant de 100ppm à 600ppm, en milieu HCl 1 M, à 25°C, est reportée sur la figure II.4. Au vu de résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de l'EDCR se traduit systématiquement par une diminution des densités de courants anodiques et cathodiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les potentiels de corrosion (E_{corr}), les pentes cathodiques et anodiques (β_a et β_c) et le pourcentage d'efficacité d'inhibiteur (EI_p) pour les différentes concentrations de l'EDCR, sont regroupés dans le Tableau II.3. L'efficacité inhibitrice de l'EDCR a été déterminée à partir de la relation :

$$EI_p(\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100$$

Dans cette relation, i_{corr}° et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodiques de Tafel, après immersion du matériau pendant 45 minutes en milieu acide respectivement en absence et en présence l'EDCR.

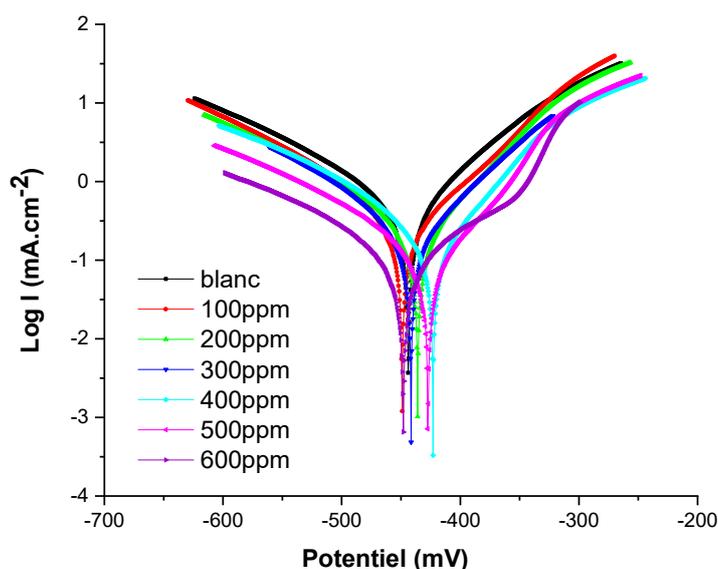


Figure II.4 : Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier XC35 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EDCR à 25°C

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

C (ppm)	$-E_{corr}$ (mv)	R_p ($\Omega.cm^2$)	i_{corr} ($mA.cm^{-2}$)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	IE_P (%)
blanc	-443.8	44.59	0.7585	105.2	-152.7	/
100	-449.0	65.77	0.5477	94.6	-139.1	27.79
200	-435.9	83.39	0.4067	83.9	-144.5	46.38
300	-441.7	89.06	0.2896	84.5	-119.6	61.82
400	-423.0	98.93	0.2337	67.7	-126.5	69.19
500	-427.1	185.66	0.2022	72.6	-154.8	73.34
600	-448.0	203.17	0.1367	129.9	-148	81.98

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

- La vitesse de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'EDCR.
- L'action d'inhibiteur se traduit par une diminution des courants partiels anodiques et cathodiques correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction d'oxydation du fer (Fe) et à la réduction du proton H^+ .
- Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiels de corrosion sont modifiée, d'où, l'EDCR peut être classé comme inhibiteur mixtes en milieu acide [19,20]. De manière générale, si la différence entre les

valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} en présence et en absence de l'inhibiteur est supérieure à **85 mV/ECS**, l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique, par contre si cette différence est inférieure à **85 mV/ECS** l'inhibiteur est de type mixte [21-23]. Le déplacement maximal dans la présente étude est de l'ordre de **5.2 mV**, ce qui confirme que l'inhibiteur est de type mixte.

- L'efficacité inhibitrice (EI_p) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'EDCR, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [23], en formant une couche protectrice.
- L'étude par les courbes de polarisation confirme également le caractère inhibiteur de la corrosion de l'EDCR étudiée obtenue précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

II.3.3. Détermination de l'efficacité inhibitrice par la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les mesures d'impédances sont réalisées en milieu HCl 1M aéré à 25°C en présence et en absence d'inhibiteur, une fois que l'immersion atteint sa stabilité après une attente de 45 min en circuit ouvert. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'EDCR sont présentés sur la figure II.5. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz à 10 mHz.

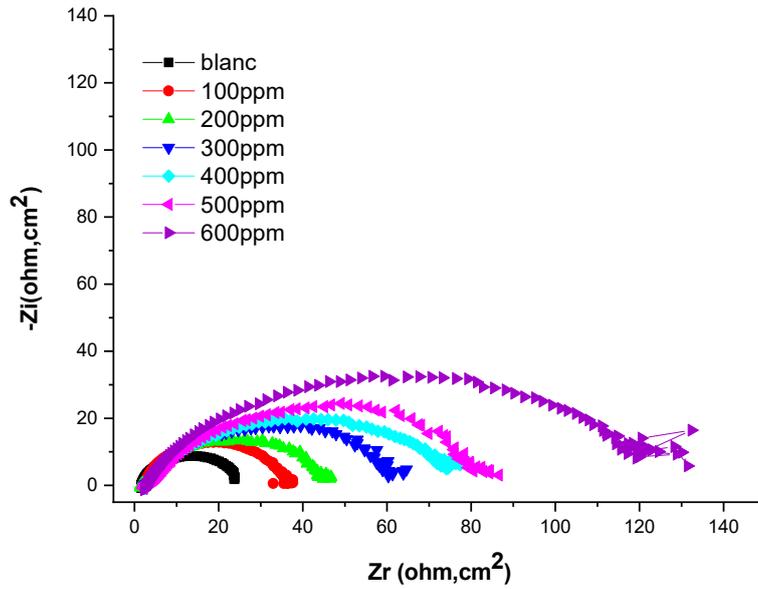


Figure III.5 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier XC35 dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes concentrations à 25°C

Nous remarquons que pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert et généralement liée au comportement de la double couche [24]. A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) et de la capacité de la double couche C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) et par conséquent, à l'efficacité inhibitrice EI_{Imp} (%) de l'extrait dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) à partir de l'équation :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \times \frac{1}{R_{ct}}$$

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

$$EI_{Imp}(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{corr}}{R_{ct}^{inh}} \times 100$$

Où R_{ct}^{inh} et R_{ct}^{corr} représentent les valeurs de la résistance de transfert de charge

respectivement en présence et en absence de l'inhibiteur. Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1 M avec et sans inhibiteur sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau II.4).

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

C (ppm)	R _s (Ω.cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF.cm ²)	EI _{Imp} (%)
blanc	1,673	23,32	3,82	/
100	1,546	32,72	2,73	28,73
200	1,853	44,68	2,05	47,81
300	2,788	62,53	1,41	62,71
400	2,519	78,02	1,11	70,11
500	2,921	82,64	1,03	71,78
600	2,112	127,6	0,62	81,26

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

- L'addition de l'EDCR à la solution comme inhibiteur de corrosion conduit à l'augmentation de la taille de la courbe ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplati (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dl} qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît (Tableau II.4).
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'EDCR, et atteint une valeur maximale de 81,26%.
- La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte plus l'inhibiteur s'adsorbe à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [14].

II.4. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques

Les variations de EI(%) déterminées par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie les courbes de polarisation et la SIE, en fonction de la concentration d'EDCR, sont représentées sur la figure.II.6. Nous constatons qu'il y a accord

raisonnable entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les différentes techniques.

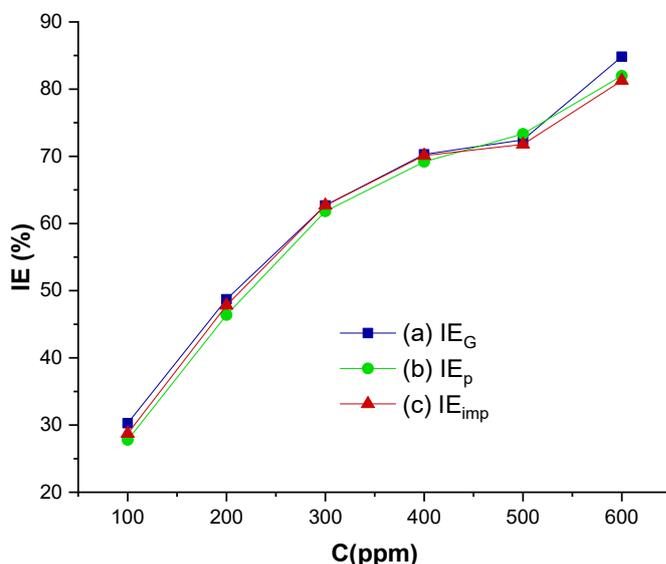


Figure II.6 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'EDCR obtenue par les trois méthodes : (a) pondérale, (b) Tafel, (c) EIS.

II.5. Influence de la température sur la vitesse de corrosion par les mesures de la perte de poids

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Cette dernière est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif et aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Notons aussi que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) et permet la détermination de l'énergie d'activation (E_a), de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et de l'entropie d'activation (ΔS_a) du processus de corrosion.

Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 25°C à 65°C pendant une durée d'immersion de 5heurs en l'absence et en présence de différentes concentrations de l' EDCR sur l'acier XC35 en milieu HCl 1M. Les vitesses d'attaques de notre échantillon en fonction de différentes températures sont représentées dans la figure II. 7.

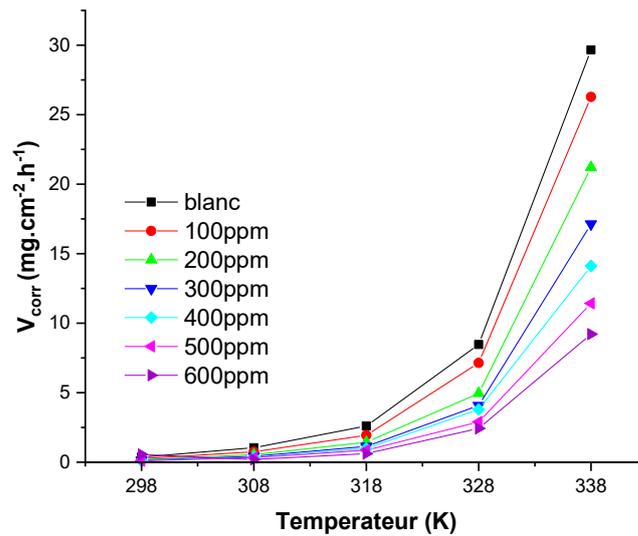


Figure II.7 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion avec et sans inhibiteur de l'acier XC35 dans HCl 1M.

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

T (°C)	C (ppm)	$\Delta m/S$ (mg .cm ⁻²)	V_{corrG} (mg .cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	EI_G (%)
25°C	0	1,8275	0,3655	//	//
	100	1,2740	0,2548	0,3029	30,29
	200	0,9370	0,1874	0,4873	48,73
	300	0,6820	0,1364	0,6268	62,68
	400	0,5430	0,1086	0,7029	70,29
	500	0,4750	0,1007	0,7245	72,45
	600	0,2770	0,0554	0,8484	84,84
35°C	0	5,1720	1,0344	//	//
	100	3,7025	0,7405	0,2841	28,41
	200	2,7340	0,5468	0,4714	47,14
	300	2,1195	0,4239	0,5902	59,02
	400	1,8075	0,3615	0,6505	65,05
	500	1,6185	0,3237	0,6871	68,71
	600	0,9705	0,1941	0,8123	81,23
45°C	0	12,998	2,5996	//	//
	100	9,7130	1,9426	0,2527	25,27
	200	7,1595	1,4319	0,3628	36,28
	300	0,6785	1,1357	0,5631	56,31
	400	5,4065	0,9813	0,6225	62,25
	500	4,3400	0,8680	0,6661	66,61
	600	3,1005	0,6201	0,7615	76,15
55°C	0	42,330	8,4660	//	//
	100	35,719	7,1437	0,1562	15,62
	200	24,748	4,9496	0,4153	41,54
	300	20,335	4,0671	0,5196	51,96
	400	18,973	3,7945	0,5518	55,18
	500	14,484	2,8968	0,6578	65,78
	600	12,1155	2,4231	0,7139	71,38
65°C	0	148,292	29,6584	//	//
	100	131,41	26,2820	0,1138	11,38
	200	106,04	21,2075	0,2849	28,49
	300	85,654	17,1309	0,4224	42,24
	400	70,608	14,1217	0,5238	52,39
	500	57,116	11,4232	0,6148	61,48
	600	46,028	9,2057	0,6896	68,96

D'après le Tableau II.5, on remarque que :

- L'augmentation de la température provoque la diminution de l'efficacité inhibitrice montrant un phénomène de désorption, c'est-à-dire la couche

protectrice formée sur la surface de l'acier par adsorption de l'extrait de la plante est détruite et n'est pas résistante. D'après Ammar et al. [22, 23], ce phénomène a été expliqué par la forte sensibilité des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur.

- L'efficacité inhibitrice EI_G (%) diminuent tandis que celles de la vitesse de corrosion (V_{corrG}) augmentent avec la température dans la plage 25 à 65°C pour toutes les concentrations utilisées.
- Dans tous les cas, il y'a une augmentation avec la perte de masse en fonction de la température. L'évolution de la perte de masse dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température figure II.8.
- Pour toutes les concentrations de l'EDCR, la vitesse de corrosion (V_{corr}) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à celles de la vitesse de corrosion (V_{corr}) dans la solution acide seule.
- L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre.

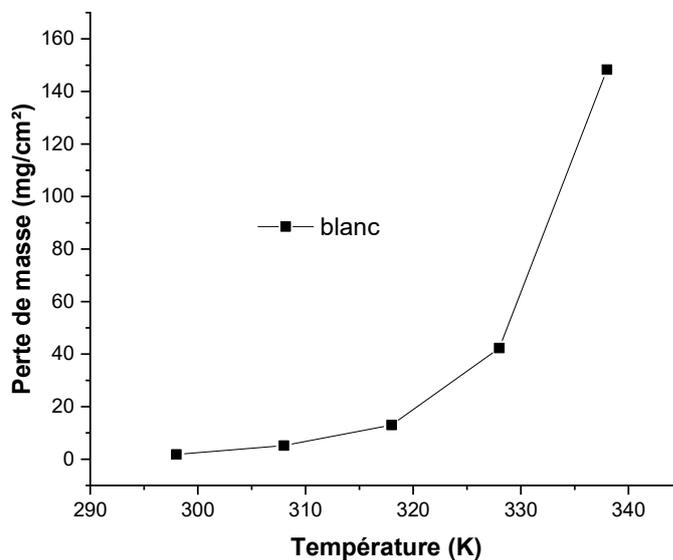


Figure II.8 : Evolution de la perte de masse de HCl (1 M) en fonction de la température après un temps d'immersion de 5 h.

II.3.1 Détermination des énergies d'activation

L'énergie d'activation est exprimée par l'équation d'Arrhenius entre la vitesse de corrosion et la température à différentes concentrations [24].

$$\ln V_{corrG} = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Dans cette relation, " E_a " représente l'énergie d'activation, " V_{corrG} " la vitesse de corrosion obtenue à partir des mesures de la perte de poids, " A " le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, " R " la constante des gaz parfaits et " T " la température.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ($\ln V_{corrG} = f(1/T)$) est représentée sur la figure II. 9. Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et en présence de l'EDCR. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et en présence de l'EDCR à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence de l'EDCR sont représentées dans le Tableau II.6.

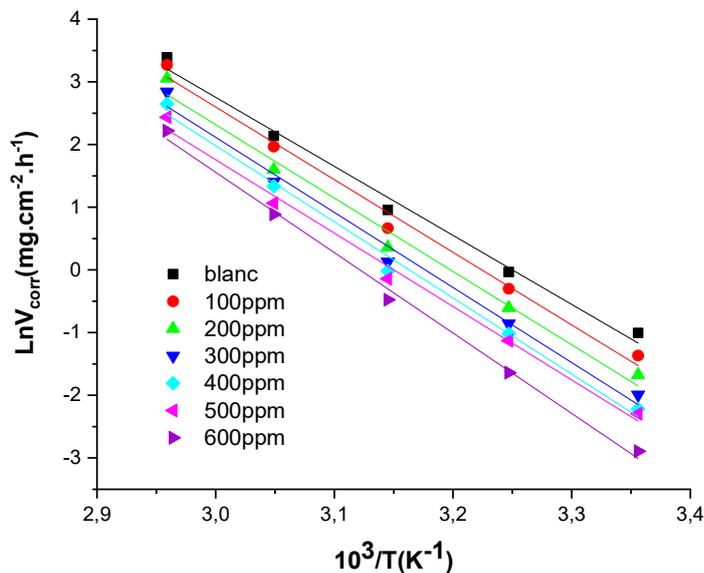


Figure II.9 : La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EDCR.

Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'EDCR qu'en leur absence. A partir de ces résultats, il est évident que l'ajout d'un inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente. En 1965, Radovici [25] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_{ainh}).

Il distingue :

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

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

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

Dans cette relation, h est la constante de Planck, N le nombre d'Avogadro, ΔH_a^0 l'enthalpie d'activation et ΔS_a^0 l'entropie d'activation.

La variation de $\ln\left(\frac{V_{corrG}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (figure III.10), avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)$ et une ordonnée égale à $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$ à l'origine. Les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0 ont été calculées et énumérées dans le Tableau II.6.

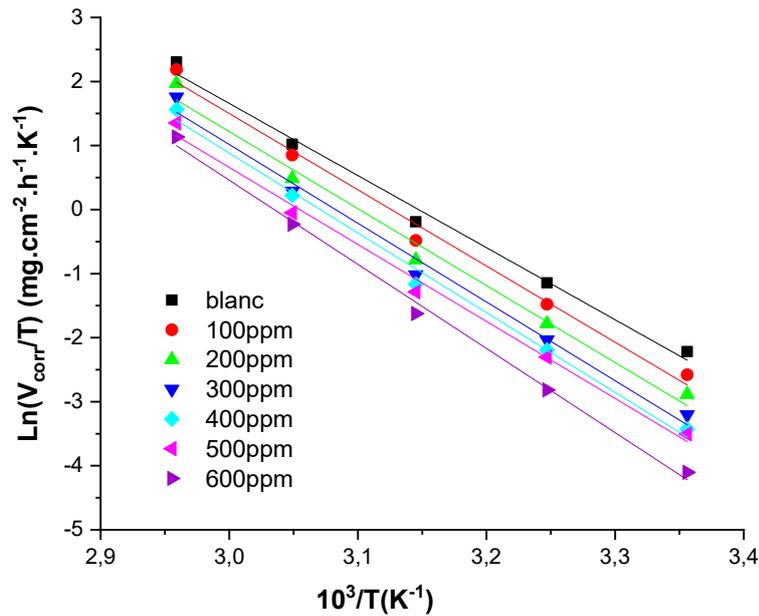


Figure II.10 : la variation de $\text{Ln}\left(\frac{V_{cor}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température
les différentes concentrations de EDCR

Tableau II.6 : Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EDCR

Concentration (ppm)	E_a (Kj.mol ⁻¹)	ΔH_a° (kj.mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.mol ⁻¹)
blanc	91.548	93.637	97.1642
100	96.360	98.999	111.927
200	97.318	99.966	112.487
300	99.589	102.239	117.628
400	101.007	103.623	120.670
500	97.372	100.013	107.977
600	106.617	109.258	134.051

D'après le Tableau II.6, on peut constater que :

- En présence d'inhibiteurs, ΔH_a° montre des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de la solution non inhibée.
- Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [26,27].

- Les valeurs positives de l'entropie à la présence de l'extrait peuvent être expliquées par le remplacement des molécules d'eau par celle de l'extrait [28,29], provoquant une augmentation du désordre.

II.3.2 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

- **Isotherme d'adsorption**

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'EDCR, et obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudié (20- 60°C), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'extrait. Cette dernière est décrite par deux principaux types à savoir l'adsorption physique (la physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [30]. Les processus d'adsorption des inhibiteurs sont influencés par la structure chimique des composés organiques, la nature et le changement de surface du métal, la distribution des charges dans la molécule et le type du milieu agressif [31]. Ainsi différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et de Freundlich ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figure II.11, II.12, II.13 et II.14). Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}}$$

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par des équations qui sont déjà expliquées en détail dans le chapitre. I. partie 1.

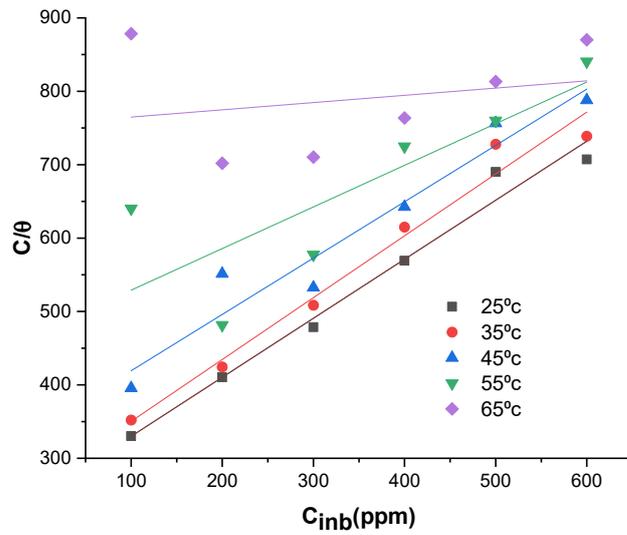


Figure II.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes températures.

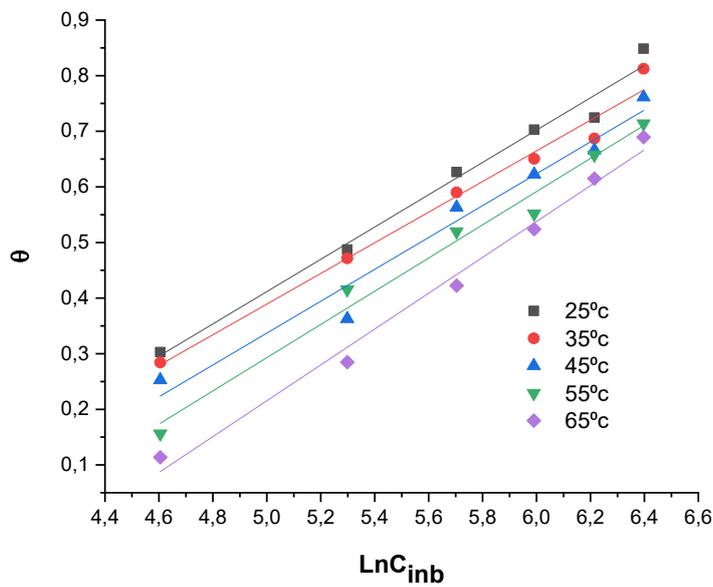


Figure II.12 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes températures.

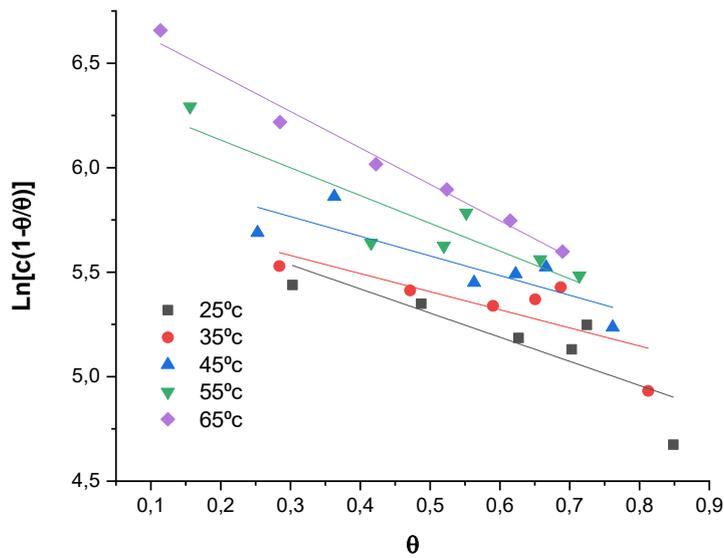


Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EBEM à différentes températures.

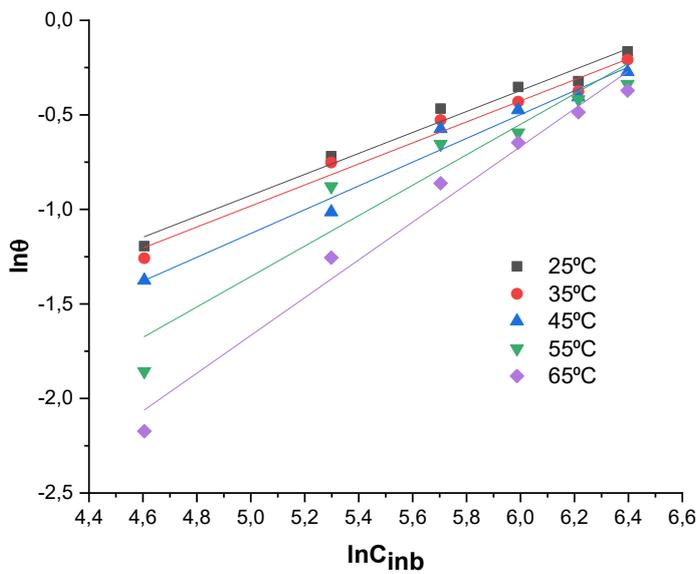


Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans HCl 1M en présence de l'EDCR à différentes températures

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

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

T (°C)	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Freundlich R^2	Isotherme de Frumkin R^2
25	0.9849	0.9805	0.9789	0.7013
35	0.9822	0.9758	0.9769	0.5893
45	0.9681	0.9416	0.9764	0.7212
55	0.9842	0.6605	0.9210	0.8220
65	0.9891	0.0576	0.9786	0.9824

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

- **Les paramètres thermodynamiques d'adsorption**

Selon l'isotherme de Temkin, (θ) est relié à la concentration en inhibiteur $\ln C_{inh}$ par l'équation suivante :

$$\theta = -\frac{1}{2a} \ln K - \frac{1}{2a} \ln C_{inh}$$

Les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) qui sont portées sur le Tableau II.8.

Tableau II.8 : Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures

T (°C)	K_{ads} (mg/l)
25	2.780×10^{-2}
35	2.764×10^{-2}
45	2.184×10^{-2}
55	1.796×10^{-2}
65	1.314×10^{-2}

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

$$K_{ads} = \frac{1}{C_s} \times \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}$$

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure II.15) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}^0 et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}^0 en utilisant l'équation de Gibbs Helmholtz. Ces deux équations sont déjà expliquées en détail dans le chapitre. I. partie 1.

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0$$

L'évolution de ΔG_{ads}^0 en fonction de la température est une droite avec une pente ΔS_{ads}^0 et intersection ΔH_{ads}^0 (figure II.15). Les données thermodynamiques obtenues pour l'EDCR, sont reportées dans le Tableau II.9.

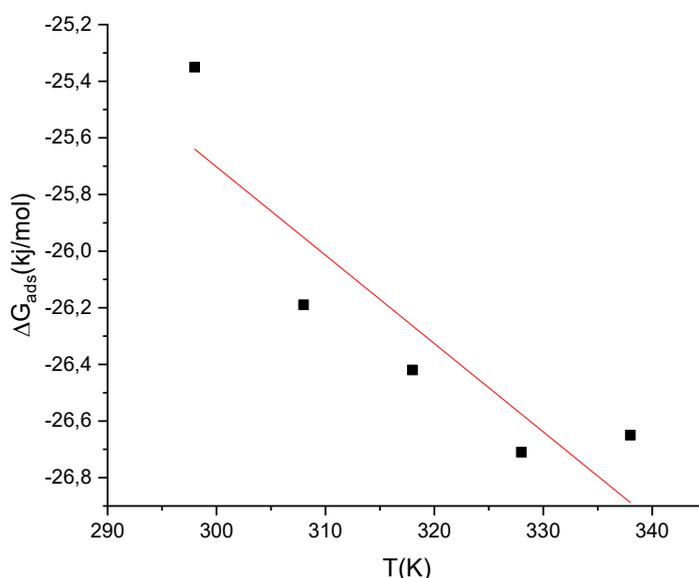


Figure II.15 : Evolution de ΔG_{ads}^0 en fonction de la température.

Tableau II.9 : Paramètre thermodynamique de l'EDCR en milieu HCl 1M pour différentes températures

T (°C)	K_{ads} (mg/l)	ΔG_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads}^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
25	2.780×10^{-2}	-25.352		
35	2.764×10^{-2}	-26.188		
45	2.184×10^{-2}	-26.416	-16.342	-31.2
55	1.796×10^{-2}	-26.713		
65	1.314×10^{-2}	-26.650		

D'après le Tableau II.9, dans les mêmes conditions on constate que : Les valeurs de K_{ads} de l'EDCR diminuent avec l'augmentation de la température. Les valeurs

négatives de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Habituellement, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique) tandis que celles proches plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un transfert de charges entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin de former une liaison de coordination (chimisorption) [32-33]. Dans notre cas les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculées varient entre -25,35 et -26,65 kJ/mol (Tableau 9). Ce qui suggère que l'adsorption de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique à différentes températures.

En plus, la valeur $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. La valeur négative indique que le processus d'adsorption est exothermique. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption [34], tandis que la réaction exothermique d'adsorption ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} < 0$) peut impliquer une physisorption ou une chimisorption ou bien encore au mélange des deux [35]. Dans notre cas, La valeur de l'enthalpie calculée à partir de l'équation de Gibbs Helmholtz est de l'ordre de -16.342 kJ/mol, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier confirmant la physisorption. Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température. La valeur de $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ en présence de l'extrait est négative, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées [36].

Chapitre III

***APPLICATION DES PLANS
D'EXPERIENCES A L'ETUDE DE
L'INHIBITION DE LA CORROSION
DE L'ACIER AU CARBONE DANS
UN MILIEU ACIDE***



Chapitre III

Application des plans d'expérience à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide

III.1 Introduction

La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour étudier et analyser statistiquement l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique par l'extrait dichlorométhane de *Chamomilla recutita* (EDCR) obtenue par des mesures de perte de poids. Ces méthodes de modélisation permettent notamment d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir différents paramètres qui affectent l'efficacité d'inhibition. Elles sont basées sur l'expérimentation. Tous les calculs de l'efficacité inhibitrice, basés sur les modèles de l'Equation. 7.III et de l'Equation. 9.III, ont été réalisés à l'aide du logiciel MATLAB V.2009Ra.

III.2 Réponse

La réponse choisie est le taux d'inhibition de la corrosion θ (recouvrement de la surface), celle-ci multipliée par cent donne l'efficacité inhibitrice (IE_G %). Elle est calculée par la relation suivante :

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

III.3 Facteurs influençant

Plusieurs facteurs influents sur l'efficacité inhibitrice. Les expériences précédentes du chapitre II de la partie 2 ont montré que l'efficacité inhibitrice obtenue par des mesures de perte de poids est influencée par la concentration (X_1), la température (X_2) et le temps d'immersion (X_3). Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1. Le Tableau III.1 suivant représente les facteurs étudiés et la plage de variations autorisées pour chaque facteur (domaine d'étude).

Tableau III.1: Niveaux des facteurs utilisés dans le plan Box-Behnken.

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau haut (+1)
Concentration (ppm)	X_1	200	400	600
Température (°C)	X_2	25	45	65
Temps (h)	X_3	1	3	5

L'équation mathématique qui décrit les variations de la réponse en fonction des différents facteurs s'écrit sous la forme (2.III) :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 \quad (2.III)$$

Où :

- y est la réponse ;
- X_i représente le niveau du facteur i ;
- X_j représente le niveau du facteur j ;
- X_k représente le niveau du facteur k ;
- a_0 est le coefficient constant du modèle ;
- a_i est le coefficient du facteur i , (l'effet du facteur i) ;
- a_{ij} est le coefficient du terme $x_1 x_2$, (l'interaction entre les facteurs i et j) ;
- a_{ijk} est le coefficient du terme $x_1 x_2 x_3$, (l'interaction entre les facteurs i , j et k) ;
- n est le nombre d'expériences.

$$a_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (3.III)$$

$$a_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i y_i \quad (4.III)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n X_i X_j y_i \quad (5.III)$$

III.4 Choix du plan d'expériences

Pour réaliser cette partie du travail, nous avons choisis de mettre en œuvre le plan de Box-Behnken qui est un plan du second degré.

III.5 Plan de Box-Behnken

Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse dans lequel les points se situent à des combinaisons des niveaux de facteurs supérieur et inférieur et de leurs points centraux. Il possède des combinaisons de traitement qui sont situées aux points centraux des bords de l'espace expérimental et qui requièrent au moins trois facteurs continus et permet une estimation efficace des coefficients de premier et de second ordre.

Dans ce travail nous avons appliqué le plan de Box-Behnken. Une série de 17 expériences ont été faites (voir Tableau III.2). Les résultats du taux de recouvrement de la surface ont été exprimés en termes de rendement (efficacité inhibitrice). L'analyse a été réalisée pour estimer la fonction de réponse, donc l'efficacité inhibitrice peut être prévue par le modèle quadratique comme le montre l'équation précédente (2.III).

Tableau III. 2 : Matrice de Box-Behnken de l'efficacité inhibitrice d'EDCR
obtenues par des mesures de perte de poids.

N° des essais	Facteurs codés			Efficacité inhibitrice	
	X ₁	X ₂	X ₃	EIG (%) mesuré	EIG (%) calculé
1	1	0	-1	51,57	51,41
2	1	-1	0	70,84	69,91
3*	0	0	0	57,05	57,20
4	0	-1	-1	39,45	40,53
5	1	1	0	52,74	52,42
6	-1	0	-1	20,67	19,27
7	-1	0	1	44,92	45,07
8*	0	0	0	57,21	57,20
9	1	0	1	76,15	77,55
10*	0	0	0	57,28	57,20
11	-1	1	0	21,49	22,42
12	0	1	-1	28,19	28,66
13	0	-1	1	70,29	69,82
14	0	1	1	52,39	51,31
15*	0	0	0	57,08	57,20
16	-1	-1	0	34,99	35,31
17*	0	0	0	57,36	57,20

*Cinq points au centre du modèle

Les données de ce tableau subiront un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique. La signification statistique a été vérifiée par le test de Fisher dans le programme. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité avec un niveau de confiance de 95 %. Finalement, des tracés de contour de surface de réponse sont générés afin de visualiser l'individu et les effets interactifs des variables indépendantes.

III.6 Résultats statistiques et interprétation

III.6.1 Analyse descriptive

Les figures de III.1 à III.3 décrivent la variation de la réponse (efficacité inhibitrice) en fonction des trois facteurs étudiés (concentration de l'extrait, température et le temps d'immersion) et l'association entre eux exprimé par le coefficient de corrélation (R).

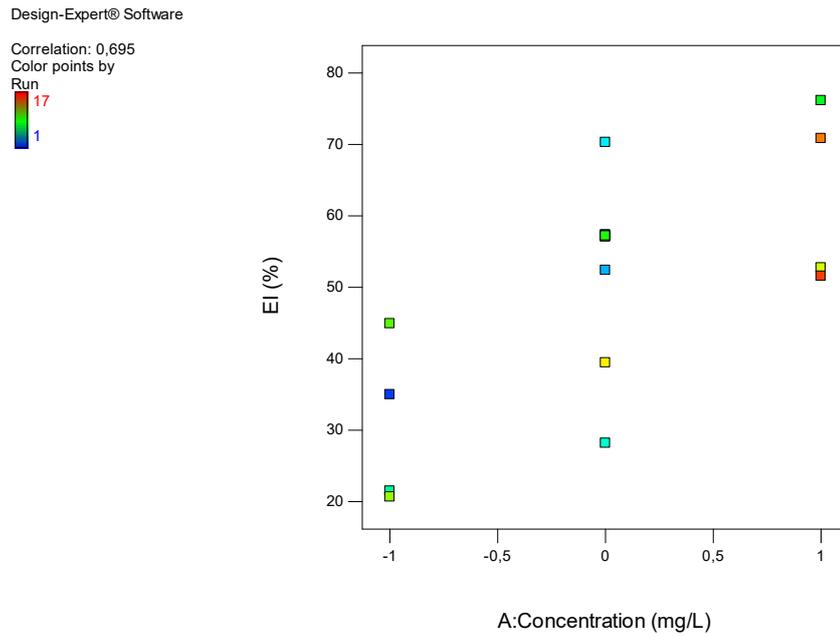


Figure III. 1 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la concentration d'EDCR

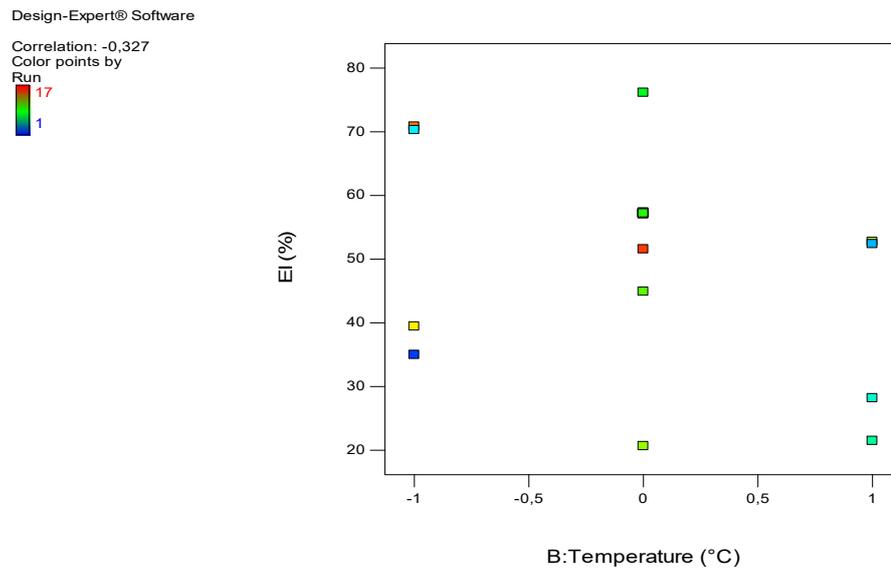


Figure III.2 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la température

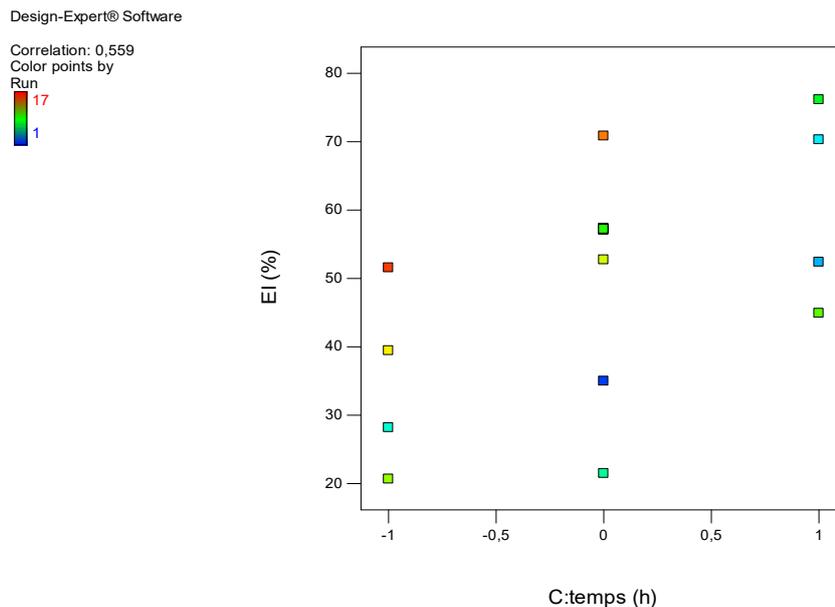


Figure III. 3 : Corrélation entre l'efficacité inhibitrice et le temps d'immersion.

○ Interprétation

Selon cette analyse descriptive on constate que le facteur de la température affecte sur la réponse ($EI_G\%$). Par contre, il est à noter que le pourcentage des deux facteurs la concentration et le temps d'immersion n'affectent pas sur la réponse, en effet on observe une forte association positive. Il reste à démontrer si la température influe réellement sur la réponse lorsque l'optimisation sera adoptée à l'aide du plan BB.

Les résultats sont récapitulés dans le Tableau (III.3) suivant :

Tableau III.3 : Corrélations entre la variation de la réponse en fonction des trois facteurs

Facteurs	Corrélation	Interprétation
Efficacité inhibitrice vs Conc	0,695	Une relation linéaire positive
Efficacité inhibitrice vs Tempé	-0.327	Une faible relation linéaire négative
Efficacité inhibitrice vs temps	0,559	Une relation linéaire positive

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Design-Expert® Software 10.0.

La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant :

$$Y = 57,20 + 16,15X_1 - 7,60X_2 + 12,98X_3 - 1,15X_1X_2 + 0,083X_1X_3 - 1,66X_2X_3 - 5,72X_1^2 - 6,46X_2^2 - 3,15X_3^2 \quad (6.III)$$

L'efficacité inhibitrice calculée (prévu) de l'Eq 6.III est tracé par rapport aux valeurs réelles (expérimentales) (figure III.4).

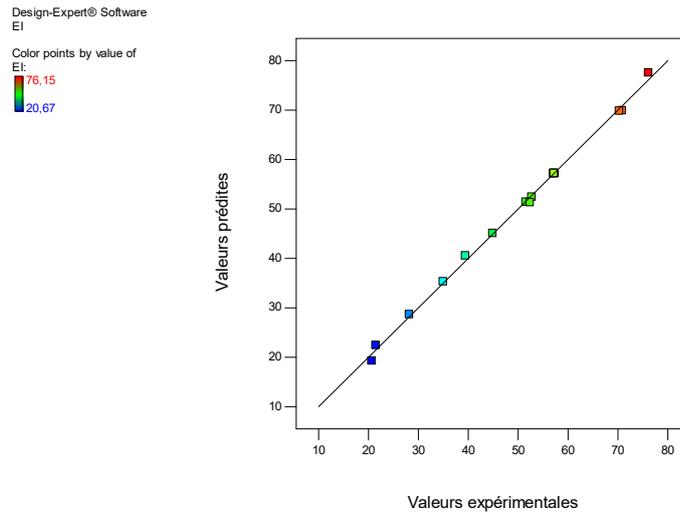


Figure III.4 : L'efficacité inhibitrice prédite par rapport aux valeurs expérimentales

Les données dans le graphique qui présentent les valeurs de réponses réelles par rapport aux valeurs prédites (figure III.4), doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de quarante-cinq degrés. ANOVA est utilisée pour vérifier la signification et la forme du modèle en question. Les résultats de l'analyse sont donnés par le Tableau III.4.

Tableau III.4 : ANOVA pour un modèle quadratique estimé pour l'efficacité inhibitrice obtenue par des mesures de perte de poids.

Source	SC	Dl	CM	F-value	P-value
Modèle	4306,90	9	478,54	384,10	< 0.0001 ^a
X ₁	2087,55	1	2087,55	1675,55	< 0.0001 ^a
X ₂	461,47	1	461,47	370,39	< 0.0001 ^a
X ₃	1348,62	1	1348,62	1082,45	< 0.0001 ^a
X ₁ X ₂	5,29	1	5,29	4,25	0,0783
X ₁ X ₃	0,027	1	0,027	0,022	0,8866
X ₂ X ₃	11,02	1	11,02	8,85	0,0207 ^a
X ₁ ²	137,61	1	137,61	110,45	< 0.0001 ^a
X ₂ ²	175,94	1	175,94	141,22	< 0.0001 ^a
X ₃ ²	41,83	1	41,83	33,57	0,0007 ^a
Résiduel	8,72	7	1,25		
"Lack of Fit"	8,65	3	2,88	167,39	0,0001
"Pure Error"	0,069	4	0,017		

DS= 1,12 ; Moyenne (centre)=49,98 ; VC =2,23% ; R²= 0,998 ; R²ajusté= 0,995 ; R²prevu =0,968 ; Précision adéquate =68,072 ; ^a: variable significative

Avec :

DS : Déviation **de Student**

VC : Coefficient de Variation donne l'erreur exprimée en pourcentage de la moyenne.

R : Coefficient de régression

Lack of Fit : erreur due au modèle

Pure Error : erreur due à l'expérimentateur

F-value : valeur de **Fisher**

P-value : valeur probable suivant le teste de **Fisher**

Prob : probabilité (critique suivant le teste de **Fisher**)

Dl : Degré de liberté

○ **Interprétations**

Nous avons utilisé comme indicateur statistique les valeurs de P pour évaluer quels sont les termes du modèle qui sont importants [37,38]. D'après l'ANOVA (Tableau III.4), "F-value" du modèle est 384,10, implique que le modèle est significatif. Il y a seulement une chance de 0,01% pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit [39,40]. Les valeurs de probabilité

inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs [40, 41]. Dans ce cas X_1 , X_2 , X_3 , X_{23} , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 sont les termes significatifs. Les valeurs de P obtenues pour les interactions du type X_{12} et X_{13} sont respectivement de 0,078 et 0,8866 ($> 0,05$). Il n'y a donc pas d'effet significatif, sauf pour l'interaction X_{23} où $P = 0,0207 (< 0,05)$. L'efficacité inhibitrice varie donc selon cette interaction, chacun des deux facteurs T° et t dépend donc du niveau l'un de l'autre.

Par ailleurs la valeur du coefficient de détermination $R^2 = 99,80\%$ est bonne et $R^2_{\text{ajusté}} = 99,54\%$, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté.

R^2 prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 prévu et R^2 ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat.

Dans ce cas, la différence entre les deux est de 0,027 donc le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique par l'extrait dichlorométhane de *Chamomilla recutita* (EDCR) en utilisant la technique pondérale (perte de masse).

La valeur "Lack of Fit" de 167,39 implique que l'erreur due au modèle est significative.

Mais, il y a seulement 0,01% de chance que la valeur "Lack of Fit" pourrait grandir et se produire en raison du bruit.

Une précision adéquate est une estimation du rapport signal à bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable [42,43]. Le rapport de 68,072 implique que le signal est bon, et par conséquent, le modèle en question peut être utilisé pour balayer l'espace expérimental.

Le coefficient de variation "VC" c'est le rapport de l'erreur type de l'estimation à la valeur moyenne de la réponse observée est une mesure de la reproductibilité du modèle, généralement un modèle peut être considéré raisonnablement si son CV n'est pas supérieur à 15 % [44].

Ainsi, dans cette étude, la valeur du coefficient de variation obtenu de 2,23% indique une précision et une fiabilité élevées des expériences.

Il s'ensuit en fonction de la valeur de P qu'il y a un d'effet significatif pour le carré de la concentration, température et du temps. C'est-à-dire on prévoit de courbure dans les surfaces de réponses.

III.6.2 Détermination du modèle mathématique

L'équation de régression polynomiale pour le modèle primaire (avant d'exclure les termes non significatifs), s'écrit comme suit :

Unité codée :

$$Y = 57,20 + 16,15X_1 - 7,60X_2 + 12,98X_3 - 1,15X_1X_2 + 0,083X_1X_3 - 1,66X_2X_3 - 5,72X_1^2 - 6,46X_2^2 - 3,15X_3^2 \quad (6.III)$$

Unités non codées :

$$EI = -50,71208 + 0,20742 * C + 1,31421 * T + 13,00450 * t - 2,87500E-4 * C * T + 2,06250E-4 * C * t - 0,041500 * T * t - 1,42919E-4 * C^2 - 0,016161 * T^2 - 0,78794 * t^2 \quad (7.III)$$

Le but est donc de trouver l'équation polynômiale optimale. D'après l'analyse statistique précédente, en éliminant les deux interactions C*T et C*t, on obtient un nouveau modèle avec un ajustement de bonne qualité. Ces résultats sont résumés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 : Coefficients de régression estimés pour l'efficacité inhibitrice après exclusion des termes non significatifs (unité codée).

Source	Coefficient	P-value Prob> F
Modèle	57,20	< 0.0001
C	16,15	< 0.0001
T	-7,60	< 0.0001
t	12,98	< 0.0001
T*t	-1,66	0,0261
C ²	-5,72	< 0.0001
T ²	-6,46	< 0.0001
t ²	-3,15	0,0006

$$R^2 = 0,997 ; R^2_{\text{ajusté}} = 0,994 ; R^2_{\text{prevu}} = 0,979$$

Nous remarquons d'après le Tableau III.5, que tous les paramètres estimés pour ce modèle sont significatifs. L'équation de régression polynômiale optimale pour le nouveau modèle s'écrit comme suit :

Unité codée :

$$EI = 57,20 + 16,15 * C - 7,60 * T + 12,98 * t - 1,66 * T * t - 5,72 * C^2 - 6,46 * T^2 - 3,15 * t^2 \quad (8.III)$$

Unités non codées :

$$EI = -45,78458 + 0,19510 * C + 1,19921 * T + 13,08700 * t - 0,041500 * T * t - 1,42919E-4 * C^2 - 0,016161 * T^2 - 0,78794 * t^2 \quad (9.III)$$

III.6.3 Validation du modèle

La validation du modèle est une des étapes fondamentales des plans d'expériences. Elle consiste à comparer le résultat théorique d'une expérience calculée par le modèle, avec le résultat réel d'un essai.

- ✓ Si la réponse réelle est très proche de la réponse prédite, le modèle est validé.
- ✓ Si la réponse réelle est éloignée de la réponse prédite, le modèle est non validé.

III.6.3.1. Validation primaire du modèle

La validation primaire du modèle consiste à s'assurer que les réponses calculées et mesurées sont corrélées (Tableau III.6).

Tableau III.6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

N° des essais	Efficacité inhibitrice	
	EIG (%) _{mesurée}	EIG (%) _{Calculée}
1	51,57	51,12
2	70,84	67,26
3	57,05	57,20
4	39,45	40,16
5	52,74	52,82
6	20,67	19,56
7	44,92	45,53
8	57,21	57,20
9	76,15	77,09
10	57,28	57,20
11	21,49	21,27
12	28,19	29,04
13	70,29	69,44
14	52,39	51,68
15	57,08	57,20
16	34,99	35,71
17	57,36	57,20

Ce tableau permet de juger de manière plus précise de la qualité de l'ajustement réalisé. La comparaison entre les colonnes Y_{exp} (réponses mesurées) et Y_{cal} (réponses prédites par le modèle) confirme que l'ajustement est de bonne qualité.

III.6.3.2. Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées

Cette corrélation peut aussi être illustrée en traçant les réponses mesurées, en fonction des réponses calculée [45], comme présenté sur la figure III.5, ce qui montre une forte corrélation entre celles-ci.

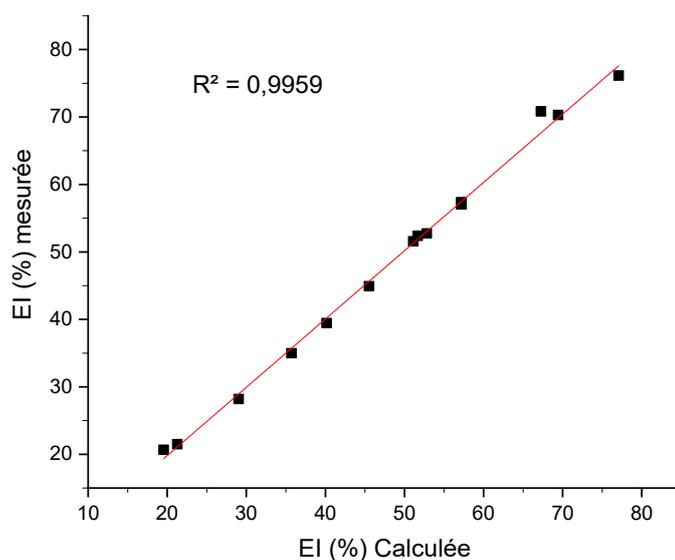


Figure III.5 : Réponses mesurées en fonction des réponses calculées.

III.6.4 Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle du second degré peut être faite par une analyse des résidus (voir Tableau III. 7 ci-dessous et figure III. 6).

Tableau III.7 : Calcul des résidus

N° des essais	$y_{\text{mesurée}} (\%)$	$\hat{y}_{\text{calculée}} (\%)$	Résidu e_i
1	51,57	51,12	0,45
2	70,84	67,26	3,58
3	57,05	57,20	-0,15
4	39,45	40,16	-0,71
5	52,74	52,82	-0,08
6	20,67	19,56	1,11
7	44,92	45,53	-0,61
8	57,21	57,20	0,01
9	76,15	77,09	-0,94
10	57,28	57,20	0,08
11	21,49	21,27	0,22
12	28,19	29,04	-0,85
13	70,29	69,44	0,85
14	52,39	51,68	0,71
15	57,08	57,20	-0,12
16	34,99	35,71	-0,72
17	57,36	57,20	0,16

➤ Calcul de la moyenne des résidus

$$Moy_{\text{résidus}} = \frac{\sum e_i}{N} = 0,0103 \quad (10.III)$$

Avec:

e_i : résidus

N : nombre d'essais

La valeur moyenne des résidus d'après l'Eq 10.III est de l'ordre 0.0103% elle est proche de 0 [46].

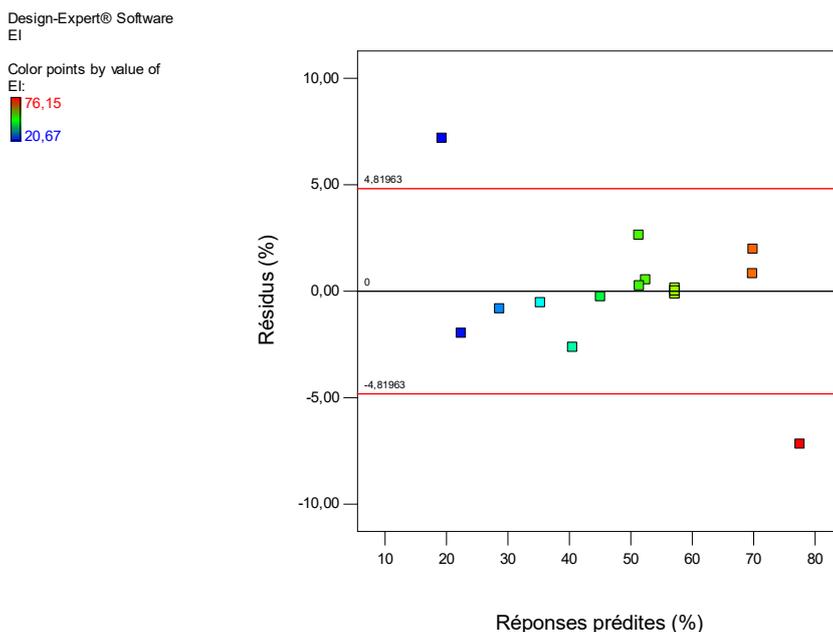


Figure III. 6: Diagramme des résidus

Le diagramme ci-dessus ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus, car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'informations dans les résidus donc toute l'information est expliquée par le modèle de régression choisi [46].

En conclusion, le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide il sera donc exploité pour l'optimisation du rendement de ce procédé.

III.6.5. Effets des variables de processus

Afin de mieux comprendre l'effet des variables indépendantes, des tracés de surface de réponse 3D basés sur le modèle quadratique prédictif (Eq.9.III) pour l'efficacité d'inhibition de l'extrait dichlorométhane de *Chamomilla recutita* (EDCR) sont obtenus et illustrés sur les figures III. 4–6, respectivement.

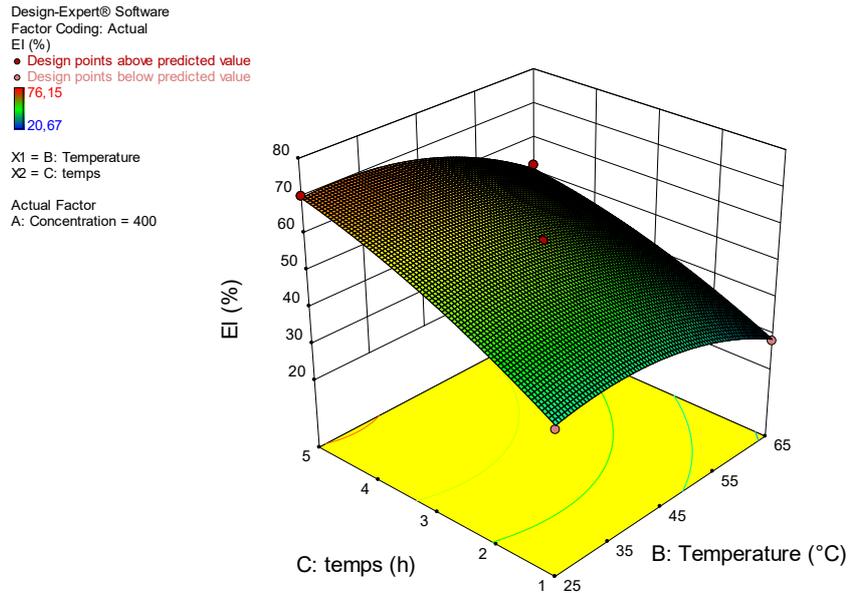


Figure III.7 : Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés du temps d'immersion et la température, $C = 400 \text{ mg/L}$ sur l'efficacité d'inhibition de l'EDCR

La figure III.7 représente le tracé de surface en 3-D pour l'efficacité d'inhibition, le temps d'immersion et la température tandis que la concentration d'extrait est maintenue à leurs valeurs moyennes de 400 mg/L . En remarque que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation du temps d'immersion, tandis que l'efficacité d'inhibition maximale est obtenue au temps d'immersion le plus élevé et à la combinaison de température la plus basse.

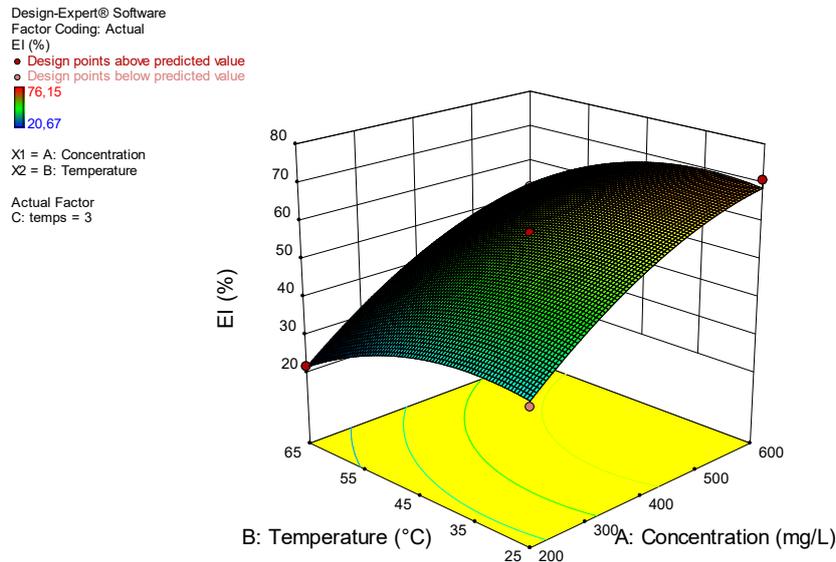


Figure III.8 : Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés de la concentration de l'EDCR et la température, $t = 3 \text{ h}$ sur l'efficacité d'inhibition de l'EDCR

La figure III. 8 représente le tracé de surface en 3-D pour l'efficacité d'inhibition, la température et la concentration d'EDCR tandis le temps d'immersion est maintenu à leur valeur moyenne de 3 heures. Les effets de la concentration de l'EDCR et de la température sont remarquables comme le montre la figure 7. À $t = 3$ h, l'efficacité d'inhibition de l'EDCR diminue de 70,84% à 52,74% dans la plage de température de 25 à 65 ° C. En général, l'inhibition de la corrosion repose sur l'adsorption de l'inhibiteur organique utilisé. Le taux de désorption des molécules de l'EDCR de la surface de l'acier devient plus rapide à une température plus élevée, ce qui devrait être responsable de la baisse de l'efficacité d'inhibition.

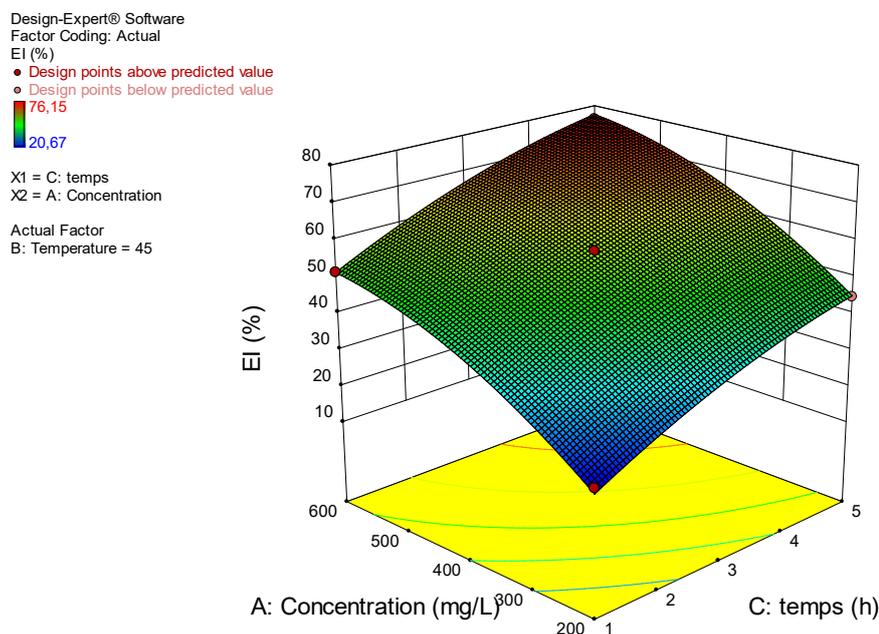


Figure III.9 : Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés de la concentration de l'EDCR et le temps d'immersion, $T = 45^{\circ}\text{C}$ sur l'efficacité d'inhibition de l'EDCR.

La figure III.9 représente le tracé de surface en 3-D pour l'efficacité d'inhibition, le temps d'immersion et la concentration d'EDCR en maintenant la température à leur valeur moyenne de 45°C . L'efficacité d'inhibition augmente à la fois avec le temps d'immersion et l'augmentation de la concentration d'EDCR. La figure 8 montre que l'efficacité d'inhibition de l'EDCR est assez bonne pour une période d'immersion de 5 h pour des concentrations plus élevées de l'EDCR. Cela suggère une adsorption plus rapide et une plus grande couverture de surface sur la surface de l'acier par l'EDCR à une concentration plus élevée.

III.6.6. Comparaison entre l'efficacité inhibitrice expérimentale et calculée d'après le modèle

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température et de la concentration d'EDCR, calculées d'après le modèle (Eq.9.III) ont été comparées aux valeurs expérimentales obtenue par la méthode pondérale (Chapitre II, partie 2). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III.8. On remarque que l'efficacité inhibitrice réelle est très proche de celle calculée. Les réponses calculées et mesurées sont corrélées comme illustré sur la figure 10, ce qui permet de valider le modèle.

Tableau III.8 : Efficacité d'inhibition en fonction de la température et de la concentration d'EDCR des valeurs expérimentales et calculées d'après le modèle

T (°C)	C (mg/l)	$EI_{G_{mesuré}}$ (%)	$EI_{G_{calculé}}$ (%)
25°C	0	//	//
	100	30,29	32.72
	200	48,73	47.95
	300	62,68	60.31
	400	70,29	69.82
	500	72,45	76.46
	600	84,84	80.25
35°C	0	//	//
	100	28,41	30.94
	200	47,14	47.17
	300	59,02	60.03
	400	65,05	69.04
	500	68,71	75.68
	600	81,23	79.47
45°C	0	//	//
	100	25,27	29.93
	200	36,28	45.16
	300	56,31	57.52
	400	58,41	67.03
	500	66,61	73.67
	600	76,15	77.46
55°C	0	//	//
	100	15,62	23.69
	200	41,54	38.91
	300	51,96	51.28
	400	55,18	60.78
	500	65,78	67.43
	600	71,38	71.22
65°C	0	//	//
	100	11,38	14.21
	200	28,49	29.44
	300	42,24	41.80
	400	52,39	51.31
	500	61,48	57.95
	600	68,96	61.74

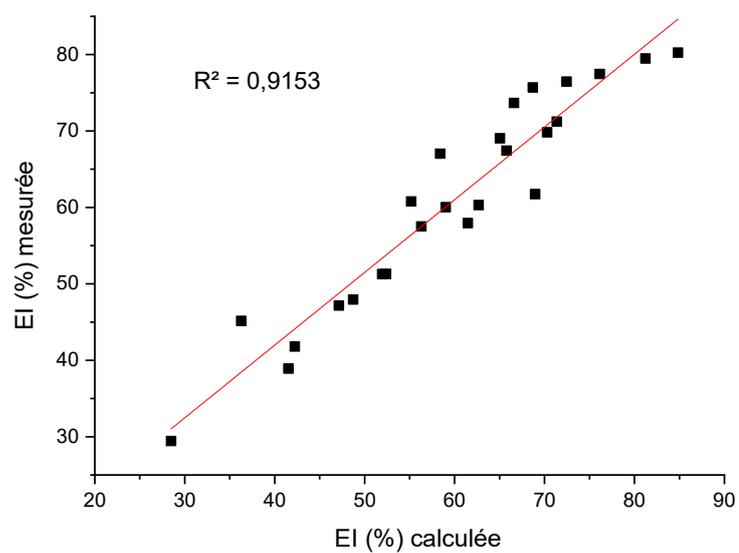


Figure III. 10 : Courbe d'ajustement de l'efficacité d'inhibition expérimentale par rapport à celle prédite obtenue par le modèle.

• Références bibliographiques

- [1] S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, Corrosion des métaux et alliages : corrosion et génie industriel, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA, Lyon (1984).
- [2] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochimical Acta*, Vol. 51, pp. 1076-1084, (2005).
- [3] C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrure de métaux de transition pour application mécanique, Thèse Doctorat, INSA de Lyon, Lyon (2003).
- [4] F. Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de Corrosion utilisés dans les liquides de Refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, (2011).
- [5] N. Hackerman, H. R. Schmidt, The role of adsorption from solution in corrosion inhibitor action, *Corrosion*, Vol. 5, pp. 243-237, (1949).
- [6]. M. Hadj Meliani, Y.G. Matvienko, G. Pluinage, Corrosion defect assessment on pipes using limit analysis and notch fracture mechanics, *Engineering Failure Analysis*, Vol.18, pp. 271–283, (2011).
- [7]. J.Lilensten, J.Bornarel, *Sous les Feux du Soleil vers une météologie de l'espace*, édition EDP Sciences, France, (2001).
- [8].T. Lasnoui, Emploi d'acides aminés dans la lutte contre la corrosion d'un acier au carbone en milieux aqueux de NaCl 3% et d'acide H_2SO_4 1mol.L⁻¹, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2009).
- [9] L. Xwrning, L. Tang, L. Lin, M. Guannan, Synergistic inhibition between θ -Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid", *Corrosion science*, pp. 388 – 393, (2006).
- [10] M. Pitchaipillai, K. Raj, J. Balasubramanian, and P. Periakaruppan, Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 21, (2014).
- [11] Rajalakshmi, R., Subhashini, S., Leelavathi, S., Geethanjali, R., *J. Nepal chem, Soc*, Vol.25, pp.29, (2010).
- [12] DF. Shriver, PW. Atkins, CH. Langford, *Inorganic chemistry*, 2nd edition, Oxford University press, oxford, pp. 238, (1994).
- [13] E.B. Choi, I.K. Youn, C.S. Pak, Preparation of Protected β -Keto Aldehydes from β - Keto Esters via Selective Reduction of Acyl(alkoxycarbonyl)ketene Dithioacetals, *Synthesis*, (10), pp. 792-794, (1988).

- [14] D. Laduree, D. Paquer, P. Rioult, Réactions de condensation avec des carbanions de sulfonyl cétones. Propriétés chimiques des composés d'addition, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 96, pp. 254-258, (1977).
- [15] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, Current Applied Physics, Vol.1, pp. 382-392, (2011).
- [16] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 44, pp. 717-728, (2002).
- [17] S. A. Ali, A. M. El Shareef, R. F. Al-Ghandi, M. T. Saeed, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion science Vol. 47, pp. 2659-2678, (2005).
- [18] N. Soltani, M. Khayatkashani, Gundelia tournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions, International Journal of Electrochemical Science Vol. 10, pp. 46-62, (2015).
- [19] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charouf, A. Bennamara, H. Hannache, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrene as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, Desalination, Vol. 237, pp. 175-189, (2009).
- [20] M.A. Hegazy, A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 51, pp. 2610-2618, (2009).
- [21] D. Jayaperumal, Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid, Materials Chemistry and Physics Vol. 119, PP. 478-484, 2010.
- [22] I. A. Ammar, F. M. El Khorafil, Adsorbability of thiourea on iron cathodes", Materials and corrosion Vol.24, pp. 702-707, (1973).
- [23] M. A. Hegazy, I. Aiad, Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl) imino) methyl) pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 31, pp. 91-99, 2015.
- [24] W. Huang, J. Zhao, Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol. 278, pp.246-251, (2006).
- [25] O. Radovico, Proceeding 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 330 (1990).

- [26] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. K. Khayat Kashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics* Vol. 131, pp.621-633, (2012).
- [27] A. Zarrrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, Fouad, New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies, *Corrosion Science* Vol. 90, pp. 572-584, 2015.
- [28] SH. Pournazari, M. H. Moayed, M. Rahimizadeh, In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl₃ catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid, *Corrosion Science* Vol. 71, pp.20-31, (2013).
- [29] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1881-1887, (2009).
- [30] S. Deng, X. Li, H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 302-309, (2011).
- [31] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science* Vol.52, pp.933-942, (2010).
- [32] G. AVCI, Inhibitor effect of N,N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, pp. 234-238, (2008).
- [33] D. Özkir, K. Kayakirilmaz, E. Bayol, A. A. Gürten, F. Fandemirli, *Corrosion Science*, Vol. 56, pp. 143-152, (2012).
- [34] M. A. Hegazy, M.F.Zaky, Inhibition effect of novel nonionic surfactants on the corrosion of carbon steel in acidic medium, *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 1333-1341, (2010).
- [35] D.K. Yadav, D.S. Chauhan, I. Ahamad, M.A. Quraishi, Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, *RSC Advances*, Vol. 3, pp. 632-646, (2013).
- [36] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, Corrosion inhibition of copper in 1 M HNO₃ solution by Nphenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-phenylhydrazide N-phenylthiosemicarbazide, *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 24, pp. 337-346, (2006).
- [37] Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., Adsorption of methyleneblue by kapokfibertreated by sodium chlorite optimizedwithresponse surface methodology.*Chem. Eng. J*, Vol. 184, pp. 248–255, (2012)

- [38] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leatherdyesremoval by an eco-friendlybiosorbent: *F. vesiculosus*, *BioresourceTechnology*, (2014).
- [39] Mathews, P.G., 2005. *Design of Experiments with MINITAB*. ASQ Quality Press, USA.
- [40] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from was teprinted circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 – $CuSO_4$ – $NaCl$ solutions, *Hydrometallurgy*, vol. 139, pp. 30–38, (2013).
- [41] Montgomery, D.C, *Design and Analysis of Experiments*, Fifthed. Wiley, USA, (2001).
- [42] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiments*, Eighth Applications to Engineering and Science, second edition, Wiley, New York, (2003).
- [43] N. Agha mohammadi, H. b. A. Aziz, M. H. Isa and A. A. Zinati zadeh, *Bio resource Technol.* 98, 3570, (2007).
- [44] Rossi, R.J. *Applied Biostatistic for the Health Sciences*. Wiley, New Jersey. Simsek, E.B., Özdemir, E., Beker, U., 2013. Processoptimization for arsenicadsorption onto natural zeolite in incorporating metal oxides by responsesurface methodology. *Water Air SoilPollut.* 224, (2010).
- [45] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren and E.E. Ebenso, Computational Simulation and Statistical Analysis on the Relationship Between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Some Phenanthroline Derivatives on Mild Steel Surface, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol.6, pp. 5649 – 5675, (2011).
- [46] I. Yahiaoui, *Les plans d’expériences Initiation à la construction et l’analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré*, Polycopie de Cours, Université A. MIRA – Bejaia, (2015).



Conclusion

générale



• Conclusion générale

Dans ce mémoire nous avons examiné en premier lieu l'utilisation de l'extrait dichlorométhane de "*Chamomilla recutita*" (EDCR) comme un inhibiteur efficace pour lutter contre la corrosion de l'acier XC35 dans un milieu acide chlorhydrique (1M). Nous avons utilisé la méthode pondérale ainsi que les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres sur la corrosion de l'acier en milieu acide en présence et en absence de l'inhibiteur (la concentration de l'inhibiteur : 100 ppm à 600 ppm, le temps d'immersion : 1h à 5h et la température : 20°C à 60°C). Sur la base des résultats cités ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être dégagées :

- ❖ L'étude a montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- ❖ L'adsorption de l'extrait est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Temkin.
- ❖ Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG_{ads}^0 montrent la spontanéité de l'adsorption de l'extrait à la surface de l'acier par des liaisons faible.
- ❖ Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont montré que l'EDCR possède un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier XC35 dans le milieu acide chlorhydrique 1M.
- ❖ L'effet du temps d'immersion a été effectué pour observer la période du temps d'immersion dans la solution acide chlorhydrique 1M à une température égale à 25°C. L'inhibition été stable jusqu'à la période d'étude de 300 min. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente.
- ❖ L'étude de l'influence de la température a été effectuée pour obtenir le modèle de l'adsorption chimique ou physique sur la surface métallique.
- ❖ L'efficacité inhibitrice de cet extrait augmente avec l'accroissement de la concentration et atteint une valeur maximale à 600 ppm et diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice peut être expliquée par l'adsorption des molécules de cet extrait sur la surface de l'acier en formant une couche protectrice, ce qui empêche la dissolution de l'acier, par contre sa diminution avec l'augmentation de la température, s'explique par la destruction de la couche protectrice, conduisant à l'augmentation de la vitesse de dissolution de l'acier. Ce comportement illustre la physisorption des molécules inhibitrices.

- ❖ Plusieurs facteurs ont permis de mettre en évidence la nature physisorption de l'adsorption de l' EDCR à savoir : l'énergie d'activation apparente du processus de dissolution de l'acier qui est supérieure à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul, les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption ainsi que la valeur négative de l'enthalpie d'adsorption.
- ❖ Les courbes de la SIE montrent l'augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent augmentation de la résistance de transfert de charge qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion, lorsque la concentration en inhibiteur augmente.
- ❖ Les courbes de polarisation montrent le caractère mixte de l'inhibiteur.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons appliqué une méthodologie mathématique (plan d'expérience) faisant intervenir différents paramètres qui affectent l'efficacité d'inhibition. Nous avons choisi de travailler avec un modèle de 2^{ème} degré, basé sur le plan d'expériences de Box-Behnken.

- ❖ Les données statistiques de l'ANOVA ont été évaluées pour vérifier si le modèle est significatif et approprié.
- ❖ L'équation de régression polynomiale pour le modèle primaire (avant d'exclure les termes non significatifs) est :

$$EI = -50,71208 + 0,20742 * C + 1,31421 * T + 13,00450 * t - 2,87500E-4 * C * T + 2,06250E-4 * C * t - 0,041500 * T * t - 1,42919E-4 * C^2 - 0,016161 * T^2 - 0,78794 * t^2.$$

- ❖ L'analyse statistique, élimine les deux interactions C*T et C*t, on obtient un nouveau modèle avec un ajustement de bonne qualité :

$$EI = -45,78458 + 0,19510 * C + 1,19921 * T + 13,08700 * t - 0,041500 * T * t - 1,42919E-4 * C^2 - 0,016161 * T^2 - 0,78794 * t^2$$

- ❖ La comparaison entre les Y_{exp} (réponses mesurées) et Y_{cal} (réponses prédites par le modèle) confirme que l'ajustement est de bonne qualité.
- ❖ Les tracés de surface de réponse 3 dimensions ont été conçus pour discerner la relation facteur-réponse et les interactions possibles entre eux.
- ❖ Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice réelle est très proche de celle calculée, ce qui permet de valider le modèle.