

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 des sciences de la matière

THESE DE DOCTORAT

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Thème :

**Propriétés inhibitrice des extraits de deux plantes
de la famille des Apiaceae vis-à-vis de la corrosion
de l'acier A283 Gr-C destiné pour la fabrication
des réservoirs de stockage des hydrocarbures**

Présentée par :

Mr. Nouredine DJEDDI

Devant le jury :

Abdelkrim GOUASMIA	Professeur	Université de Tébessa	Président
Merzoug BENAHMED	Professeur	Université de Tébessa	Rapporteur
Salah AKKAL	Professeur	Université de Constantine	Examineur
Nassereddine BELIARDOUH	Professeur	Université de Annaba	Examineur
Noureddine GHERRAF	Professeur	Université de Oum Elbouaghi	Examineur
Brahim HARKATI	M. C. A	Université de Tébessa	Examineur

Soutenu le : 22 – 02 – 2017

Résumé

ملخص

يهدف هذا العمل إلى اختبار مستخلصات البيوتانول و ثاني كلور الميثان لنببتين من العائلة الخيمية *Reutera lutea* و *Elaeoselinum thapsioides* على تأكل الصلب الكربوني A283 Gr-C في محلول حمضي (1M HCl) باستعمال ثلاث تقنيات: فقدان الوزن ، الاستقطاب و المطيافية الممانعة الكهروكيميائية، حيث أثبتت دراسة تأثير الحرارة على تأكل الصلب الكربوني زيادة كفاءة التثبيط مع نقصان درجة الحرارة ، كما بينت منحنيات الاستقطاب أن المستخلصين لهما سلوك مثبط من النوع المختلط، وأظهر تمثيل نيكويست أن زيادة التركيز يؤدي إلى زيادة المقاومة و نقصان سعة المكثفة. دراستنا أثبتت أن الإمتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق نموذج لونغمير بالنسبة الى مستخلصات النبتة *Reutera lutea* ، أما بالنسبة الى مستخلصات النبتة *Elaeoselinum thapsioides* فالإمتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق نموذج فراندليخت. قمنا ايضا بدراسة تأثير التكامل بين النبتتين *Reutera lutea* و *Elaeoselinum thapsioides* والنتائج بينت أن كفاءة التثبيط لمزيج المستخلص البيتانولي للنبتتين أكبر من كفاءة التثبيط للمستخلص البيتانولي لكل نبتة على حدة و عليه كان المثبط المثالي عبارة عن مزيج من 900 مغ ل⁻¹ + 800 مغ ل⁻¹ تصل فيه كفاءة التثبيط الى 91 %

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الصلب الكربوني، مستخلصات النبتة، الامتزاز فقدان الوزن، الاستقطاب، المطيافية الممانعة الكهروكيميائية.

Abstract

The inhibition effect of the two extracts : methylene dichloride and butanolic of two plants *Reutera lutea* and *Elaeoselinum thapsioides* (Apiaceae) obtained by the maceration and extraction process, to protect steel A283 Gr-C against corrosion in acid solution, was evaluated by gravimetric and electrochemical methods. The results of the study show that the butanolic extract of both plants acts as an inhibitor at least more efficient, compared to the methylene dichloride extracts and they are considered as mixed inhibitors type. The temperature effect on the corrosion behavior of C-Steel and inhibition efficiency were studied in a temperature range of 293 K to 323 K, thus showing an increase in corrosion rate and decreased the inhibition efficiency of the methylene dichloride and butanolic extracts. Adsorption of molecules of *Reutera lutea* extracts is done according to the Freundlich isotherm, while the adsorption of *Elaeoselinum thapsioides* extracts is done according to the Langmuir isotherm and are physisorbed on the metallic surface. The surface morphology in the absence and presence of the extracts were examined by SEM reveals that less damaged surfaces in the presence of extracts from the metal surface without the addition of the extract. The synergistic effect of the mixture of butanolic extracts of *Reutera lutea* and *Elaeoselinum thapsioides* on the inhibition of C-Steel has been studied and results show that the mixture of BERL-BEET exceeds that of BERL or BEET used individually and the ideal inhibitor is a compound of 900 mg L⁻¹ of EBET and 800 mg L⁻¹ of EBRL that ensuring an inhibition efficiency average about 91%.

Keywords: Corrosion inhibition, carbon steel, plant extracts, adsorption, gravimetric method, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy.

Résumé

L'efficacité inhibitrice des deux extraits : dichlorométhane et butanolique des deux plantes *Reutera lutea* et *Elaeoselinum thapsioides* (Apiaceae) obtenues par le procédé de macération et extraction, pour protéger l'acier A283 Gr-C contre la corrosion dans un milieu acide, a été évaluée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Les résultats de l'étude montrent que l'extrait butanolique des deux plantes agit comme inhibiteur plus au moins efficace, par rapport l'extrait dichlorométhane les deux extraits sont des inhibiteurs de type mixte. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice a été étudié dans une plage de température allant de 293 K à 323 K, montrant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de l'efficacité inhibitrice des extraits dichlorométhane et butanolique. L'adsorption des molécules des extraits de la plante *Reutera lutea* se fait selon l'isotherme de Freundlich, tandis que l'adsorption des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* se fait selon l'isotherme de Langmuir et qu'ils sont physisorbés sur la surface métallique. La morphologie des surfaces en absence et en présence des extraits ont été examinées par MEB qui révèle des surfaces moins endommagées en présence des extraits par rapport à la surface métallique sans l'ajout de l'extrait. L'effet synergétique du mélange de l'extrait butanolique de la plante *Reutera lutea* et l'extrait butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides* sur l'inhibition de l'acier vis-à-vis de la corrosion a été étudié et les résultats obtenus montrent que le pouvoir de protection du mélange EBET-EBET est supérieur à celle de l'EBRL ou de l'EBET pris individuellement et l'inhibiteur idéal est un composé de 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL assurant une inhibition moyenne de l'ordre de 91 %.

Mots clés : Inhibition de la Corrosion, acier au carbone, extraits de plante, adsorption, méthode gravimétrique, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique.

Remerciements

Les résultats des recherches présentés dans cette thèse sont les fruits obtenus durant ces quatre dernières années grâce à des contributions techniques et scientifiques précieuses de la part de plusieurs personnes. Je voudrais leurs témoigner toute ma gratitude et ma sympathie.

Je remercie la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université de Larbi Tébessi pour m'avoir permis la soutenance de cette thèse de doctorat dans le domaine de la chimie.

J'exprime toute mes reconnaissances à mon encadreur et directeur de thèse, **Mr. BENAHMED Merzoug** pour l'opportunité qu'il m'a offert et la confiance qu'il m'a témoignée le long de mes quatre années passées. Puisse-il trouver dans ces quelques lignes le signe de ma profonde gratitude et la promesse d'une longue amitié. Je le remercie pour sa disponibilité, son altruisme démesuré, ses idées innovantes, son souci du détail, et son dynamisme pour la recherche des produits naturels possédants des propriétés inhibitrices a été pour moi une source de motivation. Je le remercie également de m'avoir donné la possibilité de présenter mes résultats dans différents congrès nationaux et internationaux et dans des publications scientifiques.

Mes sincères remerciements s'adressent à **Mr. Abdelkrim GOUASMIA**, professeur à l'Université de Tébessa, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse malgré ses multiples occupations.

J'adresse toute ma reconnaissance à **Mr. Salah Akkal**, Professeur à l'Université de Constantine 1, pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse et pour toutes les remarques constructives qu'il a apporté aussi pour toutes mes publications.

Je suis très honorée de la présence de **Mr. Nassereddine BELYARDOUH**, Professeur à l'Université de Annaba, à mon jury de thèse et de l'intérêt qu'il a porté à ce travail, je vous remercie monsieur pour votre participation au jury.

J'adresse également mes remerciements à **Mr. Noureddine GHERRAF**, Professeur à l'université de Oum Elbouaghi pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens aussi à remercier **Mr. Brahim HARKATI**, M.C.A de l'Université de Tébessa pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Il m'est aussi agréable de remercier tous le personnel du Département des sciences de la matière ainsi que tous mes amis que j'ai eu le plaisir de côtoyer, pour leurs gentillesse, pour l'ambiance chaleureuse et le climat amical qu'ils ont su y faire régner.

Enfin, j'exprime ma plus grande sympathie envers ma famille, mes amis et mes collègues de SONATRACH. Leurs encouragements, leur confiance et leur gentillesse m'ont touché et donné le soutien moral qui m'a permis d'aboutir. Que chacun d'entre vous soit remercié et rencontre le succès dans sa vie professionnelle et dans sa vie personnelle.



Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon père

A ma chère mère

A mon épouse et mes enfants

A mes frères et mes sœurs

A tous les amis sans exception

Une copie de cette thèse est dédiée à SONATRACH pour en faire profiter ses ingénieurs opérant dans le domaine de la corrosion et la protection contre la corrosion, et dans l'espoir de voir un jour la concrétisation de notre travail sur les sites de production.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Item	Titres et sous-titres	Page
I.1	Introduction	8
I.2	Généralités sur les aciers	8
I.2.1	Propriétés des aciers	9
I.2.2	Éléments utilisés dans la fabrication des aciers	10
I.2.3	Désignation des aciers selon la norme ASTM	10
I.3	La corrosion des aciers au carbone	11
I.3.1	Définitions	11
I.3.2	Origine de différents types de corrosion	12
I.3.3	Réaction de corrosion	12
I.3.4	Les types de corrosion	13
I.3.5	Les aspects de corrosion	15
I.3.6	Facteurs de la corrosion	20
I.3.6.1	Concentration du réactif	21
I.3.6.2	pH du milieu	21
I.3.6.4	Effet de la température	22
I.3.7	Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone	22
I.4	Inhibition de la corrosion des aciers au carbone	23
I.4.1	Introduction	23
I.4.2	Définitions	23
I.4.3	Historique	23
I.4.4	Propriétés des inhibiteurs	24
I.4.5	Utilisation industrielles courantes	24
I.4.6	Les classes d'inhibiteurs	25
I.4.7	Adsorption des inhibiteurs sur les solides	29
I.4.8	Inhibiteurs utilisés dans le cadre de cette étude	34
I.4.8.1	Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base d'extraits	34
I.4.8.2	Rappel botanique des deux plantes (<i>Reutera lutea</i> et <i>Elaeoselinum thapsioides</i>)	36
I.4.8.3	Préparation des extraits des deux plantes	39
	Références	40

Chapitre II : Méthodes expérimentales d'étude de la corrosion

Item	Titres et sous-titres	Page
II.1	Introduction	45
II.2	La méthode gravimétrique	46
II.3	Techniques électrochimiques	47
II.3.1	Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert	47
II.3.2	Courbes de polarisation	48
II.3.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	52
II.3.3.1	Notion de double couche	55
II.3.3.2	Circuits électriques équivalents	56
II.3.4	Mesures électrochimiques	58
II.4	La microscopie électronique à balayage	60
	Références	61

Chapitre III : Caractérisation de l'action inhibitrice des extraits de la plante *Reutera lutea* sur la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans le milieu 1M HCl

Item	Titres et sous-titres	Page
III.1	Résumé	63
III.2	Matériaux, électrolyte et extraits de la plante <i>Reutera lutea</i>	63
III.2.1	Matériau	63
III.2.2	Electrolyte	64
III.2.3	Extraits de la plante <i>Reutera lutea</i>	64
III.3	Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier A 283 Gr-C en milieu HCl 1M par les extraits dichlorométhane et butanolique de la plante <i>Reutera lutea</i>	66
III.3.1	Etude gravimétrique	66
III.3.1.1	Influence de la concentration des extraits dichlorométhane et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion	66
III.3.1.2	Isotherme d'adsorption	69
III.3.1.2.1	Classification d'isotherme d'adsorption des deux extraits (EDRL, EBRL)	69

III.3.1.2.2	Modélisation des isothermes d'adsorption de l'EDRL et l'EBRL	70
III.3.1.2.3	Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des deux extraits	72
III.3.1.2.4	L'énergie d'activation apparente	74
III.3.2	Etudes électrochimiques	78
III.3.2.1	Le potentiel de corrosion	79
III.3.2.2	Essai potentiodynamique	80
III.3.2.3	Impédance électrochimique et circuit électrique équivalent	82
III.3.2.4	Effet de la température	86
III.3.3	Caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage	88
III.3.4	Conclusion partielle	90
III.4	Etude comparative	90
III.4.1	Point de vue thermodynamique	91
III.4.2	Point de vue électrochimique	92
	Références	92

Chapitre IV : Caractérisation de l'action inhibitrice des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* sur la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans le milieu 1M HCl

Item	Titres et sous-titres	Page
IV.1	Résumé	98
IV.2	Etude de l'effet inhibiteur des extraits de la plante <i>Elaeoselinum thapsioides</i> sur la corrosion de l'acier A 283 Gr-C	99
IV.2.1	Etude gravimétrique	99
IV.2.1.1	Influence de la concentration des extraits dichlorométhane et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion	99
IV.2.1.2	Isotherme d'adsorption	102
IV.2.1.2.1	Isotherme d'adsorption des deux extraits (EDET, EBET)	102
IV.2.1.2.2	Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits (EDET et l'EBET)	103
IV.2.1.2.3	Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des deux extraits	106
IV.2.1.2.4	L'énergie d'activation apparente	107
IV.2.2	Etudes électrochimiques	110
IV.2.2.1	Essai potentiodynamique	110
IV.2.2.3	S.I.E et circuit électrique équivalent	112

IV.2.3	Effet de la température	116
IV.2.4	Etude comparative	118
IV.3	Optimisation d'une formulation inhibitrice de corrosion	118
IV.3.1	Comportement électrochimique de l'acier A283 Gr-C en présence de différentes associations des deux extraits	119
IV.3.2	Analyse de l'effet de synergie	122
IV.3.3	Conclusion partielle	124
	Références	124

Conclusion générale

Annexes

Annexe	Titre	Page
Annexe 1	Composition chimique des aciers	129
Annexe 2	Fiche ASTM du matériau d'étude	130

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau	Désignation	Page
Tableau – I.1	Limite de la composition chimique des aciers au carbone	4
Tableau – I.2	Facteurs de la corrosion	14
Tableau – I.3	Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone	22
Tableau – I.4	Type d'adsorption	30
Tableau – I.5	Travaux réalisés sur les inhibiteurs à base d'extraits de plante	36

Chapitre III

Tableau	Désignation	Page
Tableau – III.1	Composition chimique de l'acier A283 Gr-C	64
Tableau – III.2	Les résultats des tests de présences de l'extrait dichlorométhane et butanolique de la plante <i>Reutera lutea</i>	65
Tableau – III.3	Influence de la concentration de l'EDRL et l'EBRL sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 – 5323) K	66
Tableau – III.4	Coefficient de régression de l'isotherme de Freundlich	70
Tableau – III.5	Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures	72
Tableau – III.6	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution de 1M HCl	73
Tableau – III.7	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDRL et l'EBRL à différentes températures	77
Tableau – III.8	Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDRL et EBRL) à 293 K	81
Tableau – III.9	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDRL et EBRL) à 293 K	84

Chapitre III - Suite

Tableau	Désignation	Page
Tableau – III.10	Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 700 et 800 mg L ⁻¹ de EDRL et EBRL respectivement	86
Tableau – III.11	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 700 et 800 mg L ⁻¹ de EDRL et EBRL respectivement	87
Tableau – III.12	Paramètres thermodynamiques obtenus à la température 293 K et à la concentration de 700 mg L ⁻¹ de EDRL et 800 mg L ⁻¹ de l'EBRL	91
Tableau – III.13	Paramètres cinétiques obtenus à la température 293 K et à la concentration de 700 mg L ⁻¹ de l'EDRL et 800 mg L ⁻¹ de l'EBRL	92

Chapitre IV

Tableau	Désignation	Page
Tableau – IV.1	Influence de la concentration de l'EDET et l'EBET sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 – 5323) K	99
Tableau – IV.2	Coefficient de corrélation de l'isotherme de Langmuir	103
Tableau – IV.3	Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures	106
Tableau – IV.4	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution de 1M HCl	107
Tableau – IV.5	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDET et l'EBET à différentes températures	109
Tableau – IV.6	Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDET et EBET) à 293 K	111
Tableau – IV.7	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDET et EBET) à 293 K	114

Tableau – IV.8	Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 800 et 900 mg L ⁻¹ de l'EDET et l'EBET respectivement	116
-----------------------	--	-----

Chapitre IV - Suite

Tableau	Désignation	Page
Tableau – IV.9	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 800 et 900 mg L ⁻¹ de l'EDET et l'EBET respectivement	117
Tableau – IV.10	Paramètres cinétiques pour 900 mg L ⁻¹ de l'EBET et 700 et 800 mgL ⁻¹ de l'EBRL dans la solution à HCl 1M	119
Tableau – IV.11	Paramètres caractéristiques obtenus à partir des courbes de polarisation pour l'acier A283 Gr–C immergé dans la solution contenant différentes associations de l'EBET et l'EBRL	121
Tableau – IV.12	Paramètres caractéristiques obtenus à partir des courbes d'impédance électrochimique pour l'acier A283 Gr–C immergé dans la solution contenant différentes associations de l'EBET et l'EBRL	123
Tableau – IV.13	Données de calcul du facteur de synergie	123
Tableau – IV.14	Facteur de synergie “ F_S ” pour les différents mélanges testés	

Liste des figures

Chapitre I

Figure	Désignation	Page
Figure – I.1	Classification des aciers	9
Figure – I.2	Corrosion généralisée	15
Figure – I.3	Corrosion par piqure	16
Figure – I.4	Structure métallurgique touchée par la corrosion inter-granulaire	17
Figure – I.5	Corrosion par crevasse entre plaque tubulaire et tubes d'échangeur	18
Figure – I.6	Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur	18
Figure – I.7	Corrosion par érosion	19
Figure – I.8	CSC d'un tube en acier inoxydable	19
Figure – I.9	Diagramme de Pourbaix du fer, potentiels donnés par rapport à l'ENH	21
Figure – I.10	Classement des inhibiteurs de corrosion	25
Figure – I.11	Formation des couches barrières en milieu acide	27
Figure – I.12	Classe d'isothermes d'après Giles et al.	33
Figure – I.13	Différents types de courbes isothermes d'adsorption	33
Figure – I.14	Photographie de la plante Reutera lutea	37
Figure – I.15	Photographies de la plante Elaeoselinum thapsioides	38
Figure – I.16	Schéma général de l'extraction	39

Chapitre II

Figure	Désignation	Page
Figure – II.1	Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion	47
Figure – II.2	Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire	48
Figure – II.3	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	50
Figure – II.4	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	54
Figure – II.5	Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution	56
Figure – II.6	Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés	57
Figure – II.7	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques	58
Figure – II.8	Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl	59
Figure – II.9	Microscope électronique à balayage (MEB)	60

Chapitre III

Figure	Désignation	Page
Figure – III.1	Structures chimiques des trois composés isolés de la plante <i>Retura lutea</i>	65
Figure – III.2	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1M HCl à différentes températures	68
Figure – III.3	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1 M HCl à différentes températures	69
Figure – III.4	Isotherme d'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures	69
Figure – III.5	Isotherme d'adsorption de Freundlich des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures	71
Figure – III.6	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour les deux extraits (EDRL et EBRL)	73
Figure – III.7	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de la concentration maximale des extraits (EDRL et EBRL)	75
Figure – III.8	Tracé d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits (EDRL et EBRL)	78
Figure – III.9	Evolution du potentiel de corrosion de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M de HCl	79
Figure – III.10	Courbes de polarisation de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits	80
Figure – III.11	Impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (Représentation dans le plan de Nyquist)	83
Figure – III.12	CEE de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits	85
Figure – III.13	Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl	86
Figure – III.14	Photomicrographies MEB de la surface de l'acier A283 Gr-C à 293 K	89

Chapitre VI

Figure	Désignation	Page
Figure – IV.1	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1M HCl à différentes températures	101
Figure – IV.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1 M HCl à différentes températures	102
Figure – IV.3	Isotherme d'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures	103
Figure – IV.4	Isotherme d'adsorption de Langmuir des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures	104
Figure – IV.5	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour les deux extraits (EDET et EBET)	106
Figure – IV.6	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de la concentration maximale des extraits (EDET et EBET)	108
Figure – IV.7	Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits (EDET et EBET)	109
Figure – IV.8	Courbes de polarisation de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits	110
Figure – IV.9	Impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (Représentation dans le plan de Nyquist)	113
Figure – IV.10	CEE de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits	115
Figure – IV.11	Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl	115
Figure – IV.12	Courbes de polarisation de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et aux différentes associations de l'EBET et l'EBRL	120
Figure – IV.13	Impédance électrochimique de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1M HCl aux différentes associations de l'EBET et l'EBRL	121

Liste des abréviations & symboles

Liste des abréviations

Abréviation	Désignation
AISI	American Iron and Steel Institute
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSR	Bactéries Sulfato Réductrices
CEE	Circuit Electrique équivalent
C .	Concentration
C	Coulomb
CPE	Element à Phase Constant
CSC	Corrosion Sous Contrainte
EDRL	Extrait dichlorométhane de la plante <i>Retura lutea</i>
EBRL	Extrait butanolique de la plante <i>Retura lutea</i>
EDET	Extrait dichlorométhane de la plante <i>Elaeoselinum thapsioides</i>
EBET	Extrait butanolique de la plante <i>Elaeoselinum thapsioides</i>
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EI	Efficacité inhibitrice
<i>E_{OCP}</i>	Potentiel Circuit Ouvert
F	Farad
Gr	Grade
Hz	Hertz
ISO	International Organization for Standardization
K	Kelvin
LPR	Résistance de polarisation linéaire
MEB	Microscope électronique à balayage
NACE	National Association of Corrosion Engineers
pH	Potentiel d'hydrogène
rad	Radian
s	Seconde
S	Siemens
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Liste des symboles

Symbole	Désignation	Unité de mesure
C_{dc}	Capacité de la double couche	F cm ⁻²
Q	Pseudo capacité	$\Omega^{-1}S^n$ cm ⁻²
C	Concentration	mg L ⁻¹
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg ⁻¹
β_a	Coefficients de Tafel anodique	V décade ⁻¹
β_c	Coefficients de Tafel cathodique	V décade ⁻¹
ΔG_{ads}°	Energie d'adsorption libre	J mol ⁻¹
ΔH_{ads}°	Enthalpie standard d'adsorption	J mol ⁻¹
ΔS_{ads}°	Entropie standard d'adsorption	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E_a	Energie d'activation	J mol ⁻¹
E_a°	Energie d'activation en absence de l'inhibiteur	J mol ⁻¹
E_a^{inh}	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	J mol ⁻¹
ΔH_a°	Enthalpie standard d'activation	J mol ⁻¹
ΔS_a°	Entropie standard d'activation	J mol ⁻¹ K ⁻¹
f	Fréquence	Hz
Z	Impédance	Ω cm ²
$Re(Z)$	Partie réelle de l'impédance et imaginaire	Ω cm ²
$Im(Z)$	Partie imaginaire de l'impédance	Ω cm ²
Z_F	Impédance faradique	Ω cm ²
Z_d	Impédance de diffusion	Ω cm ²
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/Réf
R_p	Résistance de polarisation	Ω cm ²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω cm ²
R_s	Résistance de la solution	Ω
S	Surface de l'électrode	cm ²
θ	Taux de recouvrement	-
T	Température	K
t	Temps	s

Liste des symboles – Suite

Symbole	Désignation	Unité de mesure
V_{corr}	Vitesse de corrosion	$\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$
I_{corr}	Intensité de courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	A cm^{-2}
α_a, α_c	Coefficients de transfert anodique et cathodique	-
i_a, i_c	Densités de courants de corrosion anodique et cathodique	A cm^{-2}
m	Masse	g
n	Valence du métal	-
N	Normalité	mol L^{-1}
M	Molarité	mol L^{-1}
$E_{q=0}$	Potentiel de charge nulle	V/Réf
d	Orbital	-
$C_{solvant}$	Concentration de l'eau dans la solution	mg L^{-1}
α	Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-
F_S	Facteur de synergie	-
V_{corr}°	Vitesse de corrosion en absence l'inhibiteur	$\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$
V_{corr}^{inh}	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur	$\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$
η	Surtension	V
$C_{Ox}^{el}, C_{Red}^{el}$	Concentrations de l'oxydant et du réducteur	moles
E°	Potentiel standard	V
ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad s^{-1}
φ	Angle de déphasage entre la tension et le courant	rad
ϵ	Permittivité du milieu	F m^{-1}
e	Epaisseur du film protecteur	mm
χ^2	Facteur d'erreur	-
R^2	Coefficient de corrélation	-

Constantes

Symbole	Désignation	Valeur	Unité de mesure
ϵ_0	Permittivité du vide	8,854.10-12	F m^{-1}
F	Constante de Faraday	96484.56	C mol^{-1}
h	Constante de Plank	6,626 10-34	J K^{-1}
N_A	Nombre d'Avogadro	6,0231023	atomes mol^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	8.314	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Introduction générale

Dans le monde industrialisé, l'utilisation des aciers comme matériaux de construction est grandement répandue. Un large domaine d'alliages disponibles permet d'obtenir des matériaux adaptés à chacun des usages. De plus, le coût compétitif de l'acier est aussi un facteur important qui encourage son utilisation, et ce, au détriment d'autres métaux tels l'aluminium ou l'acier inoxydable. Néanmoins, les aciers qui sont la base de construction des équipements de l'industrie sont soumis à diverses formes de dégradation due à la corrosion. Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier subissent des pertes de leurs propriétés mécaniques initiales, perte de l'épaisseur, perforation du métal, fissuration, ... etc., ce qui peut avoir des conséquences catastrophiques : arrêt de production, remplacement des équipements et pièces corrodées, accidents et risques de pollutions qui sont des événements fréquents, avec parfois de lourdes incidences économiques et écologiques.

La corrosion affecte donc la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1], par exemple dans le cas des procédés industriels, les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [2, 3].

L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques, d'où la nécessité de protéger ces métaux contre cette dégradation. Il existe plusieurs méthodes de protection disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des revêtements ou l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

En effet, la prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation et les mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un équipement, notamment pour des industries telles que l'industrie pétrolière, pétrochimique ou chimique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences dramatiques pour les personnes et l'environnement.

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure la protection des équipements de cette industrie lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique. En effet, en raison de contrainte écologique et économique importantes et dans un souci de préservation de l'environnement, on a été amené à remettre en question les inhibiteurs synthétisés, bien qu'ils présentent de bonne efficacité contre la corrosion [4-7], la tendance vers les produits d'origines naturels, sources facilement accessibles et renouvelables, sont devenus une nécessité primordiale.

Certaines investigations ont été récemment faites sur les propriétés inhibitrices de corrosion des produits naturels d'origine végétale, et ont été révélées qu'une grande majorité de ces produits présentent une bonne efficacité vis-à-vis de la corrosion [8-15], et que le rendement de ces produits varie en fonction de la partie de la plante [16, 17]. En effet l'utilisation de produits naturels comme inhibiteurs de corrosion a été largement rapportée par plusieurs auteurs. Saleh *et al.* [18] ont rapporté que l'extrait *Opuntia*, les feuilles de *Aloe Vera*, orange et pelures de mangue donnent une protection adéquate à l'acier dans 5% et 10% HCl à 25 et 40 °C. Srivatsava *et al.* [19] ont trouvé que le tabac, le poivre noir, Graines de ricin, la gomme d'acacia et de la lignine peuvent être de bons inhibiteurs de l'acier en milieu acide.

Khamis *et al.* [20] ont démontré l'utilisation de plantes (telles que la *coriandre*, *hibiscus*, *anis*, le cumin noir et cresson) comme nouveau type d'inhibiteurs verts pour inhiber la corrosion de l'acier dans le milieu acide. Parikh *et al.* [21] ont étudié l'activité anti-corrosion de l'oignon, l'ail et la courge amère pour l'acier doux dans la solution HCl. L'extrait éthanolique des feuilles *Ricinus communis* a été étudié pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par Sathyanathan *et al.* [22]. L'extrait aqueux des fleurs de *Hibiscus* et *Agaricus* a été étudié comme inhibiteurs de corrosion pour un système de refroidissement industriel par Minhaj *et al.* [23]. Les extraits de henna, de *thym*, *bgugaine* et *inriine* ont été étudiés pour leurs activités anti-corrosion [24, 25]. L'effet de l'addition de *bgugaine* sur la corrosion de l'acier HCl est breveté [26]. Sanghvi *et al.* ont étudié l'activité anti-corrosion de *Embilica officianilis*, *Terminalia chebula*, *Terminalia belivia* [27], *Sapindus trifolianus* et *Accacia conicianna* [28]. L'inhibition de la corrosion a également été étudiée pour les extraits de *Swertia angustifolia* [29], Les feuilles de *Eucalyptus* [30], *Eugenia jambolans* [31], *Pongamia glabra*, *Annona squamosa* [32]. Martinez et Stern ont étudié le mécanisme d'inhibition de la

corrosion de l'acier au carbone par *Mimosa tannin* dans la solution H_2SO_4 [33]. Oguzie a étudié l'efficacité de l'extrait *Telforia occidentalis* comme inhibiteur de corrosion dans les deux les milieux HCl et H_2SO_4 [34].

Concrètement nous avons choisi les extraits de plantes de la famille des Apiaceae de la flore Algérienne, pouvant être utilisés en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier au carbone utilisé pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures de l'industrie pétrolière.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail développé dans cette thèse que nous avons répartie en quatre chapitres, de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous exposons une synthèse bibliographique des aciers, leurs propriétés, les éléments d'alliages des aciers et la désignation normalisée selon la norme American Society for Testing and Materials (ASTM) sont tout d'abord présentés, puis la corrosion des aciers au carbone, les différents types de corrosion, aspects et facteurs de la corrosion et une synthèse des travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone. La fin de ce chapitre se consacre à l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone, dont nous exposons aussi l'historique de l'inhibition des aciers contre la corrosion, les propriétés des inhibiteurs, leurs utilisations industrielles selon une classification scientifique, le mode d'adsorption des inhibiteurs sur les solides et quelques exemples des études récentes sur les inhibiteurs à base d'extraits de plante. Un rappel botanique des deux plantes utilisées dans le cadre de cette étude a été abordé avec la préparation pratique des extraits de ces deux plantes.

Le second chapitre est aussi consacré à une présentation bibliographique qui décrit les méthodes expérimentales d'étude de la corrosion en vue de fournir les résultats les plus objectifs possibles. En effet, nous avons utilisé la méthode gravimétrique, les techniques électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le troisième chapitre est focalisé sur l'étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier A 283 Gr-C en milieu HCl 1M par les extraits de la plante *Reutera lutea*, dont nous avons abordé l'influence de la concentration et de la température sur la vitesse de corrosion, modélisation des isothermes d'adsorption, l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice et le calcul des paramètres thermodynamiques d'adsorption et d'activation.

Le quatrième chapitre présente les résultats et discussions de l'étude de :

- L'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier A 283 Gr-C en milieu HCl 1M par les extraits de la deuxième plante : *Elaeoselinum thapsioides*
- L'effet de synergie des extraits donnant une efficacité inhibitrice maximale. Cette dernière partie expérimentale est consacrée à la mise au point d'une formulation inhibitrice de corrosion utilisée pour améliorer davantage l'efficacité inhibitrice de l'acier dans le milieu acide. Elle est constituée d'un mélange de l'extrait butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides* et celle de la plante *Reutera lutea*.

Enfin, nous clôturons par les principales conclusions de cette étude et les perspectives envisagées.

Références

- [1] M. H. Hussin, and M. J. Kassim, "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Encaria gambir* extract on mild," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 461–468, 2011.
- [2] O. K. Abiola, and A. O. James, "The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 661-664, 2010.
- [3] M. H. Hussin, M. J. Kassim, N. N. Razali *et al.*, "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1M HCl solution," *Arabian J. Chem.*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [4] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis *et al.*, "Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 573-588, 2002.
- [5] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel *et al.*, "The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 789-803, 1999.
- [6] G. Sığırcık, T. Tüken, and M. Erbil, "Assessment of the inhibition efficiency of 3,4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel," *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 437-445, 2016.
- [7] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel *et al.*, "The inhibition action of 3, 6-bis (2-methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1, 2, 4, 5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 4, pp. 703-719, 2000.
- [8] U. J. Ekpe, E. E. Ebenso, and U. J. Ibok, "Inhibitory action of *Azadirachta indica* leaves extract on the corrosion of mild steel in H₂SO₄," *JW Afri. Sci. Assoc.*, vol. 37, pp. 13-30, 1994.
- [9] E. E. Ebenso, and U. J. Ekpe, "Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ using *Carica papaya* leaves extract," *W. Afri. J. Biol. Appl. Chem.*, vol. 41, pp. 21-27, 1996.

- [10] G. O. Avwiri, and F. O. Igho, "Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media," *Materials Letters*, vol. 57, no. 22, pp. 3705-3711, 2003.
- [11] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, and Z. E. El-Tantawy, "Corrosion inhibition of some metals using *lawsonia* extract," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 2, pp. 385-395, 2005.
- [12] A. Y. El-Etre, "Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel," *App. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 8521-8525, 2006.
- [13] P. C. Okafor, U. J. Ekpe, E. E. Ebenso *et al.*, "Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by *Allium sativum* extracts," *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 21, no. 8, pp. 347-352, 2005.
- [14] P. C. Okafor, V. I. Osabor, and E. E. Ebenso, "Eco-friendly corrosion inhibitors: inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions," *Pigment & Resin Technology*, vol. 36, no. 5, pp. 299-305, 2007.
- [15] S. A. Umoren, I. B. Obot, E. E. Ebenso *et al.*, "Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 53, no. 5, pp. 277-282, 2006.
- [16] V. U. Khuzhaev, and S. F. Aripova, "Pseudocarpaine from *Carica Papaya*," *Chem. Nat. Compd.*, vol. 36, no. 4, pp. 418-418, 2000.
- [17] P. C. Okafor, M. E. Ikpi, I. E. Uwah *et al.*, "Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 50, pp. 2310-2317, 2008.
- [18] R. M. Saleh, A. A. Ismail, and A. A. El Hosary, "Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids," *Br. Corros. J.*, vol. 17, no. 3, pp. 131-135, 1982.
- [19] K. Srivastava, and E. Srivastava, "The effect of some natural inhibitors on the corrosion of mild steel in acidic environments," *British Corrosion J*, vol. 16, no. 4, pp. 221, 1981.
- [20] E. Khamis, and N. Alandis, "Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel," *Material wissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 33, no. 9, pp. 550-554, 2002.
- [21] K. S. Parikh, and K. J. Joshi, "Natural compounds onion (*Allium cepa*), garlic (*Allium sativum*) and bitter gourd (*Momordica charantia*) as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid," *Trans. Soc. Adv. Electrochim. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 1/2, pp. 29, 2004.
- [22] R. A. L. Sathiyathan, S. Maruthamuthu, M. Selvanayagam *et al.*, "Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *Ricinus communis* leaves," *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 356-360, 2005.
- [23] A. Minhaj, P. A. Saini, M. A. Quraishi *et al.*, "A study of natural compounds as corrosion inhibitors for industrial cooling systems," *Corrosion prevention & control*, vol. 46, no. 2, pp. 32-38, 1999.
- [24] A. Chetouani, and B. Hammouti, "Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna," *Bulletin of Electrochemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 23-25, 2003.
- [25] B. Hammouti, S. Kertit, and A. Melhaoui, "BGUGAINE : A natural pyrrolidine alkaloid product as corrosion inhibitor of iron in acid chloride solution," *Bulletin of Electrochemistry (India)*, vol. 11, no. 12, pp. 553-555, 1995.
- [26] S. Kertit, B. Hammouti, and M. Mellhaoui, "Bgugaine comme inhibiteur de corrosion du fer en milieu acide chlorhydrique," *Moroccan Patent*, no. 23910, 1995.
- [27] M. J. Sanghvi, S. K. Shukla, A. N. Mishra *et al.*, "5th National Congress on Corrosion Control," *New Delhi*, vol. 46, 1995.

- [28] M. J. Sanghavi, S. K. Shukla, A. N. Misra *et al.*, “Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by acid extracts of *Sapindus trifolianus*, *Acacia Concian* and *Trifla*,” Transactions of the Metal Finishers' Association of India, vol. 5, no. 3, pp. 143-147, 1996.
- [29] S. J. Zakvi, and G. N. Mehta, “Acid corrosion of mild steel and its inhibition by *swertia aungustifolia* study by electrochemical techniques,” Trans. SAEST India, vol. 23, no. 4, pp. 407-410, 1988.
- [30] P. Kar, A. Husein, G. Varkey *et al.*, “Inhibition effect of aqueous extracts of *Eucalyptus* leaves on the acid corrosion of mild steel and copper,” Trans. SAEST India, vol. 28, no. 1, pp. 8-12, 1993.
- [31] S. A. Verma, and G. N. Mehta, “Effect of acid extracts of powdered seeds of *Eugenia jambolans* on corrosion of mild steel in HCL study by dc polarisation techniques,” Transactions of the SAEST India, vol. 32, no. 4, pp. 89-93, 1997.
- [32] P. Sakthivel, P. V. Nirmala, S. Umamaheswari *et al.*, “Corrosion inhibition of mild steel by extracts of *Pongamia Glabra* and *Annona Squamosa* in acidic media,” Bulletin of Electrochemistry, vol. 15, no. 2, pp. 83-86, 1999.
- [33] S. Martinez, and I. Å tern, “Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by *Mimosa tannin* in sulphuric acid solutions,” J. Appl. Electrochem., vol. 31, no. 9, pp. 973-978, 2001.
- [34] E. E. Oguzie, “Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Telfaria occidentalis* extract,” Pigment & Resin Technology, vol. 34, no. 6, pp. 321-326, 2005.

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Sommaire du Chapitre I

I.1	Introduction	8
I.2	Généralités sur les aciers	8
I.2.1	Propriétés des aciers	9
I.2.2	Éléments utilisés dans la fabrication des aciers	10
I.2.3	Désignation des aciers selon la norme ASTM	10
I.3	La corrosion des aciers au carbone	11
I.3.1	Définitions	11
I.3.2	Origine de différents types de corrosion	12
I.3.3	Réaction de corrosion	12
I.3.4	Les types de corrosion	13
I.3.5	Les aspects de corrosion	15
I.3.6	Facteurs de la corrosion	20
I.3.6.1	Concentration du réactif	21
I.3.6.2	pH du milieu	21
I.3.6.4	Effet de la température	22
I.3.7	Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone	22
I.4	Inhibition de la corrosion des aciers au carbone	23
I.4.1	Introduction	23
I.4.2	Définitions	23
I.4.3	Historique	23
I.4.4	Propriétés des inhibiteurs	24
I.4.5	Utilisation industrielles courantes	24
I.4.6	Les classes d'inhibiteurs	25
I.4.7	Adsorption des inhibiteurs sur les solides	29
I.4.8	Inhibiteurs utilisés dans le cadre de cette étude	34
I.4.8.1	Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base d'extraits	34
I.4.8.2	Rappel botanique des deux plantes (<i>Reutera lutea</i> et <i>Elaeoselinum thapsioides</i>)	36
I.4.8.3	Préparation des extraits des deux plantes	39
	Références	40

I.1 Introduction

La corrosion a été, et reste toujours le sujet majeur dans de nombreux travaux. Bien que des progrès technologiques significatifs aient été réalisés dans la compréhension du phénomène, le problème de corrosion toujours persiste. Malgré l'évolution des alliages résistants à la corrosion au cours des dernières décennies, l'acier au carbone constitue toujours un montant estimé à 99% des matériaux utilisés dans l'industrie [1]. C'est généralement l'option la plus rentable, étant un facteur de 3 à 5 fois moins cher que les aciers inoxydables. Les difficultés de la corrosion et leurs résultats sont fortement attaché au choix donc des matériaux. Les matériaux doivent être sélectionnés en motivation non uniquement par la résistance à la corrosion mais aussi d'autre caractéristique mécanique, les propriétés de mise en forme et le coût [2].

C'est dans ce contexte que nous avons abordé ce chapitre, on le divise en trois sections, dans lesquelles nous parlerons :

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

I.2 Généralités sur les aciers [3]

Les aciers sont des alliages fer – carbone qui comportent aussi une concentration appréciable d'autres éléments. Il existe des milliers d'alliages de ce type dont la composition est différente, de même que les traitements thermiques qu'ils ont subis. On classe quelques-uns des aciers les plus courants selon leurs concentration en carbone, à savoir les aciers à faible teneur en carbone (moins de 0.25 % de carbone), les aciers à moyenne teneur en carbone (la concentration en carbone varie de 0.25 % à 0.60 %) et les aciers à forte teneur en carbone (la concentration en carbone comprise entre 0.60 % et 1.4 %). Chaque groupe se subdivise en sous-groupes selon la concentration des autres éléments d'alliage. Les aciers au carbone ordinaires ne contiennent que des concentrations résiduelles en impuretés autre que le carbone et un peu de manganèse. Quant aux aciers alliés, on leur ajoute davantage d'éléments d'alliage en concentrations précises. Les aciers inoxydables sont très résistants à la corrosion dans de nombreux milieux. Leur concentration en chrome, principal élément d'alliage, doit être d'au moins 11 %. L'ajout de nickel ou de molybdène accroît leur résistance à la corrosion.

La Figure – I.1 illustre bien cette classification.

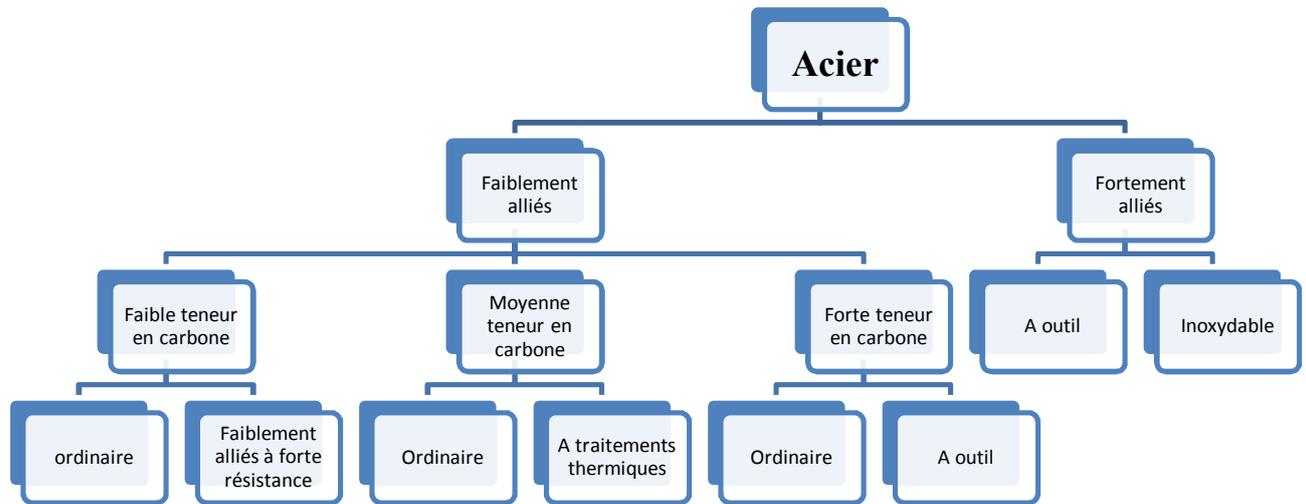


Figure – I.1 : Classification des aciers

Les propriétés particulières des aciers sont déterminées par la quantité et les types d'éléments d'alliage qu'ils contiennent. Il faut préciser que le carbone n'est pas considéré comme un élément d'alliage. Même si le carbone n'est pas considéré comme un élément d'alliage, il n'en constitue pas moins l'élément le plus important dans la composition d'un acier, puisque c'est lui qui en influence la dureté, l'aptitude à la trempe, la ténacité et la résistance à l'usure. Plus on approche de 0,85 % de carbone, plus l'acier est dur et présente une résistance à la traction élevée ; par contre, sa ductilité et sa soudabilité sont amoindries. Au-delà de 0,85 % de carbone, l'ajout de carbone ne modifie pas sensiblement la dureté de l'acier, mais cela lui confère une meilleure résistance à l'usure.

I.2.1 Propriétés des aciers

Un acier possède un ensemble de propriétés qui détermine son comportement. On caractérise une propriété d'un acier en analysant la réaction de l'acier à une sollicitation extérieure. Selon le type de sollicitations extérieures, on distingue trois catégories de propriétés :

- Les propriétés mécaniques qui reflètent le comportement des aciers déformés par un ensemble de forces.
- Les propriétés physiques qui mesurent le comportement des aciers soumis à l'action de la température, des champs électriques ou magnétiques ou de la lumière.

- Les propriétés chimiques qui caractérisent le comportement des aciers dans un environnement réactif. (Un des défauts majeurs des aciers est l'altération par l'action de l'atmosphère et, plus encore, par l'action des divers produits au contact desquels ils peuvent se trouver. La rouille est la première manifestation de cette altération, mais des attaques beaucoup plus profondes peuvent se produire par l'action de liquides ou gaz de plus réactifs).

I.2.2 Eléments utilisés dans la fabrication des aciers [4, 5]

Tous les aciers contiennent du fer, du carbone (C), du silicium (Si), du manganèse (Mn), du soufre (S) et du phosphore (P). Les deux premiers sont les éléments indispensables de constitution d'un acier ; les deux suivants sont introduits comme éléments d'épuration ; enfin le soufre et le phosphore sont des impuretés que l'on rencontre dans toutes les matières premières et que les affinages ne peuvent éliminer complètement.

On trouve fréquemment dans les aciers dit "au carbone" un peu de chrome (Cr), de nickel (Ni) et de cuivre (Cu). Les aciers au carbone ont donc des compositions variant dans les limites indiquées dans le tableau – I.1.

Tableau – I.1 : Limite de la composition chimique des aciers au carbone

C (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)
à 1.5	0.1 à 0.25	0.1 à 0.35	< 0.04	< 0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1

Les aciers contenant les éléments autres que le carbone en teneur plus élevées ou d'autres éléments sont dits "aciers alliés".

I.2.3 Désignation des aciers selon la norme ASTM :

Les progrès en métallurgie ont donné naissance à de multiples nuances d'acier. Il est donc indispensable d'avoir un système de désignation normalisée afin de pouvoir désigner une nuance sans ambiguïté. Cependant, chaque pays a adopté un système différent.

Les spécifications de la norme la plus largement utilisée pour les produits d'acier aux Etats-Unis sont ceux publiés par l'ASTM.

Beaucoup de ces spécifications de l'ASTM ont été adoptées par l'American Society of Mechanical Engineers (ASME) avec peu ou pas de modification ; ASME utilise le préfixe S et ASTM utilise le préfixe A pour ces spécifications. Par exemple, ASME-SA213 et ASTM A 213 sont identiques.

Le système de désignation de l'ASTM pour les métaux est constituée d'une lettre (A pour matériaux ferreux) suivi d'un nombre arbitraire attribué séquentiellement. Ces désignations s'appliquent souvent à des produits spécifiques, par exemple A548 est applicable à un fil d'acier au carbone de qualité pour frappe à froid.

Exemples du système de désignation des métaux ferreux ASTM, décrivant l'utilisation de numéros de spécification et de lettres, sont présentés ci-dessous :

Exemple : ASTM A283 Gr-C (Voir en annexe la fiche ASTM de l'acier)

- Acier au carbone destiné pour la fabrication des tôles de basse et moyenne résistance ;
- Gr : Grade et utilisé pour décrire la composition chimique
- C : Aciers de bonne résistance,

I.3 La corrosion des aciers au carbone

I.3.1 Définitions

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

- **Définition 1 :**

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. L'usure peut être aussi considérée comme étant un phénomène de corrosion provoquant la dégradation des matériaux [6].

- **Définition 2 :**

Selon **ISO8044**, La corrosion est une interaction physico- chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [7].

▪ Définition 3 :

Selon NACE, la référence mondiale en matière de corrosion, NACE (National Association of Corrosion Engineers), définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [8].

I.3.2 Origine de différents types de corrosion

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

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

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspect, parfois inattendus [6].

I.3.3 Réaction de corrosion

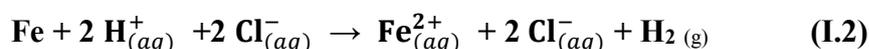
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



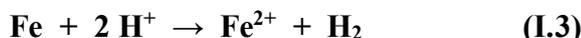
Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction :



Dans cette équation les indice (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. 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 H_2 (g). Pour simplifier, on omet 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).



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de sa couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite (Fe_3O_4) et de phases amorphes du FeOOH , ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite (γFeOOH) et de goethite (αFeOOH) [6].

I.3.4 Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [6, 9-11].

a. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation d'un acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

b. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées ou posées sous les réservoirs de stockage, etc. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

c. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un électrolyte. Cette réaction est accompagnée de la formation des piles qui sont le siège de circulation de courant électrique. Par exemple des alliages de fer dans les milieux acide (chlorhydrique ou sulfurique).

c.1 Principe de la corrosion électrochimique

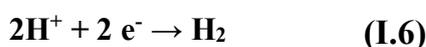
La corrosion électrochimique d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



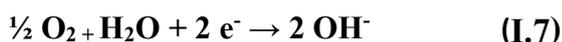
Cette réaction signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui, quittent le métal pour passer dans l'électrolyte. Il y a donc changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Ce changement d'état s'accompagne de la libération de deux électrons.

La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (I.3) soient consommés dans une seconde réaction qui peut être comme suit :

- En milieu acide :



- En milieu aéré neutre et basique :



En effet, lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est nécessairement le siège de deux réactions qui se produisent simultanément :

- Une réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique) ;
- Une réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

c.2 Cinétique de la corrosion électrochimique

D'une manière générale, la vitesse de la réaction électrochimique est proportionnelle à l'intensité de courant traversant l'électrode selon la loi de Faraday :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{n F S} \quad (\text{I.8})$$

V_{corr} : vitesse de corrosion ($\text{mol. m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

I_{corr} : intensité de courant de corrosion (A).

F : constante de Faraday (c. mol⁻¹).

S : surface de l'électrode (m²)

n : valence du métal

Lorsque l'intensité de corrosion est rapportée à la surface S du métal qui se corrode, on l'appelle densité de corrosion et on la désigne par i_{corr} .

L'estimation de i_{corr} est nécessaire par la connaissance du mécanisme de la réaction électrochimique de corrosion et en particulier de l'étape déterminante qui peut être :

- Transport des réactifs vers la surface métallique.
- Transfert d'électrons à l'interface métal / électrolyte.
- Transport des produits de corrosion vers l'électrolyte

I.3.5 Les aspects de corrosion [6, 9-11]

On décrit ci-dessous les grands traits des principales formes de corrosion dont certaines sont illustrées par des figures :

a. Corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion généralisée est la forme de corrosion la plus répandue. Elle correspond à une diminution uniforme d'épaisseur (Figure – I.2).

Le taux de corrosion permet de savoir si le matériau peut être utilisée ou non ; c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface qui est en contact avec la solution. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction de sites anodiques et cathodiques, exemple attaque des métaux par les acides.



Figure – I.2 : Corrosion généralisée

b. Corrosion localisée [12]

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

b.1 Corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais Pitting) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence des halogénures, ou à une passivation incomplète. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque est dangereuse parce que peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées (Figure – I.3).

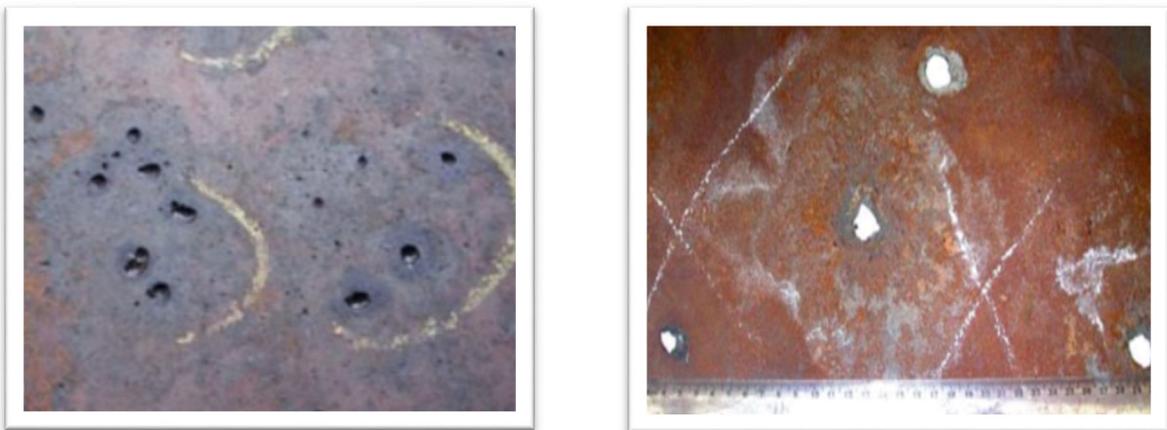


Figure – I.3 : Corrosion par piqure

b.2 Corrosion inter-granulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure – I.4). Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide en provoquant des zones anodiques et cathodiques .



Figure – I.4 : Structure métallurgique touchée par la corrosion inter-granulaire

b.3 Corrosion par crevasse

Cette forme de corrosion extrêmement répandue présente de très grandes similitudes avec la corrosion par piqûres. Elle est en effet souvent favorisée par la présence d'halogénures (surtout chlorures). Son développement est fondamentalement lié à l'existence d'une zone de recoin (ou crevasse) due à un recouvrement partiel de pièces métalliques, à un dépôt, à un filetage, à un joint ... (Figure – I.5).

La première étape consiste généralement en un appauvrissement souvent de l'oxygène dans la zone confinée qui conduit à une pile de type Evans. Les produits de corrosion s'accumulent dans la crevasse en donnant par hydrolyse des oxydes et hydroxydes non protecteurs et des ions H_3O^+ . Le milieu a tendance donc à devenir plus acide et à s'enrichir en anions (tels les chlorures) du fait de la migration permettant de neutraliser les charges H_3O^+ . On observe alors une corrosion rapide dans ce milieu confiné. Ce phénomène de corrosion dans les zones confinées être influencé par de nombreux facteurs liés à la géométrie de la crevasse, à l'environnement, aux caractéristiques du métal.

La lutte contre la corrosion par effet de crevasse passe par des précautions lors de la conception et de la construction (les structures soudées sont sur ce point nettement supérieures aux structures boulonnées ou rivetées). On ne peut cependant éviter toute crevasse : existence de dépôts (boues, débris), structures immergées, salissures marines,...



Figure – I.5 : Corrosion par crevasse entre plaque tubulaire et tubes d'échangeur

c. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte (Figure – I.6). Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode.

Dans le cas général, le couplage galvanique conduit à accroître la vitesse de corrosion de l'un des matériaux (l'anode, qui a le potentiel le moins élevé) et diminuer celle de l'autre (cathode, potentiel plus noble). Cette situation est mise à profit en protection cathodique où l'on utilise des anodes sacrificielles (zinc, magnésium, aluminium) pour protéger des structures métalliques (acier en milieu marin par exemple).



*Figure – I.6 : Corrosion galvanique des chicanes en acier de l'échangeur
(Tubes en alliage de titanium)*

d. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion (Figure – I.7).



Figure – I.7 : Corrosion par érosion

e. Corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (Figure – I.8).



Figure – I.8 : CSC d'un tube en acier inoxydable [13]

I.3.6 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau – I.2). La corrosion mettant en présence deux partenaires, le métal ou l'alliage et le réactif, on conçoit qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du métal et de celles du réactif. Le premier groupe est relatif aux facteurs définissant le réactif.

En ce qui concerne le métal ou l'alliage, la connaissance de la composition chimique est nécessaire, mais tout à fait insuffisante. Il faut donc connaître en plus de sa composition chimique les traitements mécaniques et thermiques subis par le métal de façon à savoir quelle est sa structure. Tous ces facteurs métallurgiques sont réunis dans le second groupe.

Lorsque la structure d'un métal ou d'un alliage est connue, il faut encore définir quelles sont les conditions dans lesquelles il est utilisé dans un réactif donné. Car son comportement peut être très différent suivant les cas. Le troisième groupe réunit les facteurs qui définissent les conditions d'emploi. Enfin, il est indispensable de définir dans un quatrième groupe les facteurs qui dépendent du temps.

Bien entendu, ces différents facteurs ne sont pas tous indépendants les uns des autres et certains d'entre eux figurent dans plusieurs groupes.

Tableau – I.2 : Facteurs de la corrosion [4]

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

Citons, à titre d'exemple quelques facteurs qui influencent la corrosion :

I.3.6.1 Concentration du réactif :

On ne peut pas toujours savoir a priori si l'augmentation de la concentration d'un réactif favorise ou au contraire diminue, la vitesse d'attaque d'un métal. Le fer est attaqué dans une solution normale d'acide nitrique alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N par suite de la passivation du métal.

I.3.6.2 pH du milieu :

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion, dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes tension-pH (Figure – I.9) qui délimitent différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver, ou est stable vis-à-vis du réactif. Dans le premier cas, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble. Dans le second cas, c'est un solide insoluble, donc susceptible de protéger le métal (passivation). Dans le troisième cas, aucune réaction n'est thermodynamiquement possible. Il faut indiquer que dans la région de passivation, on n'observera pas forcément la passivité du métal si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif. Etant donnée leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique. Il faut donc être prudent dans l'utilisation de ces diagrammes qui ont cependant rendu de grands services, en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

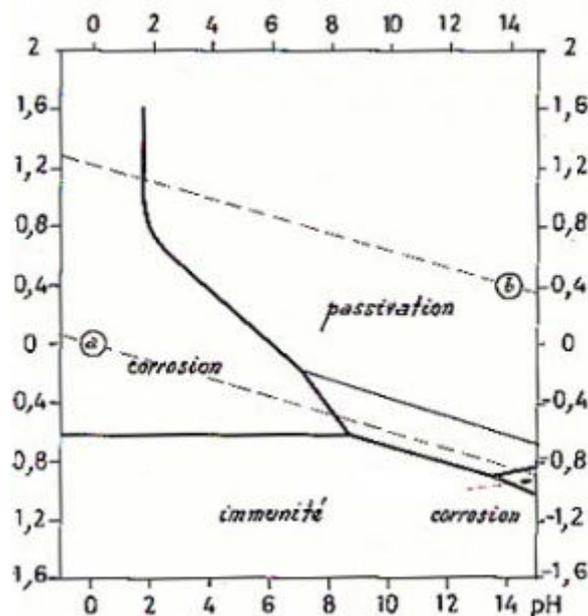


Figure – I.9 : Diagramme de Pourbaix du fer, potentiels donnés par rapport à l'ENH [14]

I.3.6.3 Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [15].

I.3.7 Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la corrosion des aciers au carbone dans différents milieux avec de différentes concentrations d'agents agressifs. Le Tableau – I.3 résume les résultats montrant la corrosion des aciers au carbone dans un milieu acide à la température ambiante, caractérisée par les différentes techniques d'étude de la corrosion :

Tableau – I.3 : Travaux réalisés sur la corrosion des aciers au carbone

Auteur	Réf	Désignation de l'acier	Milieu	Techniques de caractérisations		
				Gravimétrie V_{corr} (mg. cm ⁻² .h ⁻¹)	LPR i_{corr} (mA. cm ⁻²)	SIE R_{tc} (Ω. cm ²)
M. Lebrini et al.	[16]	C38	1M HCl	/	0.323	49
X. Li et al.	[17]	Acier laminé à froid	1M HCl	0.5 10 ³	0.152	64.8
			0.5 M H ₂ SO ₄	1.87 10 ³	0.015	46.3
H. Bentrach et al.	[18]	API 5L X42	1M HCl	/	0.501	43.6
Sigircik et al.	[19]	Acier doux	0.5 M HCl		0.674	46
M.A. Hegazy et al.	[20]	Acier au carbone	1M HCl	0.5112	0.523	39
A.A. Khadom et al.	[21]	Acier doux	1M HCl	0.560	0.511	43.23
A. Bouyanzer et al.	[22]	Acier doux	1M HCl	0.15	0.370	33
B.M. Mistry et al.	[23]	Acier doux	1M HCl	0.188	4.080	12
A. Nazeer et al.	[24]	Acier au carbone	0.5 M HCl	/	0.269	30.82
S. Umoren et al.	[25]	X60	1M HCl	/	0.264	53.9
			0.5 M H ₂ SO ₄	/	0.303	47.2
M. Tezeghdenti et al.	[26]	Acier au carbone	1 M H ₂ SO ₄	/	0.029	1640
K. Zakaria et al.	[27]	Acier au carbone	1 M H ₂ SO ₄	/	1.730	95
M. Sobhi	[28]	Acier au carbone	1M HCl	0.140	0.810	59
G. Ji et al.	[29]	Acier doux	1M HCl	3.9	0.408	43
M. Faustin	[30]	C38	1M HCl	/	0.256	49
M.V. Fiori-Bimbi et al.	[31]	Acier doux	1M HCl	2.14	1.938	13.5
H. Keles et al.	[32]	Acier au carbone	1M HCl	/	0.413	71
D. Daoud et al.	[33]	Acier doux	1M HCl	1.560	0.720	104.7

Les résultats présentés dans le tableau – I.3 révèlent les constatations suivantes :

- Dans le milieu acide, l'acier possède une résistance à la corrosion plus au moins faible
- La densité de corrosion est variable pour les différents aciers dans le milieu acide, de même la vitesse de corrosion.
- La désignation des aciers est reportée tel quelle mentionnée dans les publications des auteurs. La composition chimique de ces aciers est portée dans le même ordre du tableau – I.3 en Annexe 1.

I.4 Inhibition de la corrosion des aciers au carbone

I.4.1 Introduction

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu [34]. Alors il faut également, mettre en évidence des méthodes de protection présentant de bonne inhibition avec faible cout et qui ne sont pas toxique. Parmi ces méthodes, les inhibiteurs de corrosion sont les plus préconisés.

I.4.2 Définitions

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.

- **Définition 1 :**

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

- **Définition 2 :**

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 ” [8].

I.4.3 Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines

eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [36], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, ... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [37].

I.4.4 Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, filetage, ... etc.

I.4.5 Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des Installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation au huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.4.6 Les classes d'inhibiteurs [8, 38-40]

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés (Figure – I.10) :

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

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

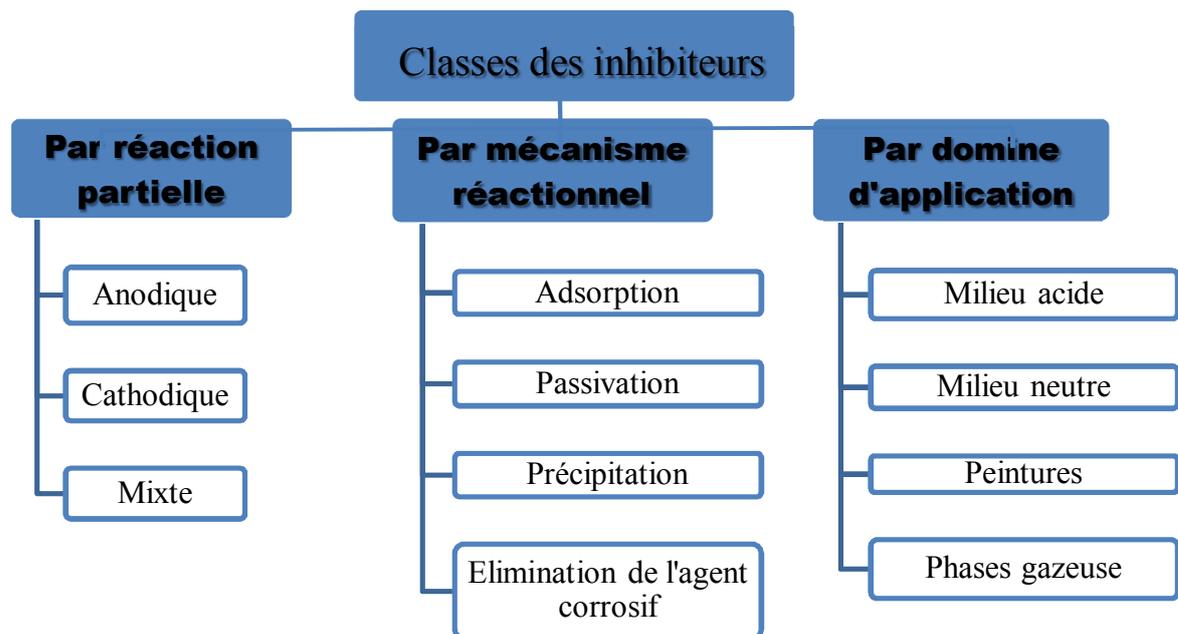


Figure – I.10 : Classement des inhibiteurs de corrosion

I.4.6.1 Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage [40].

Dans cette classification, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux :

- **Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

- **Les inhibiteurs minéraux**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [40-42].

I.4.6.2 Par réaction partielle

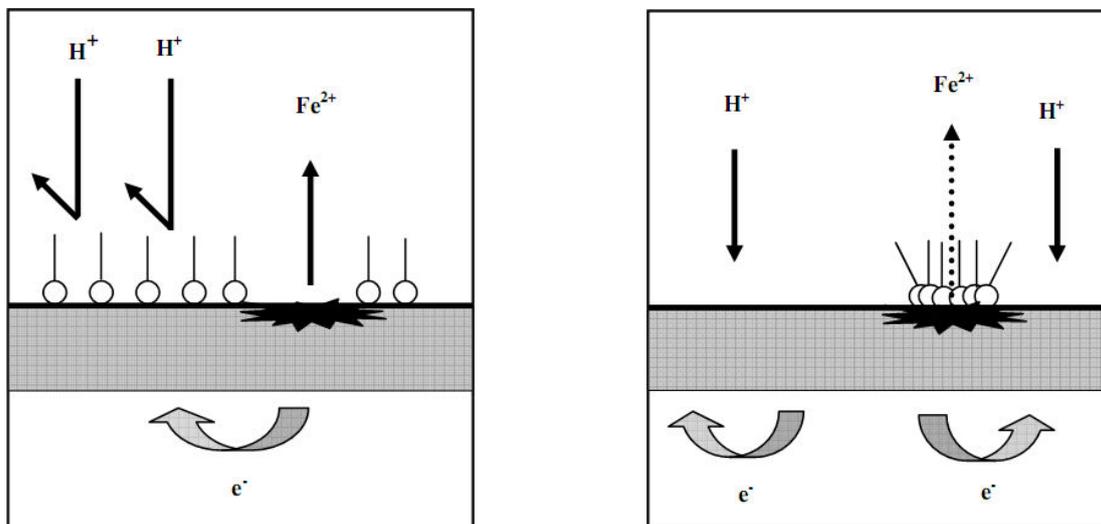
Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Ces inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (Figure – I.11) [43].

▪ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

▪ Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, ces derniers sont considérés plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.



a- Blocage des sites cathodique

b- Blocage des sites anodiques

Figure – I.11 : Formation des couches barrières en milieu acide [44]

▪ Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [40].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs mixtes. La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante [45, 46].

I.4.6.3 Par mécanisme réactionnel

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

- Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une adsorption chimique, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.
- Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [47].
- Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique.

Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly-phosphates et les sels de zinc [39, 40, 48].

I.4.7 Adsorption des inhibiteurs sur les solides

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Le phénomène inverse se nomme la désorption.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures [49].

I.4.7.1 Les types d'adsorption [50]

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.

L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal, c'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Les critères qui permettent de différencier les deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau – I.14.

Tableau – I.4 : Type d'adsorption

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité Adsorbant/adsorbat)	Liaisons faibles (forces de Vander Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractérisation du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.4.7.2 Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée d'un fluide sur l'adsorbant en fonction de la concentration à une température constante. Les isothermes d'adsorption à une température donnée dépendent des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide.

Pour un système adsorbât-adsorbant donné, les quantités adsorbées à l'équilibre pour une concentration donnée sont déterminées par des isothermes d'adsorption régies par différents modèles mathématiques.

a. Modèles d'isotherme d'adsorption

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption [51-53]. Il n'est pas de notre propos de discuter tous les modèles d'adsorption mais nous allons au moins considérer brièvement les isothermes souvent utilisées pour le cas des extraits de produits naturels [48, 54] :

▪ Isotherme de Langmuir

Moyennant les hypothèses suivantes [6, 51, 55-58] :

- ✓ Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- ✓ Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- ✓ Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \quad (I.9)$$

θ : est le taux de recouvrement de la surface

C : est la concentration de l'inhibiteur

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

▪ Isotherme de Temkin

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [39, 58-60].

Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur. Selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption est inversement proportionnelle à θ :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \quad (I.10)$$

R : 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : Température en Kelvin

C_{solvant} : la concentration de l'eau dans la solution.

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{ads} + \frac{1}{\alpha} \ln C \quad (\text{I.11})$$

▪ Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées, il est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface du solide tout en prenant en compte l'hétérogénéité de la surface du solide (α) et s'exprime par la relation suivante [51, 56, 58] :

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \alpha \ln C \quad (\text{I.12})$$

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

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K_{ads} et α sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich.

b. Types des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et *al.* [61] en quatre principales classes (Figure – I.12) :

- ✓ Les courbes de types **S** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- ✓ Les isothermes de type **L**, sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbât sont orientées à plat.
- ✓ Les courbes de type **H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant.
- ✓ Les isothermes de type **C** sont sous forme de ligne droite. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

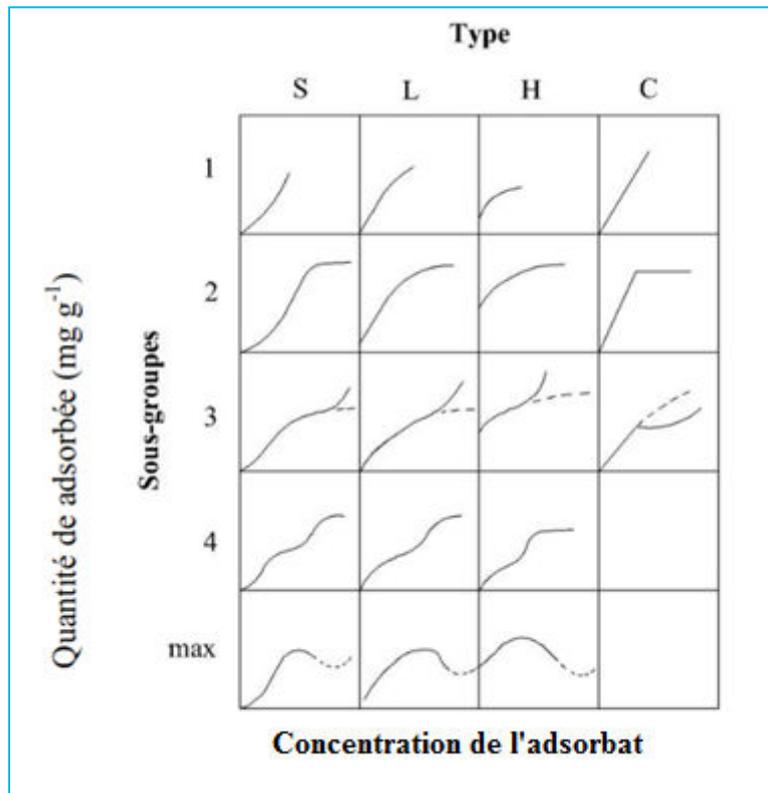


Figure – I.12 : Classe d'isothermes d'après Giles et al. [61]

D'autre classification des isothermes peuvent être trouvée (Figure – I.13) [49, 52]:

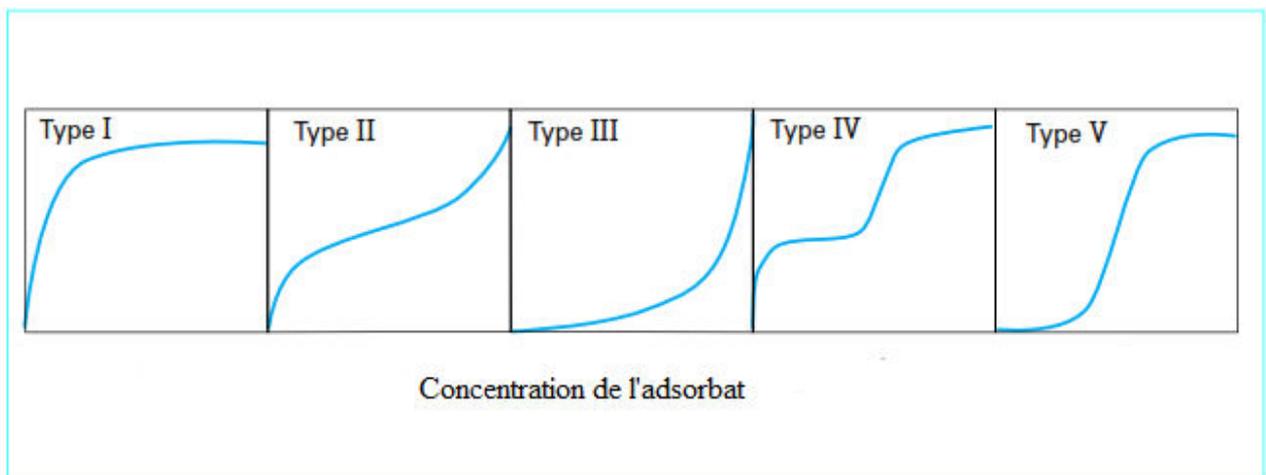


Figure –I.13 : Différents types de courbes isothermes d'adsorption

Ces isothermes d'adsorption peuvent être classées en cinq types :

- Les isothermes de type **I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- Les isothermes de type **II** et **III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- Une isotherme de type **IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- L'isotherme de type **V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

I.4.8 Inhibiteurs utilisés dans le cadre de cette étude

Les inhibiteurs à base de synthèse sont largement utilisées parce qu'ils présentent de bonne activité inhibitrice [62, 63]. Néanmoins, leurs utilisations sont limitées à cause de leurs effets toxiques et polluants [64, 65], pour pallier à ce problème plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des inhibiteurs à base des produits naturels d'origines végétales [66].

I.4.8.1 Travaux antérieurs sur les inhibiteurs à base d'extraits

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide chlorhydrique. Toutefois, c'est l'acier et ces alliages qui ont retenu le plus d'attention des chercheurs à cause de leur large utilisation. Le tableau suivant mentionne l'efficacité inhibitrice des extraits de produits naturels dans le milieu chlorhydrique et à la concentration critique des extraits :

Tableau – I.5 : Travaux réalisés sur les inhibiteurs à base d'extraits de plante

Référence	Produit vert	Milieu	C. Critique	El _{Moy} (%)
[67]	Extrait diéthyle éther de <i>ptychotis verticillata</i>	1M HCl	0.25 g/l	75.00
	Extrait acétate d'éthyle de <i>ptychotis verticillata</i>	1M HCl	0.5 g/l	86.00
[62]	Extrait de la plante <i>Justicia gendarussa</i>	1M HCl	200 ppm	91.30
[68]	Extrait de <i>henna</i>	1 M HCl	3000 ppm	92.72
[69]	Extrait de feuilles d' <i>Osmanthus fragran</i>	1 M HCl	0.340 g/l	96.80
[70]	Extrait de <i>Pelargonium</i>	1 M HCl	10 mL L ⁻¹	76.79
[71]	Extrait de feuilles de <i>Geissospermum</i>	1 M HCl	100 mg L ⁻¹	92.00
[72]	<i>Mentha pulegium</i>	1 M HCl	2.76 g L ⁻¹	78.00
[73]	Extrait d'alcaloïdes de <i>Oxandra asbeckii</i>	1 M HCl	100 mg L ⁻¹	87.00
[65]	Extrait d'alcaloïde de <i>Neolamarckia cadamba</i>	1 M HCl	5 mg L ⁻¹	83.00
[74]	Extrait acétate d'éthyle de <i>Saccocalyx satureioides</i>	1 M HCl	900 mg L ⁻¹	87.00
[75]	Extrait d'alcaloïdes de <i>Retama monosperma</i>	1 M HCl	400 mg L ⁻¹	94.42
[76]	Extrait d'alcaloïdes de <i>Aniba rosaeodora</i>	1 M HCl	200 mg L ⁻¹	93.15
[77]	Extrait de grignons d'olive	1 M HCl	1.4 10 ⁻³ mL L ⁻¹	84.46
[78]	Extrait de <i>Capsella bursa-pastoris</i>	1 M HCl	40 mg L ⁻¹	97.10
[79]	Extrait de <i>Pennisetum purpureum</i>	1 M HCl	500 mg L ⁻¹	98.75
[29]	Extrait de <i>Musa paradisiaca peel</i>	1 M HCl	300 mg L ⁻¹	89.50
[80]	Partie aérienne de <i>Lycium shawii</i>	0.5M HCl	100 mg L ⁻¹	80.75
	Partie aérienne <i>Teucrium oliverianum</i>	0.5M HCl	100 mg L ⁻¹	74.85
	Partie aérienne de <i>Ochradenus baccatus</i>	0.5M HCl	100 mg L ⁻¹	84.50
	Partie aérienne de <i>Anvillea garcinii</i>	0.5M HCl	100 mg L ⁻¹	73.05
	Partie aérienne de <i>Artemisia sieberi</i>	0.5M HCl	100 mg L ⁻¹	81.35
	Partie aérienne de <i>Tripleurospermum auriculatum</i>	0.5M HCl	100 mg L ⁻¹	81.30

Dans ce contexte, nous nous contenterons de faire une étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone de type A283Gr-C en milieu acide par l'utilisation des extraits des deux plantes : *Reutera lutea* et *Elaeoselinum thapsioides*, qui sont des espèces de la famille des Apiaceae, utilisées dans le domaine de l'alimentation et en médecine traditionnelle. La décoction d'une pincée de fruits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* dans un verre d'eau est utilisée pour soulager les douleurs d'estomac et pour favoriser la digestion [81, 82].

La famille des Apiaceae, appelées aussi Umbellifères, est constituée de plantes dicotylédones. Elle comprend près de 3 000 espèces réparties en 420 genres et sont surtout présentes dans les régions tempérées du monde. Les Apiaceae sont généralement des plantes herbacées annuelles, parfois bisannuelles ou vivaces. La famille compte aussi des arbres et arbustes [83].

Cette famille occupe une place importante dans la flore Algérienne où elle est représentée par 55 genres [84].

I.4.8.2 Rappel botanique des deux plantes (*Reutera lutea* et *Elaeoselinum thapsioides*)

a. La plante *Reutera lutea* [85]

La plante *Reutera lutea* (Figure – I.14) est une espèce de la famille des Apiaceae : A fleurs jaunes, Grosse racine verticale. Tige puissante, rameuse dans le haut, atteignant 1,50 m, glabre. Feuilles pubescentes, les inférieures nombreuses, molles, très grandes, de 20-40 cm de long, pennatiséquées à segments ovoïdes ou arrondis, dentés ou incisés, les autres réduites à la gaine ou presque. Umbelle à 3-6 rayons capillaires. Involucre et involucelle nuls. Pétales jaunes arrondis à la base. Fruit lisse, ovale-allongé, à côtes saillantes. Styles finalement réfléchis et dépassant le stylopode.

Cette espèce admet les synonymes suivants :

- *Pimpinella lutea* Desf.
- *Reutera Fontanesi* Boiss.

Elle est connue aussi sous les noms :

- *Pimpinelle jaune*
- *Boucage jaune*
- **Place dans la systématique**

Embranchement	Spermaphytes
Sous embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Ordre	Apiales
Famille	Apiaceae
Genre	<i>Reutera</i>
Espèce	<i>Reutera lutea</i>
Nom botanique	<i>Reutera lutea</i> (Desf.)

▪ Récolte de la plante

Les parties aériennes de *Reutera lutea* ont été recueillis au stade de pleine floraison à Bejaïa, près de Yema Gouraya à 600 m d'altitude, dans le nord de l'Algérie.



Figure – I.14 : Photographie de la plante Reutera lutea

b. La plante *Elaeoselinum thapsioides*

Le genre *Elaeoselinum* (en grec : persil à huile) appartient à la famille des Apiaceae, dont les principales caractéristiques sont le mode d'inflorescence en ombelles et la présence d'un appareil sécréteur interne [81].

Elaeoselinum thapsioides (Figure – I.15) est une plante vivace à souche fistuleuse, tiges de 30-100 cm rameuses, involucre et involuclle polyphylles, fleurs jaunes et feuilles très découpées à pétioles très glabres, lisses à divisions linéaires courtes et aigues, toutes plus ou moins étalées dans un plan. Ombellules à pédicelles plus longs que le fruit. Méricarpe à ailes en général aigues au sommet, pousse dans toute l'Algérie [86, 87]. Son nom vulgaire est «Becibsa»

Cette espèce admet les synonymes suivants [88] :

- *Elaeoselinum thapsioides* (Desf.) Maire
- *Elaeoselinum fontanesii* Boiss.
- *Prangos thapsioides* (Desf.) DC.,
- *Prionosciadium mexicanum* Wats.,

- *Prionosciadium thapsioides* (DC.) Mathias, *Prionosciadium seleri* Rose,
- *Angelica mexicana* Vatke, *Laserpitium thapsioides* Desf.



Figure – I.15 : Photographies de la plante Elaeoselinum thapsioides

- **Place dans la systématique**

Selon Alain Dobignard [89] *Elaeoselinum thapsioides* occupe la place systématique suivante :

Règne	Plantae
Classe	Magnoliophyta
Ordre	Araliales
Famille	Apiaceae
Genre	<i>Elaeoselinum</i>
Espèce	<i>Elaeoselinum thapsioides</i>
Nom botanique	<i>Elaeoselinum thapsioides</i> (Desf.) Maire.

- **Récolte de la plante**

Les parties aériennes d'*Elaeoselinum thapsioides* (Desf.) Maire, ont été récoltées dans la willaya de Sétif, en mai 2006 et identifiées par le Dr H. LAOUER (Université ABBAS Ferhat - Sétif). Les échantillons ont été prélevés au stade de pleine floraison et le matériel végétal laissé à sécher à l'ombre à la température ambiante (25°C).

I.4.8.3 Préparation des extraits des deux plantes

Les extraits des deux plantes sont préparés de la même façon et comme suit :

Le poids de la matière végétale séchée est de 500g. Les parties aériennes sont coupées en petits morceaux, elles sont ensuite extraites par macération dans un mélange Méthanol-Eau à chaud (70 : 30 V) pendant 24 heures. Cette opération est répétée trois fois. Les diverses fractions récupérées sont ensuite réunies et évaporées sous pression réduite à une température inférieure à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux. Ce dernier est repris par de l'eau bouillante, une décantation pendant trois nuits permet l'élimination de la chlorophylle. Le mélange filtré est repris trois fois à la suite par le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Après concentration à sec sous vide on obtient un extrait dichlorométhane. On extrait la phase aqueuse dans du *n*-butanol (*n*-BuOH) ; on obtient de ce fait, et après concentration à sec, un extrait *n*-butanol. Ces deux extraits dichlorométhane et butanolique sont soumis à des tests concluant de présence des différentes familles de principes actifs. Ceci nous a donc amenés à étudier chaque extrait séparément.

Les différentes étapes de l'extraction sont représentées sur la figure – I.16.

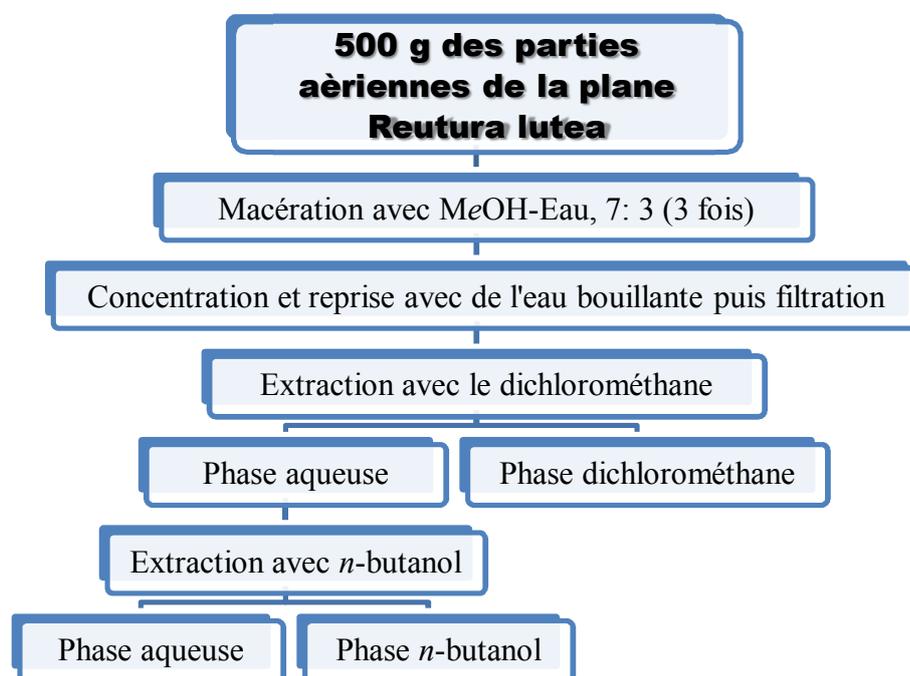


Figure – I.16 : Schéma général de l'extraction [90]

Références

- [1] M. Kutz, and *Handbook of Materials Selection*, pp. 1486: John Wiley & Sons, Inc., NewYork., 2002.
- [2] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed *et al.*, “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media,” *Corros. Sci.*, vol. 48, pp. 2765-2779, 2006.
- [3] C. William-D Jr, *Science et génie des matériaux*, 5 ed., pp. 369, Québec, Canada: Dunod, 2001.
- [4] J. Bénard, A. Michel, and J. Philibert, *Métallurgie générale*: Masson, 1984.
- [5] A. Michel, *Aciers à outils*, p. pp. 67-69: Ed. Techniques Ingénieur, 1947.
- [6] D. Landolt, “Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux,” *Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne*, vol. 12, pp. 553, 1993.
- [7] C. Fiaud, C. Lemaitre, and N. Pébère, “Corrosion et anticorrosion, chapitre 13,” *Lavoisier, Paris*, 2002.
- [8] N. E. Hammer, “NACE Glossary of Corrosion Terms,” *Mat. Pro.*, vol. 4, no. 1, pp. 79, 1965.
- [9] R. R. Pierre, “Corrosion Engineering-Principles and Practice,” *Editorial McGraw-Hill*, 2008.
- [10] D. E. J. Talbot, and J. D. R. Talbot, *Corrosion science and technology*: CRC press, 2007.
- [11] P. K. Whitcraft, “Fundamentals of metallic corrosion,” *Corrosion technology-New York and Basel*, vol. 11, pp. 1-22, 1996.
- [12] F. Dabosi, G. Beranger, and B. Baroux, *Corrosion localisée*, pp. 695: EDP Sciences, 2012.
- [13] A. Groysman, *Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels: identification, monitoring and solutions*: Springer Science & Business Media, 2014.
- [14] M. Pourbaix, *Lectures on electrochemical corrosion*, pp. 336: Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] D. D. N. Singh, R. S. Chaudhary, B. Prakash *et al.*, “Inhibitive efficiency of some substituted thioureas for the corrosion of aluminium in nitric acid,” *Br. Corros. J.*, vol. 14, no. 4, pp. 235-239, 1979.
- [16] M. Lebrini, F. Robert, and C. Roos, “Inhibition effect of alkaloids extract from *Annona squamosa* plant on the corrosion of C38 steel in normal hydrochloric acid medium,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 5, pp. 1698-1712, 2010.
- [17] X. Li, S. Deng, and H. Fu, “Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract,” *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.
- [18] H. Bentrah, Y. Rahali, and A. Chala, “Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium,” *Corros. Sci.*, vol. 82, pp. 426-431, 2014.
- [19] G. Sıgırcık, T. Tüken, and M. Erbil, “Assessment of the inhibition efficiency of 3,4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel,” *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 437-445, 2016.
- [20] M. A. Hegazy, A. Y. El-Etre, M. El-Shafaie *et al.*, “Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications,” *J. Mol. Liq.*, vol. 214, pp. 347-356, 2016.
- [21] A. A. Khadom, “Kinetics and synergistic effect of iodide ion and naphthylamine for the inhibition of corrosion reaction of mild steel in hydrochloric acid,” *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 115, no. 2, pp. 463-481, 2015.

- [22] A. Bouyanzer, R. Salghi, B. Hammouti *et al.*, “Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 2, pp. 935-946, 2015.
- [23] B. M. Mistry, D. H. Kim, and S. Jauhari, “Analysis of Adsorption Properties and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Synthesized Quinoline Schiff Base Derivatives,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 69, no. 6, pp. 1297-1309, 2016.
- [24] Ahmed. Abdel-Nazeer, K. Shalabi, and A. S. Fouda, “Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: electrochemical and surface study,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 7, pp. 4833-4850, 2015.
- [25] S. A. Umoren, I. B. Obot, A. Madhankumar *et al.*, “Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 124, pp. 260-291, 2015.
- [26] M. Tezeghdenti, L. Dhouibi, and N. Etteyeb, “Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1 M Sulphuric Acid Solution by Extract of Eucalyptus globulus Leaves Cultivated in Tunisia Arid Zones,” *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 3, pp. 1-9, 2015.
- [27] K. Zakaria, A. Hamdy, M. A. Abbas *et al.*, “New organic compounds based on siloxane moiety as corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: Weight loss, electrochemical and surface studies,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, doi.org/10.1016/j.jtice.2015.12.021.
- [28] M. Sobhi, “Gatifloxacin as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions,” *Prot. Met. Phys. Chem.*, vol. 50, no. 6, pp. 825-832, 2014.
- [29] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram *et al.*, “Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution,” *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 107-117, 2015.
- [30] M. Faustin, M. Lebrini, F. Robert *et al.*, “Corrosion studies of C38 steel by alkaloids extract of a tropical plant type,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 52, pp. 4095-4113, 2011.
- [31] M. V. Fiori-Bimbi, P. E. Alvarez, H. Vaca *et al.*, “Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin,” *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 192-199, 2015.
- [32] H. Keles, D. M. Emir, and M. Keles, “A comparative study of the corrosion inhibition of low carbon steel in HCl solution by an imine compound and its cobalt complex,” *Corros. Sci.*, vol. 101, pp. 19-31, 2015.
- [33] D. Daoud, T. Daouadi, H. Hamani *et al.*, “Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl : Experimental and computational study ” *Corros. Sci.*, 2015.
- [34] J. Berer, A. Michel, J. Philibert *et al.*, “*Métallurgie générale*, 2ème édition, Ed,” MASSON, 1984, Paris. PP. 389, 1984.
- [35] ISO8044, “Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions,” *Norme internationale*, Imprimé en Suisse, 1999.
- [36] H. E. Waldrip, “Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion,” *Corrosion*, vol. 4, no. 12, pp. 611-618, 1948.
- [37] E. H. Norman, “Scope and importance of inhibitor technology,” *Et By CC Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of Corrosion Engineers*, pp. 28-41, 1973.
- [38] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva *et al.*, “AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33-58, 2003.
- [39] W. J. Weber, P. M. McGinley, and L. E. Katz, “Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport,” *Water Research*, vol. 25, no. 5, pp. 499-528, 1991.

- [40] F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenee, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 2915-2931, 2005.
- [41] J. March, *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*: John Wiley & Sons, 1992.
- [42] G. M. Schmid, and H. J. Huang, "Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 20, no. 8, pp. 1041-1057, 1980.
- [43] S. Bilgic, and N. Cahskan, "The effect of N-(1-toluidine) salicylalimine on the corrosion of austenitic chromium-nickel steel," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 152, no. 1, pp. 107-114, 1999.
- [44] P. Bommersbach, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques," *Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2005.
- [45] J. Flis, and T. Zakroczymski, "Impedance study of reinforcing steel in simulated pore solution with tannin," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 8, pp. 2458-2464, 1996.
- [46] F. M. Donahue, and K. Nobe, "Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 9, pp. 886-891, 1965.
- [47] E. L. BONORA, and E. DEFLORIA, "Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies, Papers from 50th ISE Meeting, Pavia," 28, 1999].
- [48] S. Martinez, and I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption process in the low carbon steel/*mimosa tannin*/sulfuric acid system," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 199, pp. 83-89, 2002.
- [49] L. M. Sun, and F. Meunier, "Adsorption. Aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, vol. 2, no. J2730, pp. J2730. 1-J2730. 16, 2003.
- [50] L. I. Antropov, "Introduction The aim of the paper is:(i) to consider a new method of study of the inhibitors of metallic corrosion; and (ii) to discuss some salient points of a new method of protection of metals from," *First International Congress on Metallic Corrosion*, pp. 147, 1962.
- [51] D. K. Chattoraj, and K. S. Birdi, "Adsorption and the gibbs surface excess " P. PRESS, ed., Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1984.
- [52] C. Tien, *Adsorption calculations and modeling*, p.^pp. 16: Butterworth-Heinemann, Washington, 1994.
- [53] P. H. Tewari, *Adsorption from aqueous solutions*: Springer, 1981.
- [54] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon *et al.*, "Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques," *Arabian J. Chem.*, 2011.
- [55] J. A. Sherwin, "Chemical engineering methods and technology: ," *Langmuir monolayers in thin film technology* J. A. Sherwin, ed., Nova Science Publishers, Inc, New York, 2011.
- [56] H. G. Karge, *Adsorption and diffusion*: Springer Science & Business Media, 2008.
- [57] K. L. Mittal, *Adsorption at interfaces*: ACS Publications, 1975.
- [58] J. U. Keller, and R. Staudt, "GAS ADSORPTION EQUILIBRIA, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms," Springer, ed., Springer Science + Business Media, Inc. Boston, 2005.
- [59] G. Roberts, *Langmuir-blodgett films*: Springer Science & Business Media.
- [60] J. Toth, *Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis*: CRC Press, 2002.

- [61] C. H. Giles, T. H. Mceman, S. N. Nakhwa *et al.*, “Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface area of solids,” *Journal of Chemical Society*, pp. 3972-3993, 1960.
- [62] A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo *et al.*, “Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution,” *Corros. Sci.*, vol. 51, pp. 2848-2856, 2009.
- [63] O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti *et al.*, “ 2.5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl,” *Portugaliae Electrochim. Acta.*, vol. 26, pp. 283-289, 2008.
- [64] L. Garverick, *Corrosion in the petrochemical industry*: ASM international, 1994.
- [65] P. B. Raja, A. K. Qureshi, A. A. Rahim *et al.*, “*Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media,” *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 292-301, 2013.
- [66] V. S. Sastri, *Green corrosion inhibitors: theory and practice*: John Wiley & Sons, 2012.
- [67] E. El-Ouariachi, B. Hammouti, J. Paolini *et al.*, “Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*,” *Res Chem Intermed* vol. 41, pp. 935-946, 2015.
- [68] A. Hamdy, and N. S. El-Gendy, “Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium,” *Egypt. J. Pet.*, no. 22, pp. 17-25, 2013.
- [69] L. Li, X. Zhang, J. Lei *et al.*, “Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel,” *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 82-90, 2012.
- [70] Y. El-Ouadi, A. Bouyanzer, L. Majidi *et al.*, “Evaluation of Pelargonium extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties,” *Res Chem Intermed*, Article in press, doi/10.1007/s11164-014-1802-7.
- [71] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin *et al.*, “Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies,” *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 287-300, 2015.
- [72] A. Bouyanzer, B. Hammouti, and L. Majidi, “Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl,” *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 2840-2843, 2006.
- [73] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante *et al.*, “Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckil* plant” *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 687-695, 2011.
- [74] M. Benahmed, N. Djeddi, S. Akkal *et al.*, “*Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution,” *Int J. Ind. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 109-120, 2016.
- [75] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi *et al.*, “Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1294-1305, 2015.
- [76] M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant *et al.*, “Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaedora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies,” *Electrochim. Acta*, vol. 131, pp. 96-105, 2014.
- [77] D. Bouknana, B. Hammouti, M. Messali *et al.*, “Olive pomace extract (OPE) as corrosion inhibitor for steel in HCl medium,” *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, vol. 4, pp. S963-S974, 2014.

- [78] Q. Hu, Y. Qiu, G. Zhang *et al.*, “Capsella bursa-pastoris extract as an eco-friendly inhibitor on the corrosion of Q235 carbon steels in 1mol·L⁻¹ hydrochloric acid,” *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 8, pp. 1408-1415, 2015.
- [79] K. K. Alaneme, S. J. Olusegun, and A. W. Alo, “Corrosion inhibitory properties of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) extract: Effect on mild steel corrosion in 1M HCl solution,” *Alexandria Engineering Journal*, 2016.
- [80] M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan *et al.*, “Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media,” *Arabian J. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 340-346, 2014.
- [81] L. DJARRI, “Contribution à l'étude des huiles essentielles et des métabolites secondaires de trois plantes Algérienne de la famille des Apiaceae : *Daucus reboudii* Coss. ex Batt. & Trab., *Kundmannia sicula* (L.) DC., et *Elaeoselinum thapsioides* Maire,” Faculté des Sciences exactes - Département de Chimie, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [82] J. P. NICOLAS, “Pharmacopée traditionnelle des MAYA K'ICHÉ : étude ethnopharmacologique et système de classification indigène,” Thèse de doctorat, Université de Lille II, 1997.
- [83] Wikipedia. "https://fr.wikipedia.org/wiki/Apiaceae."
- [84] P. Quezel, and S. Santa, “Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. ,” *Tome II, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris*, 1963.
- [85] م. الهاني، “فصل و تحديد هيكلية لمنتجات الايض الثانوي للنبتي *Reutura lutea* (Apeacea) *Daucus aureus* (Apeacea), Thèse de doctorat,” Chimie organique, Université de constantine 1, 2014.
- [86] O. Debeaux, *Flore de la Kabylie du Djurdjura, ou catalogue méthodique et raisonné de toutes les plantes vasculaires et spontanées observées jusqu'à ce jour dans cette contrée* : P. Klincksieck, 1894.
- [87] A. Ihaddaden, E. Velazquez, J. M. Rey-Benayas *et al.*, “Climate and vegetation structure determine plant diversity in *Quercus ilex* woodlands along an aridity and human-use gradient in Northern Algeria,” *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, vol. 208, no. 4, pp. 268-284, 2013.
- [88] L. Emberger, and R. Maire, *Catologue des plantes du Maroc, Spermatophytes et ptéridophytes*, pp. 1089: Alger, imprimerie Minerva, 1941.
- [89] A. Dobignard. "A., Base de Données Nomenclaturale Afrique du Nord : Nomenclature, taxonomie, synonymie, <http://www.tela-botanica.org>."
- [90] M. Benahmed, “Contribution à l'étude phytochimique de deux plantes de la famille des Apiaceae : *Carum montanum* Coss. & Dur. et *Bupleurum montanum* Coss.,” Thèse de doctorat, Faculté des Sciences exactes - Département de Chimie, Université Mentouri – Constantine 2009.

Méthodes expérimentales d'étude de la corrosion

Chapitre II

Sommaire du Chapitre II

II.1	Introduction	45
II.2	La méthode gravimétrique	46
II.3	Techniques électrochimiques	47
II.3.1	Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert	47
II.3.2	Courbes de polarisation	48
II.3.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	52
II.3.3.1	Notion de double couche	55
II.3.3.2	Circuits électriques équivalents	56
II.3.4	Mesures électrochimiques	58
II.4	La microscopie électronique à balayage	60
	Références	61

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler brièvement les méthodes expérimentales, gravimétrique, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans le cadre de cette étude. Une description des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. La méthode gravimétrique et les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leurs intérêts et leurs pertinences dans l'étude de la corrosion et l'inhibition contre la corrosion. La méthode d'analyse de topographie de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques expérimentales utilisées.

L'ambition n'est pas de rassembler ici de manière encyclopédique toutes les données sur les méthodes expérimentales d'étude de la corrosion et les inhibiteurs, mais plutôt de permettre de trouver dans cette thèse, les bases à la compréhension de la suite de l'étude. De plus amples informations pourront être trouvées dans les ouvrages de Robert G. Kelly et al., [2] ou les guides techniques de l'ingénieur par exemple [3-5], ainsi que sur la pléthore de sites Internet existants.

II.2 La méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et en conséquence l'efficacité inhibitrice dans le cas de l'utilisation des inhibiteurs. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante (Un bain thermostaté est à utiliser pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée). Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et peut être exprimée en ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) par la relation suivante [6] :

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

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.2})$$

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en mg ;

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en mg ;

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

t : temps d'immersion de l'échantillons dans la solution.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \quad (\text{II.3})$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} est la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Néanmoins cette méthode ne permet pas d'accéder à des paramètres cinétiques, tel que la vitesse des réactions électrochimique, elle ne permet pas aussi l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Le recours donc à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition contre la corrosion.

II. 3 Techniques électrochimiques

II.3.1 Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert désigné aussi par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation,...

L'expérience consiste simplement à mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sans appliquer de courant. En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel de corrosion à courant nul est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu [7].

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [8].

Les courbes de la figure – II.1 illustrent les différents cas [9].

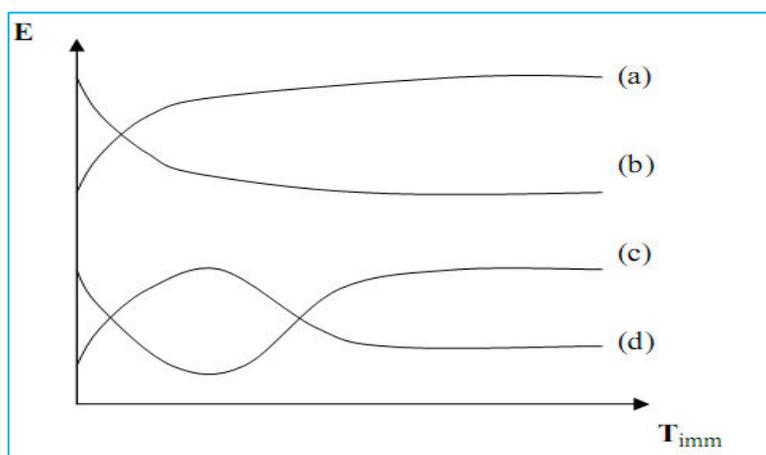


Figure – II.1 : Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;

- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble ;
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque ;
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

II.3.2 Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. 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, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les courbes $i = f(E)$ (essais potentiodynamiques) sont déterminées donc en appliquant un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant (la densité de courant) correspondante qui circule entre l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire pour chaque valeur de potentiel. La densité de courant de corrosion, désignée i_{corr} , peut être alors déterminée graphiquement à l'aide des droites de Tafel (Figure – II.2).

Les courbes de polarisation stationnaires (courant-tension) permettent aussi d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

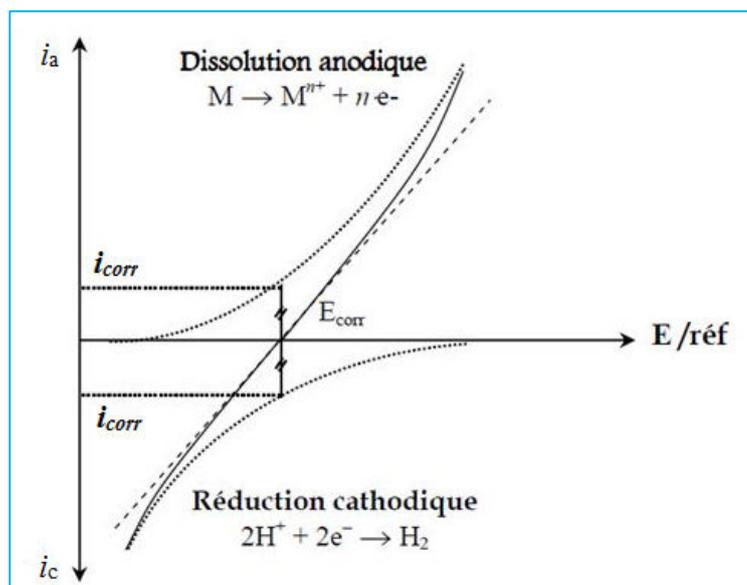


Figure – II. 2 : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire

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

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a F}{RT} (E - E_{corr}) \right] - \exp \left[\frac{-\alpha_c F}{RT} (E - E_{corr}) \right] \right\} \quad (\text{II.4})$$

Avec α_a et α_c respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique ; i_{corr} correspond à la densité de courant de corrosion, et E_{corr} au potentiel de corrosion.

En s'éloignant de E_{corr} de manière à n'avoir qu'une seule contribution anodique ou cathodique sur le courant global, c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel (ou surtension) d'électrode $\eta = E - E_{corr} \neq 0$. Cela provoque une évolution du système oxydo-réducteur (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. L'imposition de $E \neq E_{corr}$ oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode. On définit alors C_{Ox}^{el} et C_{Red}^{el} les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur à la surface de l'électrode (à l'endroit où a lieu la réaction électrochimique) [4]. Ainsi :

- si $\eta > 0$, le potentiel E imposé et le rapport des concentrations des espèces oxydants (Ox) et des espèces Réducteurs (Red) au contact de l'électrode C_{Ox}^{el}/C_{Red}^{el} va augmenter, le réducteur passe à l'état oxydé par la réaction d'oxydation : $Red - ne^- \rightarrow Ox$; cela se réalise par le transfert d'électrons dans le sens (solution \rightarrow électrode), qui est alors appelée anode.
- si $\eta < 0$, le potentiel E imposé et le rapport des concentrations au contact de l'électrode C_{Ox}^{el}/C_{Red}^{el} va diminuer, une partie de l'oxydant va se réduire selon : $Ox + ne^- \rightarrow Red$; les électrons sont apportés par l'électrode (vers la solution), alors appelée cathode.
- Le rapport C_{Ox}^{el}/C_{Red}^{el} varie. Il croit lorsque $\eta > 0$ (oxydation électrochimique) et décroît pour $\eta < 0$ (réduction électrochimique).
- Dans le cas d'une réaction électrochimique rapide, c'est-à-dire pour laquelle les cinétiques de transfert de charge et réactions chimiques sont très rapides, les concentrations à l'électrode respectent l'équation de Nernst et le potentiel :

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{C_{Ox}^{el}}{C_{Red}^{el}} \quad (\text{II.5})$$

Où.

E° : Potentiel standard en Volt,

n : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique,

F : Constante de Faraday = 96484,56 C.mol⁻¹

T : Température absolue de la solution en K

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

Il est possible maintenant de simplifier l'équation II.4 :

- Coté anodique :

$$i = i_{corr} \exp \left[\frac{\alpha_a F}{RT} (E - E_{corr}) \right] = i_{corr} \exp \left[\frac{(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] \quad (\text{II.6})$$

- Coté cathodique :

$$i = -i_{corr} \exp \left[\frac{-\alpha_c F}{RT} (E - E_{corr}) \right] = -i_{corr} \exp \left[\frac{-(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$\beta_a = \frac{\alpha_a F}{RT} \quad (\text{II.8})$$

$$\beta_c = \frac{\alpha_c F}{RT} \quad (\text{II.9})$$

β_a et β_c sont appelées constantes de Tafel et définies comme l'inverse des pentes des courbes anodiques et cathodiques partielles sur la représentation dite de Tafel de la courbe de polarisation.

L'impossibilité de calculer i_{corr} à l'aide de la seule valeur de E_{corr} qui est un potentiel mixte, conduit à exploiter la forme de la courbe courant-tension à l'échelle semi logarithmique (courbe **Log (i) – E**) par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (Figure – II.3).

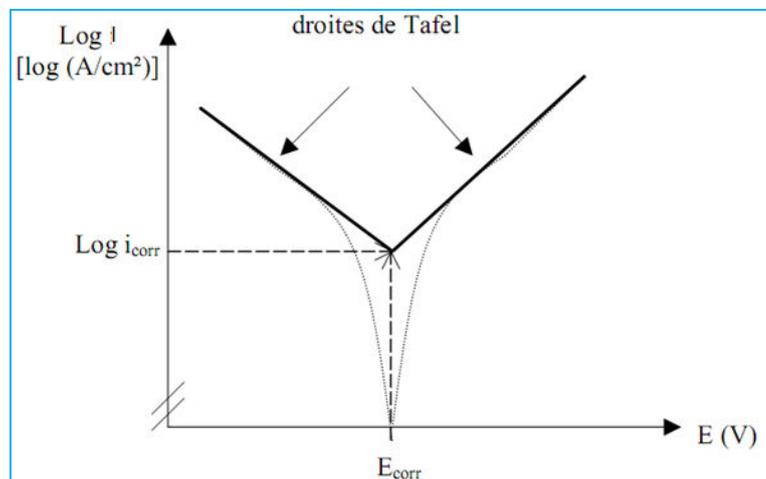


Figure – II. 3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Au voisinage de E_{corr} , le courant global i peut être linéarisé en substituant dans l'équation (II.4), la fonction exponentielle $\exp x$ ($x \rightarrow 0$) par x , la formule de **Stern-Geary** s'écrit alors [10] :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left\{ \left[\frac{\alpha_a F}{RT} (E - E_{corr}) \right] - \left[\frac{-\alpha_c F}{RT} (E - E_{corr}) \right] \right\} \quad (\text{II.10})$$

$$i = i_{corr} (E - E_{corr}) \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \quad (\text{II.11})$$

L'équation II.10 est celle d'une droite de pente :

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{i_{corr}}{B} = \frac{1}{R_p} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{II.13})$$

Par la suite, il est possible d'évaluer i_{corr} :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} \quad (\text{II.14})$$

Dans cette expression, β_a et β_c exprime les coefficients anodique et cathodique et R_p est la résistance de polarisation.

La courbe de polarisation $i = f(E)$ d'un métal dans une solution aqueuse est composée de deux branches :

- Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations :



- Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction du proton d'hydrogène dans le milieu acide suivant la réaction :



Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- ✓ Leurs principes reposent essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.
- ✓ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✓ Les courbes $i = f(E)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en potentiel, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion [11].

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.3.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La mesure d'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [12, 13].

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer au potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude, il en résulte alors une réponse en courant sinusoïdal ΔI et l'impédance n'est que $\Delta E / \Delta I$ [14].

L'impédance Z représente donc, le rapport entre le potentiel et le courant, comme défini par la loi d'ohm :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta i(\omega)} \quad (\text{II.17})$$

Avec :

$$\omega = 2 \pi f \quad (\text{II.18})$$

ω : est la fréquence angulaire ou pulsation en rad. s^{-1}

f : la fréquence en Hertz (Hz).

Lorsque la fréquence tend vers zéro ($f=0$), la valeur de l'impédance Z tend vers une résistance pure [5, 15] :

$$Z = R \quad (\text{II.19})$$

Lorsqu'un signal sinusoïdal (courant ou tension) est appliqué, la réponse à ce signal (tension ou courant) est obtenue avec un angle de déphasage (φ).

$$\Delta E = E_0 \text{Sin } \omega t \quad (\text{II.20})$$

E_0 : est l'amplitude du signal

t : est le temps en seconde

La réponse à ce signal est donc :

$$\Delta I = I_0 \text{Sin } (\omega t + \varphi) \quad (\text{II.21})$$

Avec :

$$\varphi = \text{arc tan } \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (\text{II.22})$$

φ : est l'angle de déphasage entre la tension et le courant

I_0 : est l'amplitude du signal résultant

Re (Z) et **Im** (Z) sont les coordonnées cartésiennes de Z et qui représentent respectivement, la partie réelle et imaginaire.

Et comme l'impédance est une quantité caractérisée par le module $|Z|$ et un angle φ , elle s'écrit sous la forme suivante :

$$Z = \text{Re}(Z) - j \text{Im}(Z) \quad (\text{II.23})$$

Tel que, $j^2 = -1$

$$\text{Re}(Z) = |Z| \text{Cos } \varphi \quad (\text{II.24})$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \text{Sin } \varphi \quad (\text{II.25})$$

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance pure est résistive. Elle est capacitive (réactive) en présence d'un condensateur.

- Impédance résistive, **Re** (Z) = R et **Im** (Z) = 0

- Impédance capacitive, $\text{Re}(Z) = 0$ et $\text{Im}(Z) = \frac{1}{j\omega C}$

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (figure – II.4)

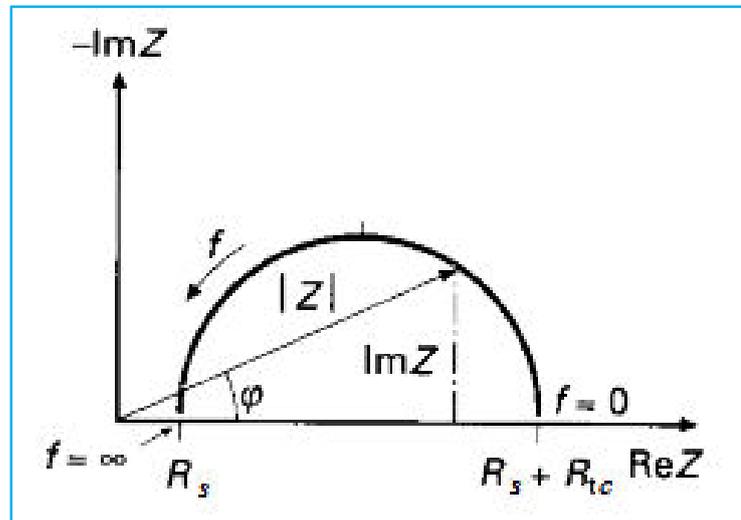


Figure – II.4 : Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'exploitation du diagramme (figure II. 3) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

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

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels [16].

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance de polarisation R_p , uniquement modélisée par sa partie réelle ;
- La capacité d'impédance
- L'inductance d'impédance

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental.

II.3.3.1 Notion de double couche

La notion de double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de “quitter” le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte.

La structure de la double couche serait plus complexe (Figure – II.5). Cependant on admet (modèle de Gouy-Chapman) que le côté de la couche situé dans la solution est constitué d'une couche dite interne plus proche de la phase solide contenant des molécules de solvant et des espèces spécifiquement adsorbées, on l'appelle couche compacte ou couche d'Helmholtz. Les ions spécifiquement adsorbés sont localisés sur un plan appelé plan interne d'Helmholtz (PIH). Ce plan a une densité de charge se trouve à une distance de l'électrode. Les ions solvatés du métal s'approchent de l'électrode métallique sur un plan dit plan externe d'Helmholtz (PEH). En fait à cause de l'agitation thermique la zone des ions solvatés non spécifiquement adsorbés s'étend au-delà du PEH dans une région appelée zone diffuse de Gouy-Chapman [17].

Les propriétés de l'électrolyte à l'interface métal/électrolyte : concentration des espèces (actives ou non), épaisseur, etc... influencent le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution. L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité, dite de double couche (C_{dc}). L'interface métal-

solution présente aussi une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} , s'opposant au passage des courants entre la solution et le métal. R_{tc} est dépendante du potentiel du métal, du taux de recouvrement et de la concentration des espèces. Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique.

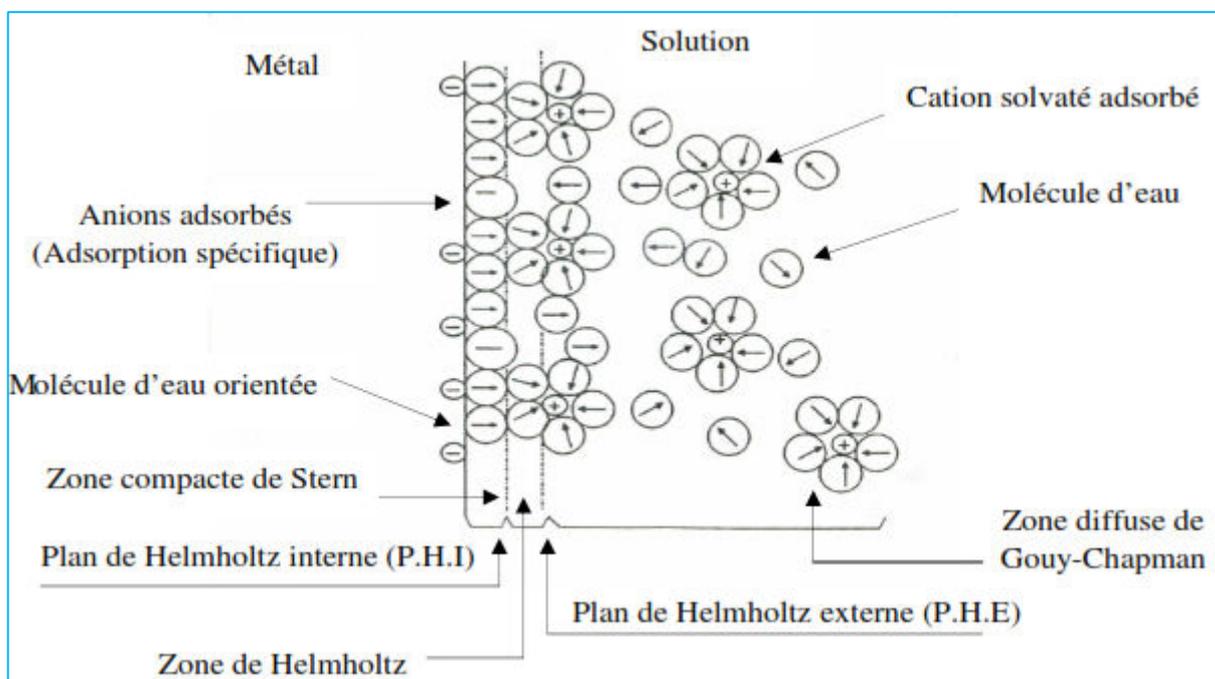


Figure – II.5 : Structure de la double couche électrique. Interface métal-solution [18].

II.3.3.2 Circuits électriques équivalents

Un circuit équivalent, bien que ne remplaçant pas un modèle physique, est un outil pratique permettant de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode et facilitant la simulation numérique de l'impédance.

Sous certaines conditions, le circuit équivalent, composé d'une capacité C_{dc} correspondant à la capacité de la double couche et d'une résistance R_{tc} , résistance de transfert de charge, branchées en parallèle, décrit le comportement électrique de l'interface électrode – solution. Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter une résistance R_s en série, qui représente la chute ohmique dans la solution entre l'électrode de référence et de travail. La Figure – II.6 présente des circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.

Un circuit équivalent plus réaliste comporte toujours la résistance R_s et la capacité de la double couche C_{dc} , par contre la résistance de transfert est remplacée par l'impédance faradique Z_F composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Lorsque des phénomènes de transport interviennent, un ou plusieurs éléments de

ce circuit sera une impédance de diffusion Z_d . Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction [15, 19].

Donc ces circuits électriques sont représentatifs des processus électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/solution. La technique d'impédance utilise des signaux de faibles amplitudes qui ne perturbent pas les propriétés des électrodes.

L'impédance du système est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué (Entre 1mHz et 100 KHz) et sa valeur est reportée dans le plan complexe pour chaque fréquence.

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercles dont l'écart à l'origine indique la résistance de la solution (R_s) et l'amplitude indique la résistance de transfert de l'électrode (R_{tc}) pour les systèmes simples, la résistance de polarisation (R_p) peut également être obtenue par lecture directe sur le diagramme. Plus la résistance de transfert est élevée et plus la vitesse de corrosion du matériau sera faible. Ces diagrammes permettent donc de comparer la dégradation de différents matériaux dans différents électrolytes et d'évaluer les étapes des processus (amorçage de la piqûration, par exemple). Des informations sur les mécanismes de corrosion mis en jeu peuvent donc être obtenues d'après la forme du diagramme de Nyquist, mais le processus réactionnel reste difficile à déduire [20].

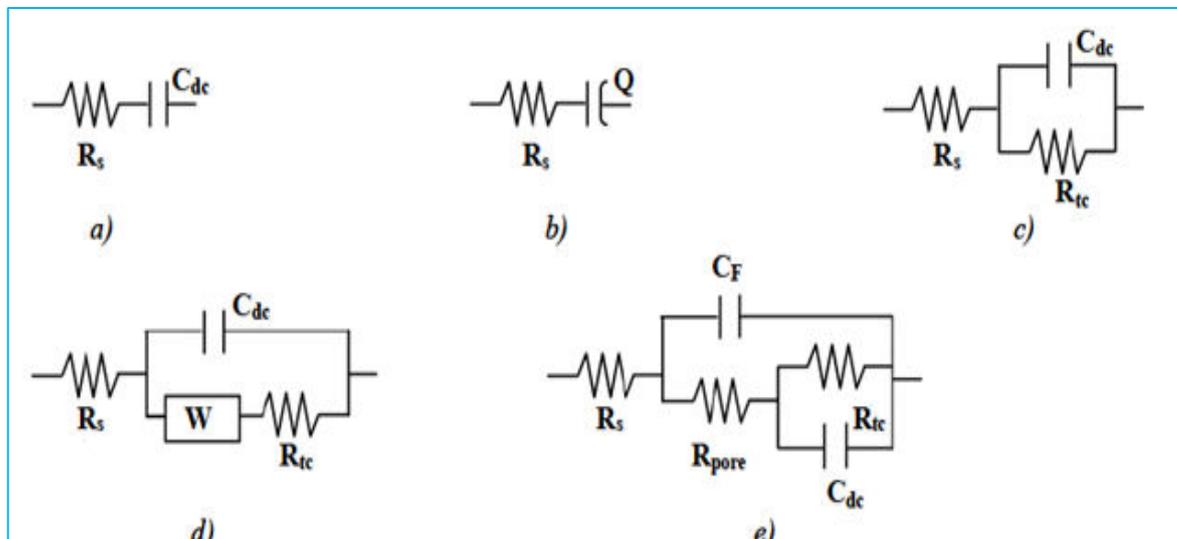


Figure – II.6 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés [15, 19]

- a) Electrode idéalement polarisable
- b) Electrode avec comportement CPE
- c) Electrode contrôle diffusionnel
- d) Modèle de Randles
- e) Modèle du film protecteur (Peinture)

II.3.4 Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex en verre pyrex et a une contenance de 200 ml. Elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation, si nécessaire, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule électrochimique est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (Figure – II.7) :

- Une électrode de travail (matériaux sujet de l'étude) ;
- Une électrode de référence* au calomel saturé (Figure – II.8) : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée ;
- Une contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec une faible vitesse de balayage.

Les mesures sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat-galvanostat, dénommé PGZ301, type Radiometer (Figure – II.7), associé au logiciel «voltmaster 4».

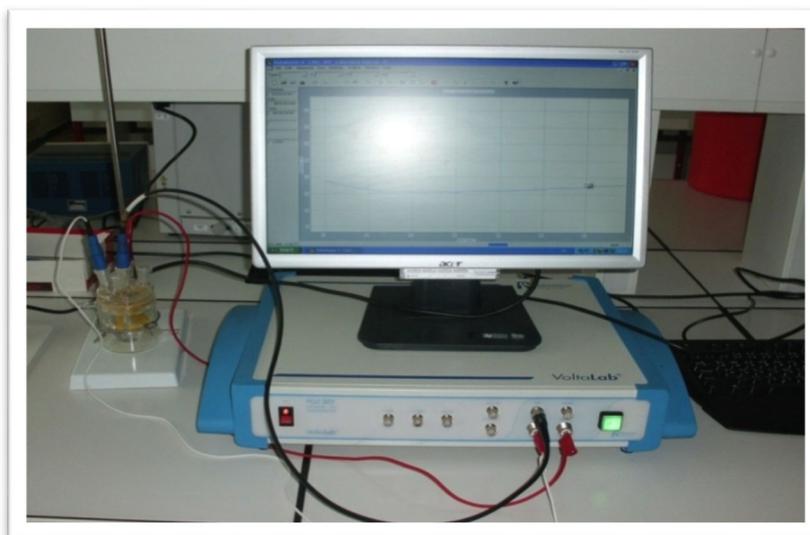


Figure – II.7 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

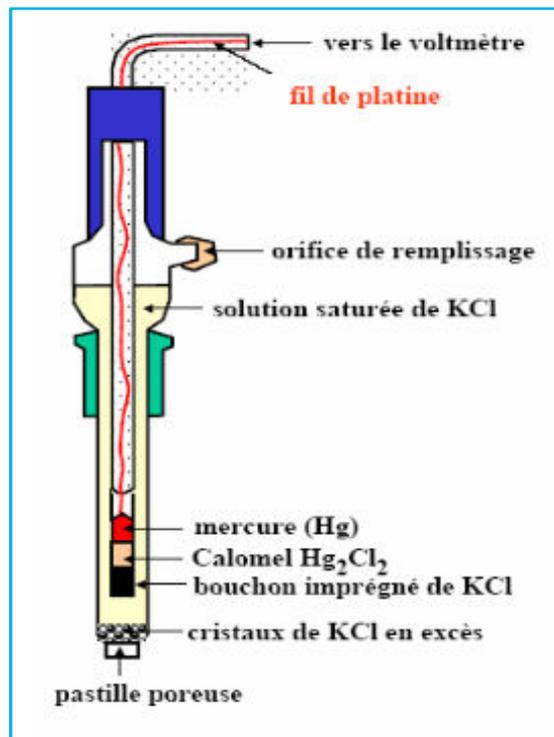


Figure – II.8 : Schéma d'une électrode de référence au calomel, saturée en KCl [21].

L'utilisation des méthodes électrochimiques donnent beaucoup d'informations qui permettent de tirer des conclusions. En revanche, comme la corrosion implique des réactions de surface, il peut être aussi très intéressant d'utiliser en complément les techniques d'analyse de surfaces qui pourront fournir des informations supplémentaires.

* L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de la cellule électrochimique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures électrochimiques. L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$, dont le potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est 241 mV.

II.4 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface nue, ou recouverte d'un produit d'inhibition.

Elle consiste à projeter une sonde électronique fine sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran et pouvait être enregistrée sur un film photographique. Le grandissement de l'image (reflet de la surface observée), est égal au rapport entre la longueur de balayage sur l'écran et la largeur de balayage sur l'échantillon. Pour faire varier le grandissement, on fait varier cette dernière, la focalisation du faisceau reste fixe. Le grandissement peut varier de quelques unités à 300 000 dans le cas les plus courants. La propriété la plus remarquable de ce type de microscope est sa profondeur de champ, ceci nous permet d'observer commodément des surfaces des échantillons sans préparation de polissage, à reliefs importantes comme les images topographiques de faciès de rupture ou des images représentent la répartition des phases à la surface du matériau [1].

Le microscope électronique à balayage (Figure – II.9) est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Figure – II.9 : Microscope électronique à balayage [1].



Références

- [1] D. David, and R. Caplin, *Les Méthodes de Caractérisation et d'Analyse des Surfaces, Traitements de Surface et Protection Contre la Corrosion*, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- [2] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith *et al.*, "Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering," I. Marcel Dekker, ed., New York. Basel, 2002.
- [3] G. Durand, "Potentiométrie," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. 4, no. P2115, 1983.
- [4] F. Bedioui, "Voltampérométrie. Théorie et mise en oeuvre expérimentale," *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. 3, no. P2126, pp. P2126-1, 1999.
- [5] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques : Mesures d'impédances," *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, no. P2210, 1998.
- [6] ASTM-International, "ASTM G31-72. Annual Book of ASTM Standards, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals," *West Conshohocken, USA*, vol. 03.-02, 2004.
- [7] A. Y. El-Etre, "Inhibition of C steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root," *Corros. Sci.*, vol. 108, pp. 278-282, 2008.
- [8] C. Gabrielli, "Traité analyse et caractérisation", *Techniques d'ingénieur, CNRS - Université pierre Marie Curie, Paris*, vol. PE2210, pp. 1-21, 2002.
- [9] J. Bénard, A. Michel, and J. Philibert, *Métallurgie générale* : Masson, 1984.
- [10] M. Stern, and A. L. Geary, "Electrochemical polarisation. 1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, pp. 56, 1957.
- [11] L. JAUBERT, "Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques," Univ. Lyon-France 2004.
- [12] P. Muthukrishnan, K. S. Kumar, B. J. Prabha *et al.*, "Anticorrosive Activity of *Kigelia pinnata* Leaves Extract on Mild Steel in Acidic Media," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 45A, pp. 4510-4524, 2014.
- [13] D. Landolt, "Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux," *Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne*, vol. 12, pp. 553, 1993.
- [14] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. B129-B136, 2006.
- [15] H. Shih, and T. Chinlo, "Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development, technical report UK," *Solastron analytical*, vol. 31, 1996.
- [16] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, and M. Saadawy, "The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 1038-1042, 2009.
- [17] S. Jan, "The Gouy-Chapman theory in combination with a modified langmuir isotherm as a theoretical model for ion-pair chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 356, pp. 231-245, 1986.
- [18] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet *et al.*, *Métallurgie : du Minerai au Matériau*, 2 ed. : Dunod, Paris, 2002.
- [19] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade *et al.*, "Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture," *Surface Technology*, vol. 4, no. 3, pp. 237-254, 1976.
- [20] E. Schaschle, "Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors," *Corrosion inhibitors, NACE Internationale, Houston, TX*, pp. 28-41, 1973.
- [21] J. C. Catonné, "Traitements de surface par voie humide : principes électrochimiques," *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, no. M1428, pp. M1428. 1-M1428. 16, 1995.



Caractérisation de l'action inhibitrice des extraits de la plante *Reutera lutea* sur la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans le milieu 1M HCl

Chapitre III

Sommaire du Chapitre III

III.1	Résumé	63
III.2	Matériaux, électrolyte et extraits de la plante <i>Reutera lutea</i>	63
III.2.1	Matériau	63
III.2.2	Electrolyte	64
III.2.3	Extraits de la plante <i>Reutera lutea</i>	64
III.3	Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier A 283 Gr-C en milieu HCl 1M par les extraits dichlorométhane et butanolique de la plante <i>Reutera lutea</i>	66
III.3.1	Etude gravimétrique	66
III.3.1.1	Influence de la concentration des extraits dichlorométhane et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion	66
III.3.1.2	Isotherme d'adsorption	69
III.3.1.2.1	Classification d'isotherme d'adsorption des deux extraits (EDRL, EBRL)	69
III.3.1.2.2	Modélisation des isothermes d'adsorption de l'EDRL et l'EBRL	70
III.3.1.2.3	Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des deux extraits	72
III.3.1.2.4	L'énergie d'activation apparente	74
III.3.2	Etudes électrochimiques	78
III.3.2.1	Le potentiel de corrosion	79
III.3.2.2	Essai potentiodynamique	80
III.3.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique et circuit électrique équivalent	82
III.3.2.4	Effet de la température	86
III.3.3	Caractérisation de la surface par microscopie électronique à balayage	88
III.3.4	Conclusion partielle	90
III.4	Etude comparative	90
III.4.1	Point de vue thermodynamique	91
III.4.2	Point de vue électrochimique	92
	Références	92

III.1 Résumé

L'efficacité inhibitrice des deux extraits : dichlorométhane et butanolique de la plante *Reutera lutea* (Apiaceae) obtenues par le procédé de macération et extraction, pour protéger l'acier A283 Gr-C contre la corrosion dans un milieu acide, a été étudiée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques.

Les résultats de l'étude montrent que l'extrait butanolique de la plante *Reutera lutea* agit comme inhibiteur plus au moins efficace (85 %) à 800 mg L⁻¹, par rapport l'extrait dichlorométhane qui atteint une efficacité d'une valeur maximale de l'ordre de 70 % à 700 mg L⁻¹ et les deux extraits sont des inhibiteurs de type mixte.

L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice a été étudié dans une plage de température allant de 293 à 323 K, montrant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion de 35 % en moyenne et une diminution d'efficacité des extraits dichlorométhane et butanolique de l'ordre de 5 % et 17 % respectivement.

La caractérisation thermodynamique (calcul des énergies relatives à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier au carbone et les énergies relatives à la dissolution du métal) montre que l'adsorption des molécules des deux extraits se fait selon l'isotherme de Freundlich dans le milieu corrosif étudié et qu'ils sont physisorbés sur la surface métallique.

La morphologie des surfaces en absence et en présence des extraits ont été examinées par la microscopie électronique à balayage (M.E.B) qui révèle des surfaces moins endommagées en présence des extraits par rapport à la surface métallique sans l'ajout de l'extrait.

III.2 Matériaux, électrolyte et extraits de la plante *Reutera lutea*

III.2.1 Matériau

Le matériau utilisé pour cette étude est un acier au carbone de type ASTM A283 Gr-C dont la composition est détaillée dans le tableau–III.1, cet acier est employé dans des nombreux secteurs industriels tels que l'industrie pétrolière et pétrochimique pour la construction de réservoirs de stockage de grand volume [1]. Il est de bon marché et implique peu d'investissement, mais il présente de faible résistance à la corrosion.

Tableau–III.1 : Composition chimique de l'acier A283 Gr-C

Elément	C	Mn	Si	P	S	Fe
%	0.23	0.85	0.4	0.024	0.030	Le reste

Les échantillons de l'essai gravimétrique sont coupés d'une tôle de l'acier sujet d'étude à l'aide d'une tronçonneuse à froid sous une forme rectangulaire et subissent avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique aux papiers abrasifs en carbure de silicium de finesse en grains décroissante (320, 500, 800, 1000, 1500 et 2000) sous jet d'eau suivi d'un rinçage à l'eau distillée et dégraissés à l'acétone puis séchés à l'air.

L'échantillon des essais électrochimiques (électrode de travail) coupé sous une forme carrée de dimension 1.0 cm × 1.0 cm, par la suite raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable dans un moule en plastique puis exposé à l'air ambiant pendant 02 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, le même prétraitement cité ci-dessus.

L'essai gravimétrique ont été conduits suivant les normes ASTM G1-03 et G31-72 (R04) [2, 3] et les essais électrochimiques selon la norme ASTM G5-94 (R99) [4].

III.2.2 Electrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire qui est obtenu par dilution de l'acide commercialisé concentré à 37 % avec l'eau distillée.

Les essais ont été effectués dans un milieu aéré normal, sans agitation dans une solution acide de 1M HCl sans et avec l'ajout de différentes concentrations des deux extraits : Dichlorométhane et butanolique de la plante *Reutera lutea*. La gamme de concentration utilisée pour l'extrait dichlorométhane varie de 100 mg L⁻¹ à 700 mg L⁻¹ et de 100 mg L⁻¹ à 800 mg L⁻¹ pour l'extrait butanolique.

III.2.3 Extraits de la plante *Reutera lutea*

En raison de la faible solubilité des deux extraits de *Reutera lutea* (dichlorométhane et butanolique) dans l'acide chlorhydrique, l'inhibiteur est préalablement dissous dans un minimum de méthanol avant l'addition de HCl 1M.

✓ Composition chimique de la plante

Dans le but d'avoir une idée sur les constituants de l'inhibiteur sujet de notre étude, une analyse qualitative sur les deux extraits ont été effectuées. Le tableau–III.2, présente les résultats des tests de présence des différentes familles de principes actifs contenus dans l'extrait de la plante *Reutera lutea*.

Tableau–III.2 : Les résultats des tests de présences de l'extrait dichlorométhane et butanolique de la plante *Reutera lutea*

Extrait	Principes actifs	Résultat
Butanolique	Flavonoïdes	Positif
	Coumarines	Positif
Dichlorométhane	Flavonoïdes	Positif
	Coumarines	Positif

Ce résultat est confirmée par l'étude de Makhloufi et *al.*, [5] où ils ont pu identifier des flavonoïdes et des coumarines dans les parties aérienne de la plante *Reutera lutea* (Figure-III.1).

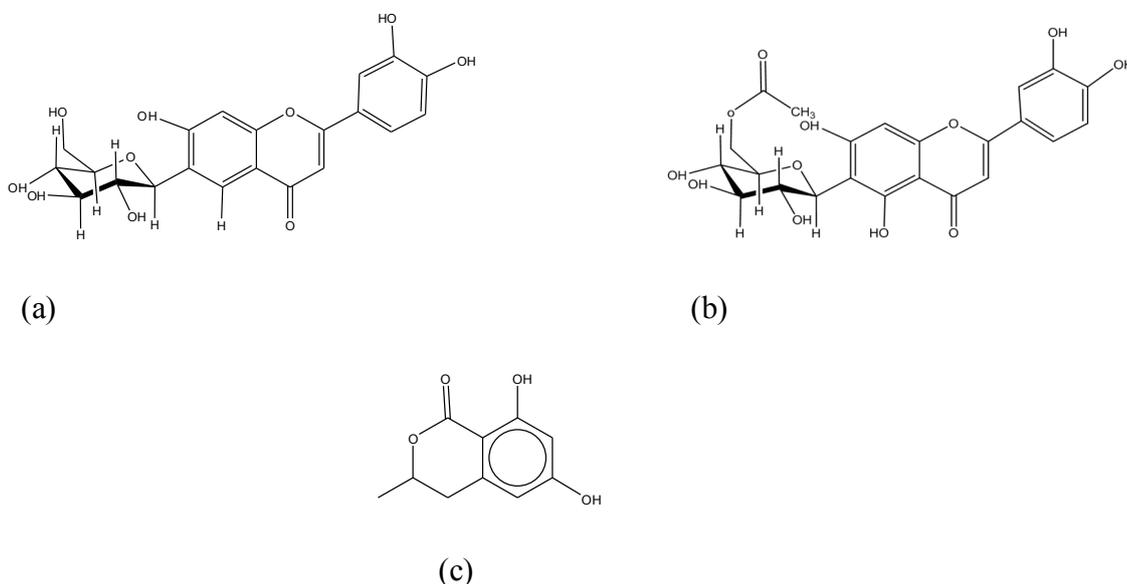


Figure-III.1 : Structures chimiques des trois composés isolés de la plante *Retura lutea* :

(a) Isoorientine, (b) Isoorientine 6''-O-acétate, (c) 3,4-dihydro-6,8-dihydroxy-3-méthyl-isocoumarine

III.3 Etude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier A 283 Gr-C en milieu HCl 1M par les extraits dichlorométhane et butanolique de la plante *Reutera lutea*

III.3.1 Etude gravimétrique

III.3.1.1 Influence de la concentration des extraits dichlorométhane et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion

L'évaluation de la vitesse de corrosion à partir des mesures de perte en masse est une approche pour la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier A283 Gr-C en milieu acide chlorhydrique (1M HCl), elle est déterminée après 7 h d'immersion, sans agitation de la solution, à une gamme de température allant de 293 à 323 K et à l'air atmosphérique.

Le tableau–III.3 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en l'absence et en présence de l'extrait dichlorométhane de la plante *Retura lutea* (EDRL) et en présence de l'extrait butanolique de la même plante (EBRL), testés séparément comme inhibiteurs de corrosion à différentes concentrations.

Tableau–III.3 : Influence de la concentration de l'EDRL et l'EBRL sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 – 5323) K

C. (mg L ⁻¹)	Température											
	293 K			303 K			313 K			323 K		
	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI (%)
0	0,1270	-	-	0,1572	-	-	0,2435	-	-	0,4870	-	-
100	0,1117	0,12	12	0,1415	0,10	10	0,2265	0,07	7	0,4626	0,05	5
200	0,1054	0,17	17	0,1352	0,14	14	0,2167	0,11	11	0,4431	0,09	9
EDRL 300	0,0825	0,35	35	0,1085	0,31	31	0,1778	0,27	27	0,3165	0,26	26
400	0,0648	0,49	49	0,0896	0,43	43	0,1485	0,39	39	0,3117	0,36	36
500	0,0533	0,58	58	0,0770	0,51	51	0,1315	0,46	46	0,2873	0,41	41
600	0,0457	0,64	64	0,0644	0,59	59	0,1120	0,54	54	0,2483	0,49	49
700	0,0381	0,70	70	0,0566	0,64	64	0,0998	0,59	59	0,2143	0,56	56

Température													
293 K				303 K			313 K			323 K			
<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	<i>V_{corr}</i> (mg cm ⁻² h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	<i>V_{corr}</i> (mg cm ⁻² h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	<i>V_{corr}</i> (mg cm ⁻² h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	<i>V_{corr}</i> (mg cm ⁻² h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	
	0	0,1270	-	-	0,1572	-	-	0,2435	-	-	0,4870	-	-
	100	0,0825	0,35	35	0,1094	0,24	24	0,2046	0,16	16	0,4285	0,12	12
	200	0,0686	0,46	46	0,0943	0,40	40	0,1924	0,21	21	0,4193	0,15	15
	300	0,0622	0,51	51	0,0786	0,50	50	0,1778	0,27	27	0,3944	0,19	19
EBRL	400	0,0533	0,58	58	0,0676	0,57	57	0,1485	0,39	39	0,3847	0,21	21
	500	0,0330	0,74	74	0,0487	0,69	69	0,1412	0,42	42	0,3652	0,25	25
	600	0,0267	0,79	79	0,0440	0,72	72	0,1242	0,49	49	0,3555	0,27	27
	700	0,0216	0,83	83	0,0361	0,77	77	0,1167	0,52	52	0,3457	0,29	29
	800	0,0190	0,85	85	0,0297	0,81	81	0,0998	0,59	59	0,3409	0,30	30

On constate que la vitesse de corrosion diminue en augmentant la concentration pour les deux extraits et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité augmentent.

Pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de chaque extrait, les mêmes expériences ont été effectuées à une gamme de température de 313 à 323 K.

Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice présentées dans le Tableau-III.3 sont la moyenne de trois essais de perte en masse effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration d'extrait.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de chaque extrait est illustrée par la figure-III.2 et l'effet de la température et la concentration sur l'efficacité inhibitrice par la figure-III.3. L'observation de ces figures montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en extrait et diminue avec l'augmentation de la température, elle atteint une valeur maximale de l'ordre de :

- 70 % en présence de 700 mg L⁻¹ de l'EDRL. Il en résulte que la concentration critique de cet extrait est de 700 mg L⁻¹.
- 85 % en présence de 800 mg L⁻¹ de l'EBRL. Il en résulte que la concentration critique de cet extrait est de 800 mg L⁻¹.

Cela indique que les composés phytochimiques de ces extraits sont adsorbés sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs contre la corrosion [6, 7] et qu'ils (EDRL et l'EBRL) possèdent de bonnes propriétés inhibitrices.

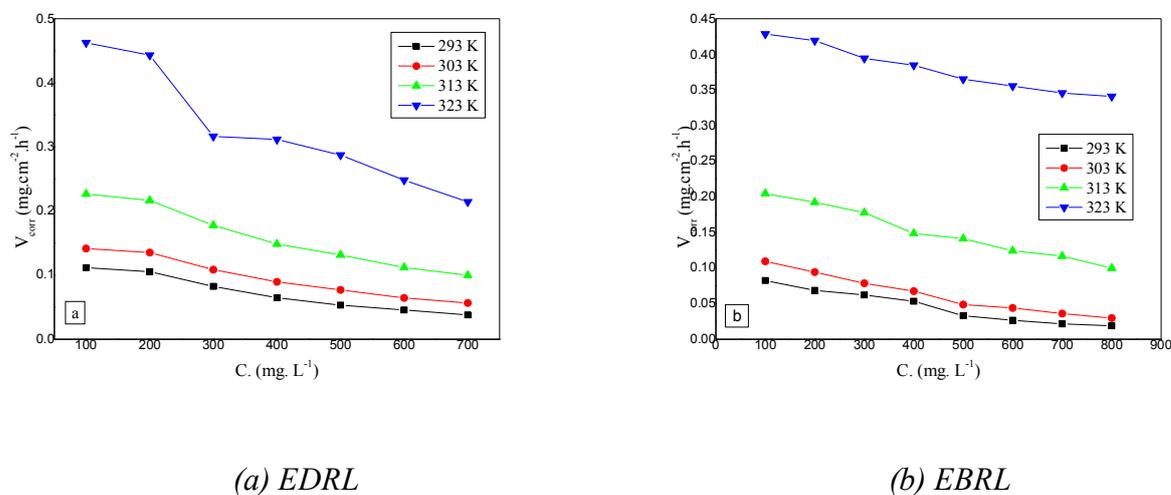


Figure-III.2 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1M HCl à différentes températures

Dans la gamme de température étudiée, ce facteur est susceptible de modifier le comportement de l'acier A283 Gr-C dans le milieu acide. Elle modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [8]. En effet l'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution du taux de recouvrement de la surface métallique. Cela est dû à l'accélération du processus de dissolution de l'acier et une désorption partielle des extraits de la surface de l'acier en augmentant la température [9-11]. Une diminution du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température pour : 700 mg L⁻¹ de l'EDRL de 70 % (293 K) à : 64 % (303 K), 59 % (313 K) et à 56 % (323 K) et pour 800 mg L⁻¹ de l'EBRL de 85 % (293 K) à : 81 % (303 K), 59 % (313 K) et à 30 % (323 K) est dû à une interaction faible, entre les composés phytochimiques des extraits et la surface de l'acier, et que ce phénomène est réversible [12, 13].

Les résultats de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice montre aussi le comportement positif des extraits de la plante *Retura lutea* sur la protection contre la corrosion dans la gamme de température étudiée.

Des résultats similaires ont été observés par Muthukrishnan et *al.*, dans leurs étude sur l'adsorption et inhibition de la corrosion par les extraits de la plante [14].

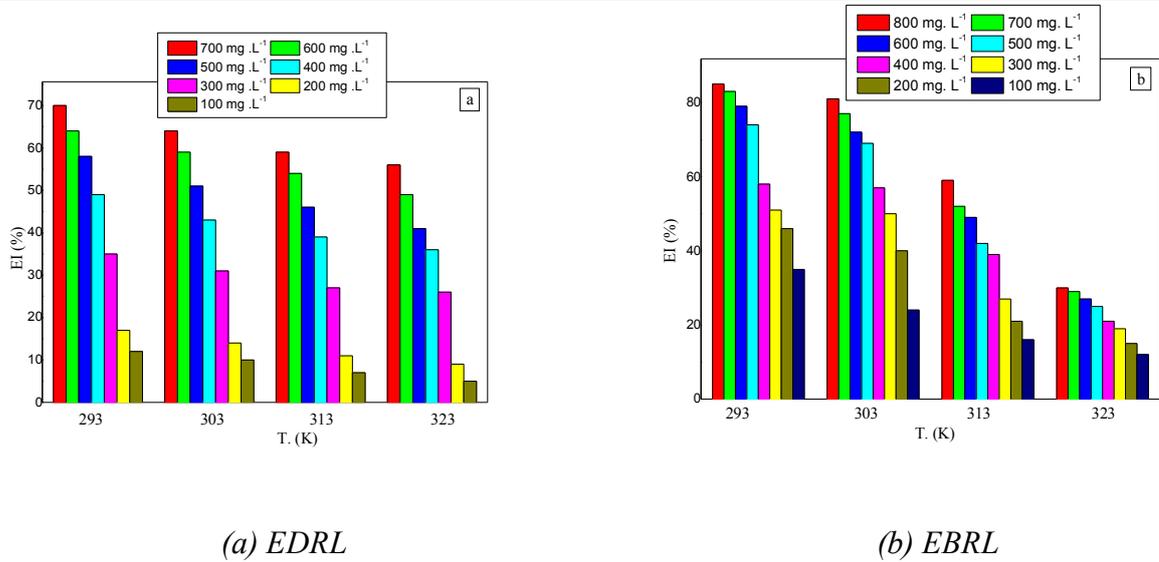


Figure-III.3 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1 M HCl à différentes températures

III.3.1.2 Isotherme d'adsorption :

III.3.1.2.1 Classification d'isotherme d'adsorption des deux extraits (EDRL, EBRL) :

En faisant varier la concentration des deux extraits (EDRL, EBRL) et à température stationnaire, on peut tracer pour chaque température les courbes du taux de recouvrement en fonction de la concentration ; on obtient une série de courbes dont chacune constitue une isotherme d'adsorption. La figure-III.4 montre une isotherme de type II [15] où son point d'inflexion indique que les molécules adsorbées des extraits favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (polycouche pouvant se produire). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [16, 17].

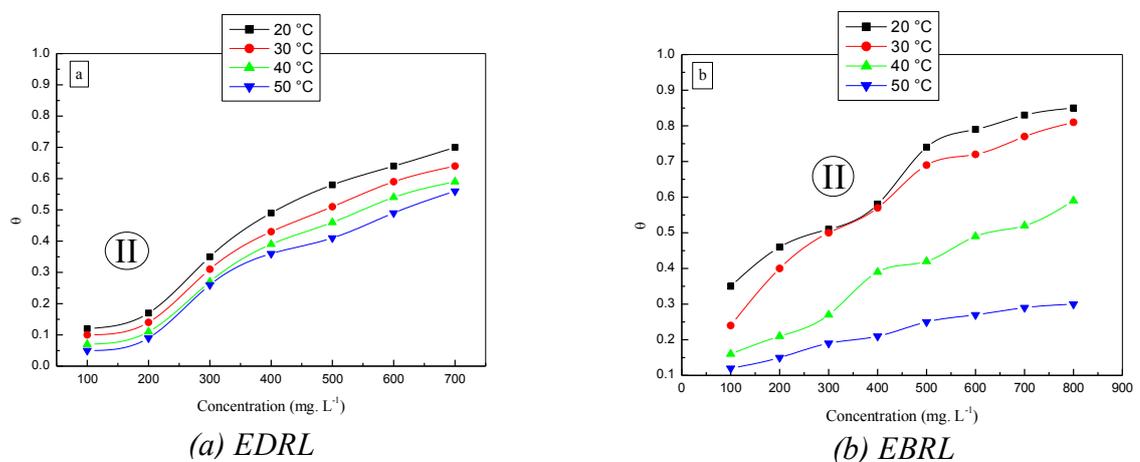


Figure-III.4 : Isotherme d'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures

V.3.1.2.2 Modélisation des isothermes d'adsorption de l'EDRL et l'EBRL :

La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption de ces deux extraits à la surface de l'acier A283 Gr-C sont indispensables pour élucider le mode d'action de ces extraits. En effet, différents auteurs utilisent les modèles d'isothermes de **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich** pour connaître le mode d'adsorption des inhibiteurs à base des extraits de plantes [18, 19].

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

$$\checkmark \text{ Langmuir : } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad (\text{III.1})$$

$$\checkmark \text{ Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C \quad (\text{III.2})$$

$$\checkmark \text{ Freundlich : } \log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (\text{III.3})$$

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

$$\theta = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (\text{III.4})$$

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

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

C : Concentration de l'extrait dans la solution en mg L⁻¹

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

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

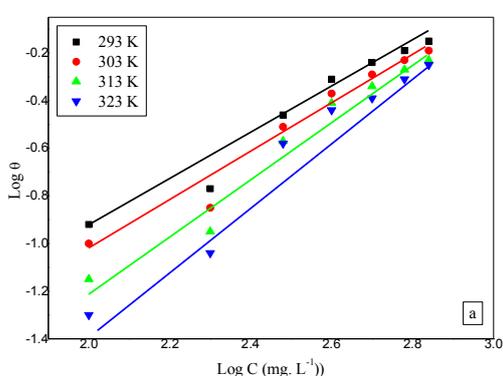
Après le tracé des différentes isothermes : **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich** à différentes températures, le coefficient de régression le plus adapté pour notre cas et pour les deux extraits et celle du modèle d'isotherme de Freundlich présenté dans le tableau–III.4.

Tableau–III.4 : Coefficient de régression de l'isotherme de Freundlich

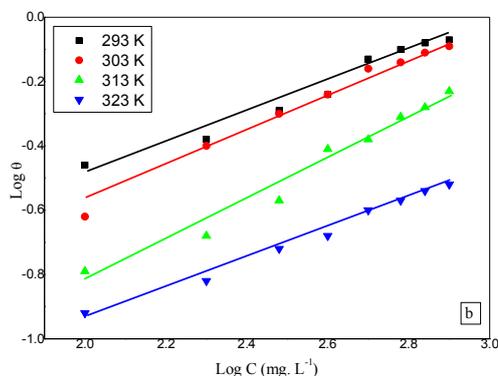
Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de régression (R^2)			
		293 K	303 K	313 K	323 K
EDRL	Freundlich	0.9833	0.9797	0.9842	0.9807
EBRL		0.9827	0.9948	0.9865	0.9947

Nous avons optés donc pour l'isotherme de Freundlich où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire, ce qui indique que l'EDRL et l'EBRL s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Freundlich. Ce résultat est en accord avec les travaux de plusieurs chercheurs [20-22].

La figure-III.5 représente le tracé de l'isotherme de Freundlich à différentes températures, c.-à-d., la variation du taux de recouvrement ($\text{Log } \theta$) en fonction de la concentration de chaque extrait (C), après sept (07) heures d'immersion des échantillons en acier A283 Gr-C dans la solution.



(a) EDRL



(b) EBRL

Figure-III.5 : Isotherme d'adsorption de Freundlich des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures

A partir des tracés des isothermes de Freundlich, nous pouvons déduire facilement la constante d'adsorption présentée dans le tableau-III.5.

Tableau-III.5 : Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures

Paramètres de la corrélation linéaire				
T (K)	EDRL		EBRL	
	R^2	K_{ads} (L mg ⁻¹)	R^2	K_{ads} (L mg ⁻¹)
293	0,9833	0,0011	0,9827	0,0357
303	0,9797	0,0007	0,9948	0,0169
313	0,9842	0,0002	0,9865	0,0072
323	0,9807	0,0001	0,9947	0,0135

III.3.1.2.3 Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des deux extraits :

L'énergie standard d'adsorption et la constante d'adsorption (K_{ads} et ΔG°_{ads}), grandeurs thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier sont reliés par la relation suivante [23, 24] :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads}) \quad (III.5)$$

ΔG°_{ads} : Energie standard d'adsorption

R : Constante des gaz parfaits= $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T : Température en Kelvin.

$C_{solvant}$: Concentration de l'eau dans la solution en $\text{mg L}^{-1} = 10^6$.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculée en utilisant l'équation de **Van't Hoff** [25, 26] :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \quad (III.6)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + A \quad (III.7)$$

A : constante d'intégration.

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$ (Figure-III.6).

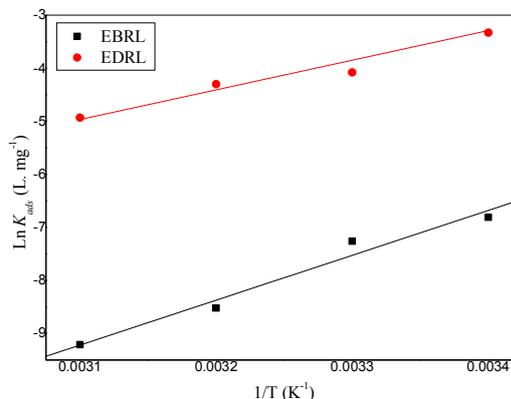


Figure-III.6 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour les deux extraits (EDRL et EBRL)

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

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (III.8)$$

$$\text{Alors : } \Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T}$$

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG_{ads}°), l'enthalpie (ΔH_{ads}°) et des entropies (ΔS_{ads}°) sont regroupées dans le tableau-III.6.

Tableau-III.6 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution de 1M HCl

Paramètres thermodynamiques						
T	EDRL			EBRL		
	ΔG_{ads}°	ΔH_{ads}°	ΔS_{ads}°	ΔG_{ads}°	ΔH_{ads}°	ΔS_{ads}°
(K)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	- 17,08	- 70,34	- 181,77	- 25,53	- 41,74	- 55, 31
303	- 16,57	- 70,34	- 177,46	- 24,52	- 41,74	- 56, 83
313	- 13,80	- 70,34	- 180,63	- 23,12	- 41,74	- 50, 15
323	- 12,62	- 70,34	- 178,70	- 25,54	- 41,74	- 59, 49

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

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption des deux extraits comme inhibiteurs sur la surface métallique [21, 22]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de $- 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de $- 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [27], alors les valeurs de ΔG_{ads}° calculées, dans notre étude, varient entre $- 25.5$ et $12.6 \text{ -kJ mol}^{-1}$. Ce qui suggère que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier est de type physique aux différentes températures [20, 28].

Un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption, contrairement à un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) qui peut être attribué à la chimisorption [24, 27, 29, 30].

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que les valeurs de l'enthalpie (ΔH_{ads}°) calculées à partir de l'équation de **Van't Hoff** varient de l'ordre de -41.74 à -70.34 kJ mol^{-1} , ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ces deux extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C [21, 23]. Ce qui confirme le résultat précédent (les molécules organiques de ces extraits sont physisorbées sur la surface de cet acier, cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température et par conséquent l'augmentation de l'énergie standard d'adsorption ($\Delta G_{a\bar{a}}^{\circ}$) [23].

Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ceci peut être expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de ces extraits est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution de désordre, c'est à dire une diminution de l'entropie lors de la transformation des réactifs en complexe activé, et lorsque la température augmente le désordre de ces molécules augmente [23].

III.3.1.2.4 L'énergie d'activation apparente :

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [27, 31, 32] utilisent l'équation d'**Arrhenius** pour rendre compte de l'effet de la température (**T**) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion (**ln V_{corr}**) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (**1/T**) :

$$\ln V_{corr} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{(III.9)}$$

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

La figure-III.7 représente les tracés en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier A283 Gr-C dans 1M HCl en l'absence des extraits et en présence de 700 mg L^{-1} de l'EDRL et de 800 mg L^{-1} de l'EBRL.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations des extraits et à différentes températures sont regroupées dans le tableau–III.7 ci-dessous.

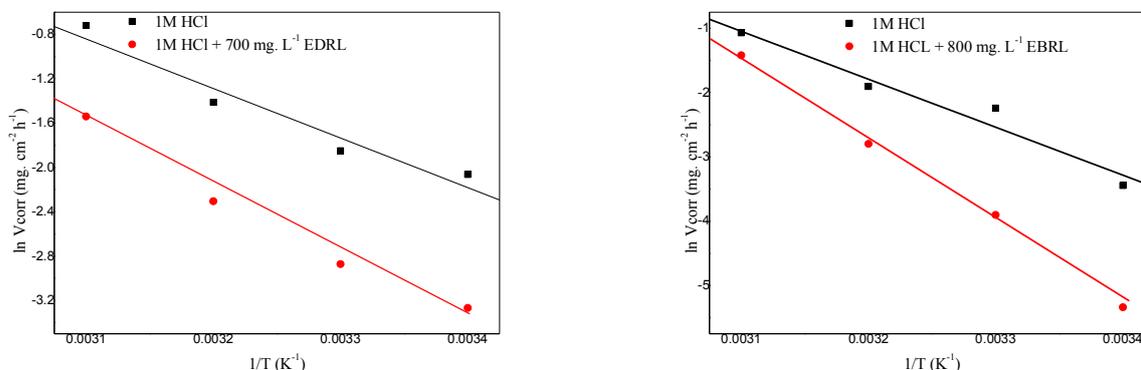


Figure-III.7 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de la concentration maximale des extraits (EDRL et EBRL)

D'après les résultats listés dans le tableau–III.7, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et par conséquent une diminution de l'efficacité. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [32-34].

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^{inh}) ou en absence des extraits (E_a°) permet de prévoir la dépendance de l'efficacité inhibitrice de ces extraits avec la température.

O. Radovici et *al.* et P. Bommersbach [35, 36] proposent un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation, il distinguent :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a^\circ$, qui s'adsorbent sur le substrat (l'acier) 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.
2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a^\circ$. 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 des liaisons fortes (chimisorption).

Putilova et *al.*, considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [37].

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a^\circ$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Nous constatons aussi que les valeurs de E_a obtenues par l'EBRL sont supérieures à celles obtenues par l'EDRL confirmant la meilleure efficacité inhibitrice de l'EBRL[38].

Le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [32]. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier A283 Gr-C dans 1M HCl en présence des extraits ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la température comme un paramètre accélérateur de la corrosion, qui peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans le milieu corrosif [24, 39].

L'alternative formulation d'Arrhenius permet de calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation (Tableau–III.7) du processus de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide. Elles sont données par l'équation suivante [24, 40, 41] :

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

N_A : Nombre d'Avogadro = $6,02310^{23}$ atomes mol⁻¹

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

Tableau–III.7 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDRL et l'EBRL à différentes températures

Paramètres d'activation E_a° , ΔH_a° et ΔS_a° à (293 – 323) K						
C. (mg L ⁻¹)	EDRL			EBRL		
	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	E_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	37,16	34,46	- 145,74	37,16	34,46	- 145,74
100	39,35	36,65	- 137,89	46,29	43,60	- 118,33
200	39,74	37,04	- 137,05	51,08	48,38	- 103,65
300	37,64	34,94	- 146,25	52,85	50,15	- 98,75
400	43,38	40,67	- 128,70	55,84	53,14	- 90,11
500	46,47	43,76	- 119,79	68,81	66,11	- 49,86
600	46,81	43,15	- 123,15	73,20	70,50	- 36,56
700	47,79	46,05	- 114,76	78,92	76,21	- 19,02
800	-	-	-	81,82	79,39	- 9,72

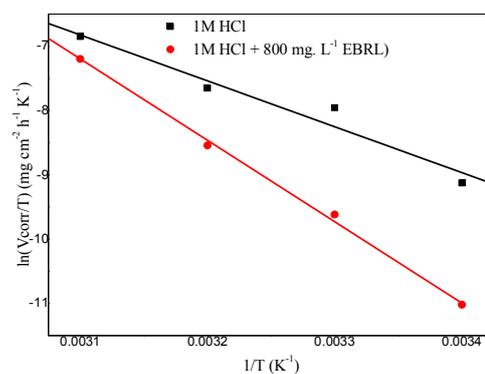
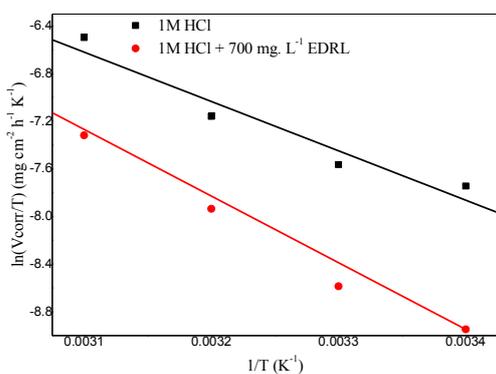


Figure-III.8 : Tracé d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits (EDRL et EBRL)

Les tracés d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de la température en absence et présence des extraits (EDRL et EBRL) donnent des lignes droites de pente $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et d'ordonnée à l'origine de $(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R})$ pour lesquelles les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° peuvent être calculées (Figure-III.8). Le signe positif de ΔH_a° donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone A283 Gr-C [11, 42, 43].

ΔS_a° est négative et augmente en présence des extraits, ceci peut être expliqué par une augmentation du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [24, 27, 33].

III.3.2 Etude électrochimique

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications sur la sévérité de dégradation qui peut être évaluée par une mesure du potentiel de corrosion et la densité du courant de corrosion qui peuvent être évalués par des essais potentiodynamique (courbes de polarisations) et sur la résistance à la corrosion et le mécanisme réactionnel mis en jeu qui peuvent être évalués par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans cette partie, nous utilisons les techniques électrochimiques stationnaires (suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisations), qui nous permettent d'accéder à des paramètres cinétiques décrivant l'état du système (métal/solution) et utilisons une technique complémentaire, décrivant les mécanismes mis en jeu lors de la réaction d'oxydo-réduction.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier A283 Gr-C comme électrode de travail, le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel Hg / Hg₂ Cl₂ / KCl saturé (ECS) comme électrode de référence.

III.3.2.1 Le potentiel de corrosion

On utilise la méthode du potentiel-temps pour mesurer le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode de travail pendant une durée de 30 mn sans agitation de la solution :

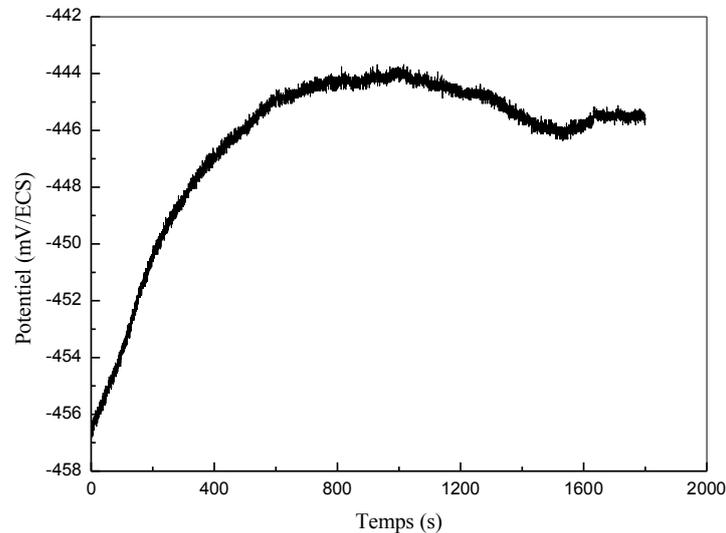


Figure-III.9 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M de HCl

L'évolution du potentiel libre de corrosion (potentiel d'abandon) au cours de l'essai de corrosion, (Figure-III.9) après 30 mn d'immersion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation [44]. D'après la courbe, il apparait clairement que le potentiel de corrosion débute à -457 mV/ECS et augmente jusqu'à -444 mV/ECS puis diminue légèrement jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent autour de -447 mV/ECS. Selon les travaux de Xianghong. Li [23], le potentiel de corrosion devient plus cathodique suite à une formation d'une couche protectrice à la surface.

III.3.2.2 Essai potentiodynamique

La figure-III.10 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence des extraits (EDRL et EBRL) dans la solution 1M HCl à la température 293 K :

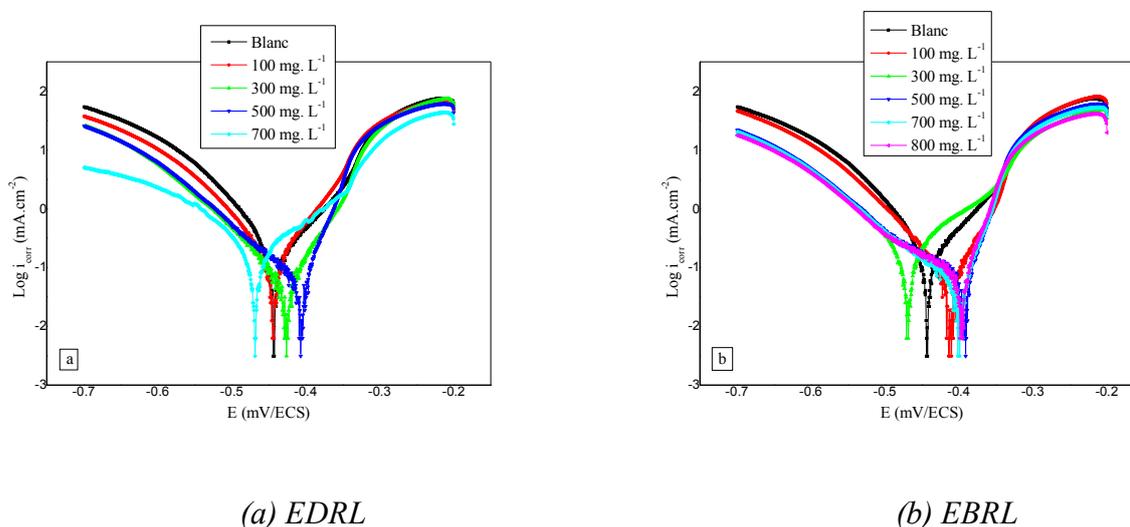


Figure-III.10 : Courbes de polarisation de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits

L'analyse de ces courbes montre que

- L'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition des extraits réduit la dissolution anodique du l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ [7].
- Le potentiel de corrosion varie en fonction de la concentration des extraits, modifiant à la fois la branche anodique et cathodique, ce qui confirme le caractère mixte de de ces extrait comme inhibiteurs de corrosion [45-47].

Les paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau-III.8.

Tableau–III.8 : Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDRL et EBRL) à 293 K

EDRL						
<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	<i>EI</i> (%)
Blanc	441,7	1,9129	123,5	167,2	-	-
100	442,7	1,6695	116,6	184,9	0,13	13
300	426,3	1,6303	166,1	157,7	0,15	15
500	405,0	0,6963	63,3	185,4	0,64	64
700	467,3	0,5473	79,1	159,1	0,71	71
EBRL						
<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	<i>EI</i> (%)
Blanc	441,7	1,9129	123,5	167,2	-	-
100	410,9	1,3576	87,2	184,2	0,29	29
300	467,5	0,9408	133,6	174,4	0,51	51
500	392,1	0,5453	52,3	190,7	0,71	71
700	398,2	0,3090	49,4	162,0	0,84	84
800	395,5	0,2590	45,0	161,7	0,86	86

A partir des résultats cités dans le tableau précédent, on remarque que :

- Le taux de recouvrement croît avec la concentration des extraits (EDRL et EBRL), cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail (A283 Gr-C) se trouve réduite et un film est adsorbé à la surface de l'acier [48].
- L'examen des courbes de polarisation $i = f(E)$ de la figure-III.10 montre l'évolution de la densité du courant de corrosion en fonction du potentiel d'acier A283 Gr-C dans la solution 1M HCl à différentes concentrations. D'après les résultats présentés dans le tableau–III.8, on constate la diminution de la densité du courant et par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum de 71 % à 700 mg L⁻¹ de EDRL et de 86 % à 800 mg L⁻¹ de l'EBRL.
- La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de ces extraits [49].

- Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière pour les deux extraits (EDRL et EBRL), cela indique du mode d'action mixte de ces extraits sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [50]. Egalement, E_{corr} n'est pas modifié d'une valeur supérieure à 85 mV en ajoutant les extraits dans la solution, cela aussi peut donner une indication sur le caractère mixte de ces extraits [45-47].
- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonnes concordances avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

Les informations extraites de cette méthode sont insuffisantes pour avoir une idée sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Pour pallier à cet inconvénient, on faisant appel aux techniques spectroscopiques d'impédance électrochimique.

III.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique et circuit électrique équivalent :

III.3.2.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans le processus global de corrosion et / ou de protection [51, 52].

De nombreux travaux [53-55] ont prouvé que cette technique est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion (E_{corr}), nous accédons à la résistance de polarisation (R_p) et à la capacité de double couche (C_{dc}) et on calcule à partir de ces paramètres, le taux d'inhibition et l'efficacité inhibitrice de chaque extrait.

La figure-III.11 présente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist à différentes concentrations effectuées après 30 mn d'immersion à 293 K et dans la gamme de fréquence : 100 mHz à 100 KHz.

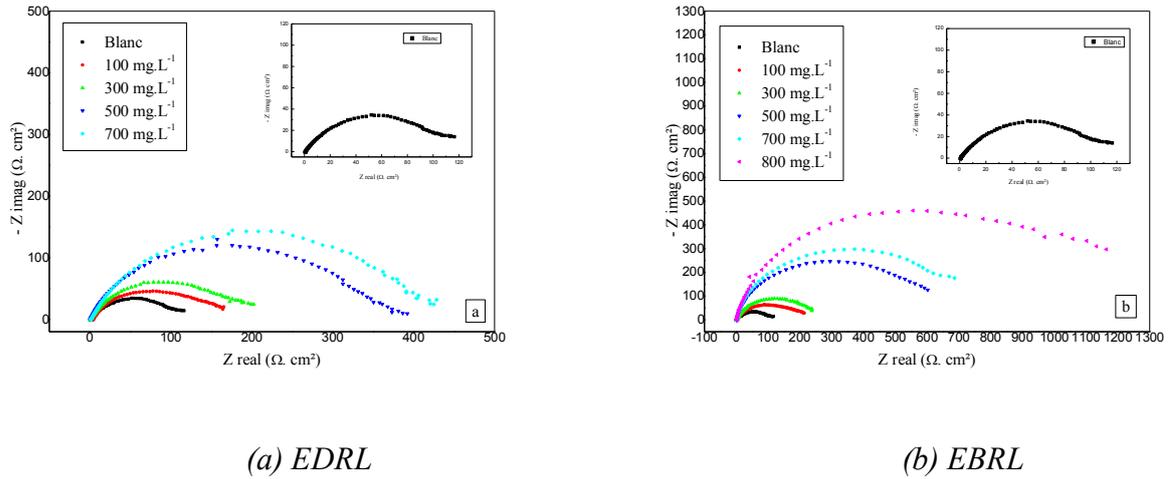


Figure-III.11 : Impédance électrochimique de l’acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (Représentation dans le plan de Nyquist)

Les spectres d’impédance obtenus ne sont pas des demi- cercles parfaits, preuve de la dispersion de la fréquence de l’impédance interfaciale, qui due à l’hétérogénéité de la surface métallique. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l’adsorption des extraits et de la formation des couches poreuses [23, 56-58].

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E. en l’absence et en présence des extraits sont présentées dans le tableau-III.9. On note que les valeurs de la capacité de double couche (C_{dc}) ont été calculées à partir des valeurs de Q et n déterminés graphiquement [59], en utilisant la formule de Brug [60] :

$$C_{dc} = R_p \frac{1-n}{n} Q^n \quad \text{(III.11)}$$

Q : Pseudo-capacité

n : Exposant, $0 < n \leq 1$, autrement dit coefficient d’aplatissement

Tableau–III.9 : Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDRL et EBRL) à 293 K

EDET						
C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	129,6	10,34	0,715	465	-	-
100	157,3	7,46	0,765	386	0,17	17
300	201,3	4,42	0,864	302	0,35	35
500	360,7	2,30	0,886	167	0,64	64
700	431,9	1,94	0,882	139	0,70	70

EBET						
C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	129,6	10,34	0,715	465	-	-
100	210,5	4,20	0,865	288	0,38	38
300	264,7	4,22	0,781	228	0,51	51
500	590,9	1,97	0,765	102	0,78	78
700	727,8	1,65	0,758	84	0,82	82
800	1115	1,10	0,755	56	0,88	88

Aux termes des résultats des essais d'impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations, les remarques suivantes peuvent être annoncées :

- L'addition des extraits (EDRL et EBRL) à la solution, comme inhibiteurs de corrosion conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dc} , qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de ces extraits. Ce résultat suggère la formation de film protecteur qui issue par l'addition de l'extrait [61-63]. En effet, plus ce dernier est adsorbé sur la surface de l'acier, plus l'épaisseur du dépôt augmente et par conséquent la diminution de la capacité de double couche, qui est inversement proportionnelle avec l'épaisseur du dépôt selon le modèle de Helmholtz [32, 64, 65] :

$$C_{dc} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{e} \quad (\text{III.12})$$

ε : Permittivité du milieu

ε_0 : Permittivité du vide

S : Surface de l'électrode de travail

e : Epaisseur du film protecteur

- La résistance de polarisation qui est inversement proportionnelle à la densité du courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits (Tableau-III.9) suivant l'équation de **Stern-Geary** suivante [66]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{i_{corr}} \quad \text{(III.13)}$$

- Ces résultats justifient la diminution de la densité de courant de corrosion observée sur les courbes de polarisation. Ces observations sont certifiées par la formation d'un film de protection à la surface de l'acier [20, 44].

III.3.2.3.2 Circuit électrique équivalent (CEE) :

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab. V10.02, Nous avons opté pour le circuit équivalent de la figure-III.12 où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale (figure-III.13), ce circuit contient la résistance de la solution (R_1), en série avec une résistance de transfert de charge (R_2), en parallèle avec une capacité. Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées non seulement sur les spectres observés, mais également par le biais des valeurs du facteur d'erreur χ^2 , incluses pour chaque ajustement entre $1,38 \cdot 10^{-3}$ et $2,05 \cdot 10^{-4}$.

Pour prendre en compte le comportement non-idéal de l'interface, la capacité est classiquement remplacée par un élément à phase constant (CPE) [60]. Le circuit simulé s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques.

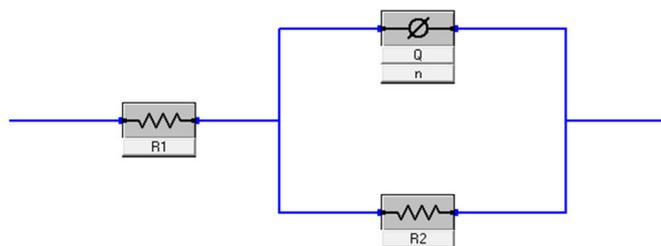
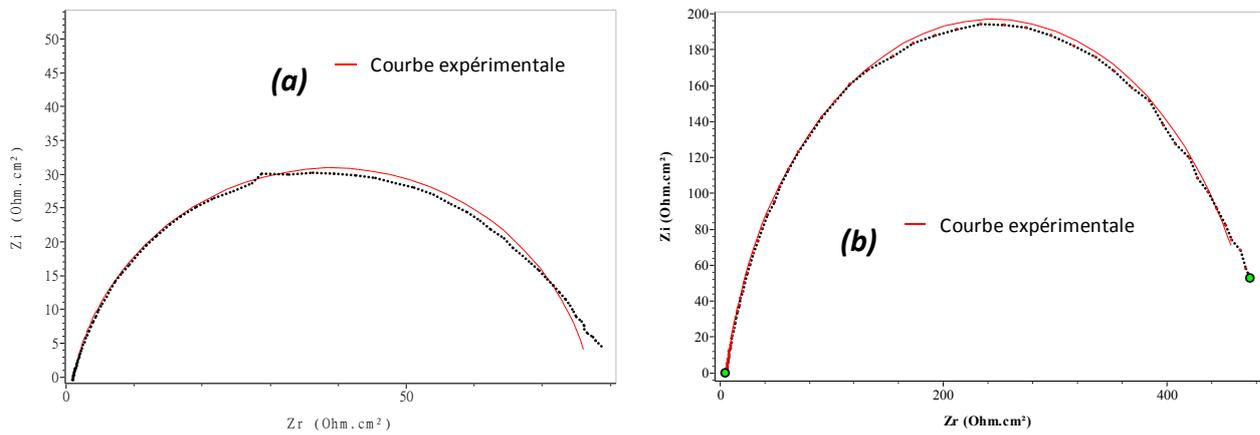


Figure-III.12 : CEE de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits



(a) sans l'ajout de l'extrait

(b) avec l'ajout l'extrait

Figure-III.13 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl

III.3.2.4 Effet de la température :

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené les mêmes essais électrochimiques de l'acier A283 Gr-C dans la solution 1M HCl en absence et en présence de l'EDRL et l'EBRL à la concentration 700 mg L⁻¹ et à 800 mg L⁻¹ respectivement et à différentes températures. Les paramètres électrochimiques tirés des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau-III.10 et celles tirés des diagrammes d'impédance électrochimique sont regroupés dans le tableau-III.11.

Tableau-III.10 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 700 et 800 mg L⁻¹ de EDRL et EBRL respectivement

EDRL							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	-E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	-β _c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
293	Blanc	441,7	1,9129	123,5	167,2	-	-
	700	426,3	0,5473	79,1	159,1	0,71	71
303	Blanc	481,9	2,1830	164,0	108,2	-	-
	700	498,0	0,6340	113,7	190,4	0,70	70
313	Blanc	504,1	2,5495	157,2	121,1	-	-
	700	471,3	1,1216	173,7	252,3	0,56	56
323	Blanc	458,0	2,6891	224,6	266,3	-	-
	700	411,2	1,3542	87,1	184,0	0,50	50

EBRL							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	- E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	- β_c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
293	Blanc	441,7	1,9129	123,5	167,2	-	-
	800	395,5	0,2590	45,0	161,7	0,86	86
303	Blanc	481,9	2,1830	164,0	108,2	-	-
	800	405,8	0,3799	56,7	164,1	0,82	82
313	Blanc	504,1	2,5495	157,2	121,1	-	-
	800	471,3	1,0935	173,7	252,3	0,57	57
323	Blanc	458,0	2,6891	224,6	266,3	-	-
	800	460,2	1,7012	137,7	170,7	0,38	38

Tableau-III.11 : Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 700 et 800 mg L⁻¹ de EDRL et EBRL respectivement

EDRL							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dl} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
293	Blanc	129,6	10,34	0,715	465	-	-
	700	431,9	1,94	0,882	139	0,70	70
303	Blanc	127,1	10,60	0,717	477	-	-
	700	431,3	2,32	0,827	143	0,70	70
313	Blanc	99,61	11,2	0,720	482	-	-
	700	229,0	5,12	0,710	212	0,56	56
323	Blanc	95,47	13,0	0,684	491	-	-
	700	188,0	6,01	0,620	243	0,49	49

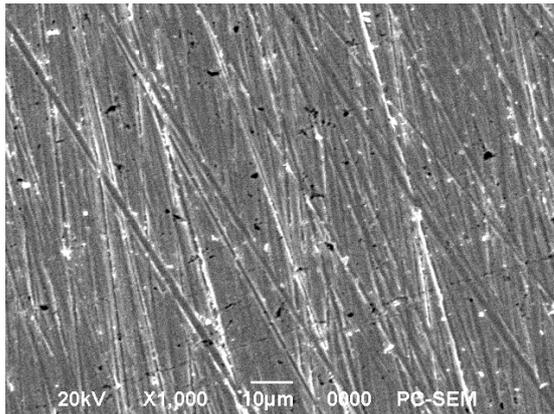
EBRL							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dl} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
293	Blanc	129,6	10,34	0,715	465	-	-
	800	1115	1,10	0,755	56	0,88	88
303	Blanc	127,1	10,60	0,717	477	-	-
	800	707,2	1,98	0,700	85	0,82	82
313	Blanc	99,61	11,2	0,720	482	-	-
	800	232,3	4,95	0,710	206	0,57	57
323	Blanc	95,47	13,0	0,684	491	-	-
	800	159,2	7,02	0,712	293	0,40	40

L'examen de ces résultats permet de faire les constatations suivantes :

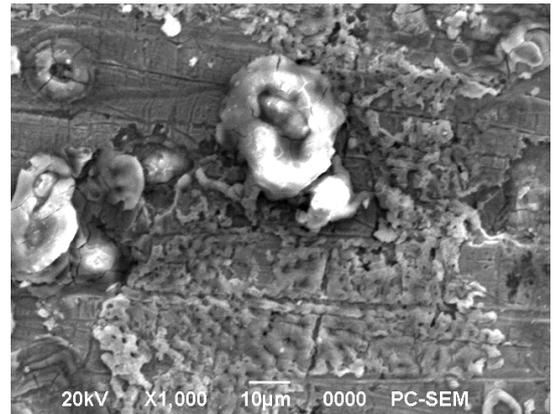
- En absence et en présence des extraits, le comportement électrochimique de l'acier A283 Gr-C dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croît lorsque la température passe de 293 à 323 K, contrairement à la résistance de polarisation qui diminue lorsque la température augmente, en conséquence l'efficacité inhibitrice diminue. Ce constat confirme la physisorption des molécules de chaque extrait [57, 61].
- A la température de 323 K et sans l'ajout des extraits on a enregistré une valeur maximale de la densité de courant de corrosion de l'ordre de 2,6891 mA cm⁻² et une résistance de polarisation minimale de l'ordre de 95,47 Ω cm² et par conséquent, l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre de 70 % à 293 K à une valeur de l'ordre de 50 % à 323 K pour l'EDRL et d'une valeur de l'ordre de 87 % à 293 K à une valeur de l'ordre de 40 % à 323 K pour l'EBRL. Ceci indique l'altération du processus d'adsorption correspondant par l'élévation de la température [32].
- Le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [67].

V.3.3 Caractérisation de surface par microscopie électronique à balayage

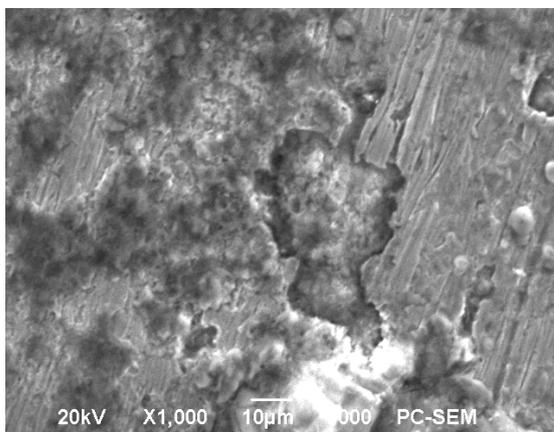
Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier A283 Gr-C, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (M.E.B) sur des images prises avant et après immersion dans la solution. Cette étude est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL modèle JSM 6390LV. Les observations sont faites sur la surface de l'acier avant immersion et après 7 h d'immersion à 293 K dans HCl 1M seul, avec 700 mg L⁻¹ de l'EDRL et avec et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL (Figure-III.14).



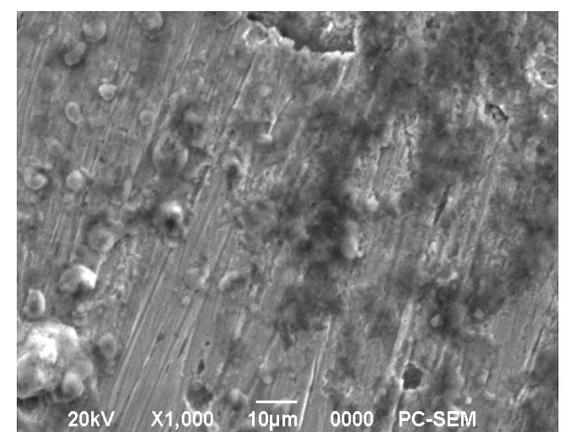
Avant immersion



Après immersion dans 1M HCL



Après immersion dans 1M HCL+700mg L⁻¹ EDRL



Après immersion dans 1M HCL+800mg L⁻¹ EBRL

Figure-IV.14 : Photomicrographies MEB de la surface de l'acier A283 Gr-C à 293 K

Les photomicrographies de la figure-V.14 montrent ce qui suit :

Après immersion, la surface d'acier est attaquée et donc l'acier a subi une corrosion en absence des extraits. Par contre, en présence de ces derniers, nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier A283 Gr-C immergé pendant 7 h en milieu HCl 1M à 293 K en présence de 700 mg L⁻¹ de l'EDRL et de 800 mg L⁻¹ de l'EBRL que la surface est recouverte d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier contre la corrosion. Il est clair aussi que la surface de l'acier en présence de 800 mg L⁻¹ de l'EBRL est moins dégradée par rapport la surface de l'acier en présence de 700 mg L⁻¹ de l'EDRL. Ce qui confirme que ces produits ne présentent pas le même pouvoir protecteur.

III.3.4 Conclusion partielle :

Les résultats obtenus par les différentes techniques mènent aux conclusions suivantes :

- Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent que les deux extraits s'adsorbent bien à la surface de l'acier A283 Gr-C et que cette adsorption est de type physique (physisorption).
- Les résultats électrochimiques montrent que :
 - ✓ Les paramètres cinétiques cathodique et anodique obtenus sont modifiés en ajoutant les extraits de la plante *Reutera lutea* à la solution.
 - ✓ Le comportement de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl est influencé par l'ajout des extraits, car la densité de courant de corrosion diminue en fonction de la concentration de ces extraits et la résistance de polarisation qui caractérise la résistance à la corrosion augmente.
- La température influe négativement sur le taux de recouvrement de l'acier A283 Gr-C, par la destruction du film protecteur.
- L'observation de la surface de l'acier par le M.E.B a montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable à 293 K, limitant ainsi la corrosion.
- Il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois techniques étudiées (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique).

V.4 Etude comparative

Après l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits dichlorométhane et butanolique de la plante *Reutera lutea*, testés séparément pour inhiber la corrosion de l'acier sujet de notre étude, nous avons bien remarqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de ces extraits et aboutie à des valeurs maximales pour des concentrations différentes de chaque extrait. Néanmoins, l'extrait butanolique a un pouvoir protecteur plus marqué que l'EDRL.

III.4.1 Point de vue thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques obtenus à la température 293 K (Tableau–III.12) orientent vers la physisorption des deux extraits sur la surface métallique, quoique, l'extrait butanolique présente l'avantage d'être meilleur que celui de l'extrait dichlorométhane, par son efficacité à faible concentration de l'ordre de 85 % à 800 mg L⁻¹ de l'EBRL. Les valeurs faibles des énergies d'adsorption des extraits montrent la bonne stabilité de l'EBRL par rapport à l'EDRL, ce qui suggère que EBRL s'adsorbe plus au moins fort que celui de l'EDRL par formation d'un film protecteur plus au moins adhérent et donc plus efficace [68, 69].

Les valeurs des énergies d'activation en présence des deux extraits (EDRL et EBRL) augmentent par rapport à la valeur de l'énergie d'activation sans l'ajout de ces extraits, ce qui suggère que le processus de dissolution de l'acier dans le milieu acide est ralenti et s'est produit une adsorption de type physique sur la surface de l'acier A283 Gr-C [70-72]. E_a (EBRL) est supérieur à E_a (EDRL) explique la non stabilité de l'EBRL aux températures élevées par rapport l'EDRL, ce constat est bien vérifié par la diminution remarquable de l'efficacité inhibitrice de l'EBRL en fonction de la température en comparaison avec l'effet de la température sur l'efficacité de l'EDRL. Le même constat semblable a été rapporté par plusieurs auteurs [18, 73-75].

Le tableau suivant présente les paramètres thermodynamiques relatifs aux extraits étudiés :

Tableau–III.12 : Paramètres thermodynamiques obtenus à la température 293 K et à la concentration de 700 mg L⁻¹ de EDRL et 800 mg L⁻¹ de EBRL

<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	<i>EI</i> (%)
700 mg L ⁻¹ EDRL	- 17,08	- 70,34	- 181,77	47,79	70
800 mg L ⁻¹ EBRL	- 25,53	- 41,74	- 55, 31	81,82	85

III.4.2 Point de vue électrochimique

Le Tableau–III.13 présente les paramètres cinétiques obtenus à la température de 293 K par les techniques électrochimiques (courbe de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique) et l'efficacité moyenne calculée à partir de 700 mg L⁻¹ de l'EDRL et de 800 mg L⁻¹ pour l'EDHL.

En présence de l'EBRL, les valeurs de la densité de courant de corrosion sont nettement inférieures à celles en présence de l'EDRL, cela signifie que pour la même surface métallique, la dissolution anodique de l'acier et le dégagement des cations H⁺ se trouvant ralenties plus en présence de l'EBRL [76].

La résistance de polarisation en présence de l'EBRL est supérieure aussi à celle en présence de l'EDRL. Ceci explique la bonne tenue à la corrosion de l'acier A283 Gr-C en présence de EBRL.

Tableau–III.13 : Paramètres cinétiques obtenus à la température 293 K et à la concentration de 700 mg L⁻¹ de EDRL et 800 mg L⁻¹ de EBRL

<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	R_p (Ωcm ²)	C_{dc} (μF cm ⁻²)	EI Moyenne (%)
700 mg L⁻¹ EDRL	467,3	0,5473	431,9	139	70,50
800 mg L⁻¹ EBRL	395,5	0,2590	727,8	84	86.33

Références

- [1] ASTM-International, “ASTM A283/283M, Standard Specification for low and Intermediate Tensile Strength Carbon Steel Plate”, *West Conshohocken USA*, 1998.
- [2] ASTM-International, “ASTM G1-03. Annual Book of ASTM Standards, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”, *West Conshohocken, USA*, vol. 03.-02, 2004.
- [3] ASTM-International, “ASTM G31-72 (R04) .Annual Book of ASTM Standards, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”, *West Conshohocken, USA*, vol. 03.-02, 2004.
- [4] ASTM-International, “ASTM G5-94 (R99). Annual Book of ASTM Standards, Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements”, *West Conshohocken, USA*, vol. 03.-02, 2002.
- [5] E. Makhloufi, S. Akkal, K. Medjroubi *et al.*, “Chemical constituents of the extract Algerian Maire *Reutera lutea* (Desf.), (Apiaceae)”, *Pharmacognosy Communications*, vol. 3, no. 2, 2013.

- [6] A. Y. El-Etre, "Inhibition of C steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of *zallouh root*", *Corros. Sci.*, vol. 108, pp. 278-282, 2008.
- [7] C. Gabrielli, "Traité analyse et caractérisation", *Techniques d'ingénieur, CNRS - Université pierre Marie Curie, Paris*, vol. PE2210, pp. 1-21, 2002.
- [8] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi *et al.*, "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions", *Corros. Sci.*, vol. 79, pp. 50-58, 2014.
- [9] M. P. Desimone, G. Gordillo, and S. N. Simison, "The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution", *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 4033-4043, 2011.
- [10] C. B. P. Kumar, and K. N. Mohana, "Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 1031-1042, 2014.
- [11] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh *et al.*, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii leaves*", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122 pp. 141-122, 2010.
- [12] C. Kamal, and M. G. Sethuraman, "*Spirulina platensis* – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel", *Arabian J. Chem.*, vol. 5, pp. 155-161, 2012.
- [13] A. Y. El-Etre, "Inhibition of aluminium corrosion using *Opuntia* extract," *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 2485-2495, 2003.
- [14] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, "Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lansea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion", *Arab. J. Chem.*, 2013.
- [15] J. U. Keller, and R. Staudt, "GAS ADSORPTION EQUILIBRIA, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms", Springer, ed., Springer Science + Business Media, Inc. Boston, 2005.
- [16] C. H. Giles, T. H. Mceman, S. N. Nakhwa *et al.*, "Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface area of solids," *Journal of Chemical Society*, pp. 3972-3993, 1960.
- [17] G. Limosin, J. P. Gaudet, L. Charlet *et al.*, "Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement," *Appl. Geochem.*, vol. 22, pp. 275-294, 2007.
- [18] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon *et al.*, "Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques", *Arab. J. Chem.*, Article in press, doi:10.1016/j.arabjc.2011.03.008.
- [19] S. Martinez, and I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption process in the low carbon steel/*mimosa tannin*/sulfuric acid system", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 199, pp. 83-89, 2002.
- [20] O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti *et al.*, " 2.5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl", *Portugaliae Electrochim. Acta.*, vol. 26, pp. 283-289, 2008.
- [21] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari *et al.*, "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, Glucose and Tannic acid)", *Corros. Sci.*, vol. 51, pp. 1935-1949, 2009.
- [22] I. Ahmad, R. Prasad, and M. AQuraishi, "Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatinderivatives on corrosion of mild steel in acidic media", *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 1472-1481, 2010.
- [23] X. Li, S. Deng, and H. Fu, "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract," *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.

- [24] A. K. Singh, S. Mohapatra, and B. Pani, "Corrosion inhibition effect of *Aloe Vera* gel : Gravimetric and electrochemical study", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 33 pp. 288-297, 2016.
- [25] L. Li, X. Zhang, J. Lei *et al.*, "Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel", *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 82-90, 2012.
- [26] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", *89th Edition*, 2009.
- [27] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante *et al.*, "Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckil* plant", *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 687-695, 2011.
- [28] C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle *et al.*, "Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors", *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 281-291, 2013.
- [29] A. K. Singh, and 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 no. 4, pp. 3222-3241, 2012.
- [30] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan *et al.*, "5-Amino- and 5-chloro-indole as mild steel corrosion inhibitors in 1 N sulphuric acid", *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 13, pp. 1971-1980, 1996.
- [31] A. Hamdy, and N. S. El-Gendy, "Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium", *Egypt. J. Pet.*, no. 22, pp. 17-25, 2013.
- [32] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani *et al.*, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 621-633, 2012.
- [33] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon *et al.*, "Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques", *Arabian J. Chem.*, 2011.
- [34] A. Singh, V. K. Singh, and M. A. Quraishi, "Aqueous extract of *Kalmegh* (*A. paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", *Int. J. Corros.*, Article in press, doi/10.1155/2010/275983.
- [35] O. Rodovici, "In : Proceedings of the 2nd European Symposium of corrosion Inhibitors", *Ann. Univ. Ferrara (Italie)*, vol. 178, 1965.
- [36] P. Bommersbach, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques", *Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2005.
- [37] L. N. Putilova, S. A. Balezin, and V. P. Barranik, "Metallic Corrosion Inhibitors", *New-York : Pergamon Press*, vol. 196, 1960.
- [38] M. Lebrini, "Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", *Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille* 2005.
- [39] S. Papavinasam, "Journal of science and engineering, corrosion, NACE International", *Houston, TX.*, vol. 62-1, 2006.
- [40] S. S. d. A. A. Pereira, M. M. Pêgas, T. L. Fernández *et al.*, "Inhibitory action of aqueous *garlic peel* extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution", *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 360-366, 2012.
- [41] M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait *et al.*, "Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N 80 steel in hydrochloric acid", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 122-138, 2016.
- [42] M. A. Deyab, and S. S. A. El-Rehim, "Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil", *J Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2013.

- [43] G. Hodaifa, J. M. Ochando-Pulido, S. B. D. Alami *et al.*, “Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones”, *Ind. Crop. Prod.*, vol. 49 pp. 526-534, 2013.
- [44] M. Benahmed, M. Lafhal, N. DJEDDI *et al.*, “Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae)”, *Advances in Environmental Biology*, vol. 6, pp. 4052-4056, 2012.
- [45] M. H. Hussin, and M. J. Kassim, “The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Encaria gambir* extract on mild”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 461–468, 2011.
- [46] J. C. d. Rocha, J. A. d. C. P. Gomes, and E. D’Elia, “Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts,” *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 2341-2348, 2010.
- [47] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P. Millet *et al.*, “Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor,” *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 389-395, 2013.
- [48] A. K. Vijh, and B. E. Conway, “Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction,” *Chem. Rev.*, vol. 67-6, pp. 623-664, 1967.
- [49] A. Yurt, S. Ulutas, and H. Dal, “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253-2, pp. 919-925, 2006.
- [50] K.P.V. Kumar, M. S. N. Pillai, and G. R. Thusnavis, “Seed Extract of *P sidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid medium,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27(12), pp. 1143-1149, 2011.
- [51] R. D. Armstrong, R. E. Firman, and H. R. Thirk, “The a.c. impedance of complex electrochemical reactions,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 244, 1973.
- [52] R. D. Armstrong, M. F. Bell, and A. A. Metcalfe, “The Anodic Dissolution of Molybdenum in Alkaline Solutions. Electrochemical Measurements,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 84, pp. 61, 1977.
- [53] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin *et al.*, “Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives,” *Ind. Engng. Chem. Res.*, vol. 39-10, pp. 3732, 2000.
- [54] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel *et al.*, “The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative,” *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 789-803, 1999.
- [55] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel *et al.*, “The inhibition action of 3,6-bis(2methoxyphenyl)-1, 2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media,” *Corros. Sci.*, vol. 42, pp. 703-719, 2000.
- [56] D. Shuduan, and X. Li, “Inhibition by *Ginkgo* leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 407-415, 2012.
- [57] E. A. Noor, “The impact of some factors on the inhibitory action of *Radish seeds* aqueous extract for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution,” *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 131, pp. 160-169, 2011.
- [58] W. J. LORENZ, and F. MANSFELD, “Dynamic system analysis in corrosion testing,” *Dechema monographs*, vol. 101, pp. 185-208, 1986.
- [59] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, pp. B129-B136, 2006.
- [60] G. J. Brug, A. L. G. v. d. Eeden, M. Sluyters-Rehbach *et al.*, “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 176, no. 1-2, pp. 275-295, 1984.

- [61] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu *et al.*, "Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies," *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 271-282, 2013.
- [62] R. Lopes-Sesenes, J. G. Gonzalez-Rodriguez, G. F. Dominguez-Patiño *et al.*, "Corrosion inhibition of carbon steel by extract of *Buddleia perfoliata*," *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 2(2), pp. 77-90, 2012.
- [63] A. Bouyanzer, B. Hammouti, and L. Majidi, "Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl," *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 2840-2843, 2006.
- [64] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong *et al.*, "In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl^- and source SO_4^{2-} ," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 18, pp. 1981-1989, 2011.
- [65] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, and B. Normand, "EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution," *Electrochem. Commun.*, vol. 26, pp. 10-12, 2013.
- [66] M. Stern, and A. L. Geary, "Electrochemical polarisation.1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, pp. 56, 1957.
- [67] M. H. Gonzalez, "Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO_2 ," Université de Toulouse, 2011.
- [68] S. Javadian, A. Youcefi, and J. Neshati, "Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl," *App. Surf. Sci.*, vol. 258P, pp. 674-681, 2013.
- [69] S. Deng, X. Li, and X. Xie, "Hydroxymethyl urea and 1,3-bis(hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 276-289, 2014.
- [70] E. El-Ouariachi, B. Hammouti, J. Paolini *et al.*, "Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*," *Res Chem Intermed* vol. 41, pp. 935-946, 2015.
- [71] N. S. Patel, and D. Šnita, "Ethanol extracts of *Hemidesmus indicus* leaves as eco-friendly inhibitor of mild steel corrosion in H_2SO_4 medium," *Chemical Papers*, vol. 68 (12) pp. 1747-1754, 2014.
- [72] P. Muthukrishnan, K. S. Kumar, B. J. Prabha *et al.*, "Anticorrosive Activity of *Kigelia pinnata* Leaves Extract on Mild Steel in Acidic Media," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 45A pp. 4510-4524, 2014.
- [73] D. Daoud, T. Daouadi, H. Hamani *et al.*, "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl : Experimental and computational study" *Corros. Sci.*, Article in press, doi/10.1016/J.corsci.2015.01.025.
- [74] Y. El-Ouadi, A. Bouyanzer, L. Majidi *et al.*, "Evaluation of Pelargonium extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties," *Res Chem Intermed*, Article in press, doi/10.1007/s11164-014-1802-7.
- [75] S. A. Umoren, M. M. Solomon, U. M. Efuok *et al.*, "Inhibition of mild steel corrosion in H_2SO_4 solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions : Ethanol and acetone extracts," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, pp. 1048-1060, 2014.
- [76] B. Linter, and G. Burstein, "Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions," *Corros. Sci.*, vol. 41, pp. 117-139, 1999.

Caractérisation de l'action inhibitrice des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* sur la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans le milieu 1M HCl

Chapitre IV

Sommaire du Chapitre IV

IV.1	Résumé	98
IV.2	Etude de l'effet inhibiteur des extraits de la plante <i>Elaeoselinum thapsioides</i> sur la corrosion de l'acier A 283 Gr-C	99
IV.2.1	Etude gravimétrique	99
IV.2.1.1	Influence de la concentration des extraits dichlorométhane et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion	99
IV.2.1.2	Isotherme d'adsorption	102
IV.2.1.2.1	Isotherme d'adsorption des deux extraits (EDET, EBET)	102
IV.2.1.2.2	Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits (EDET et l'EBET)	103
IV.2.1.2.3	Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des deux extraits	106
IV.2.1.2.4	L'énergie d'activation apparente	107
IV.2.2	Etudes électrochimiques	110
IV.2.2.1	Essai potentiodynamique	110
IV.2.2.3	S.I.E et circuit électrique équivalent	112
IV.2.3	Effet de la température	116
IV.2.4	Etude comparative	118
IV.3	Optimisation d'une formulation inhibitrice de corrosion	118
IV.3.1	Comportement électrochimique de l'acier A283 Gr-C en présence de différentes associations des deux extraits	119
IV.3.2	Analyse de l'effet de synergie	122
IV.3.3	Conclusion partielle	124
	Références	124

IV.1 Résumé

L'effet des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* sur la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans la solution acide chlorhydrique a été étudié par la méthode de perte en poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les résultats montrent que les deux extraits jouent un effet positif sur l'inhibition de l'acier contre la corrosion qui est prouvé par l'augmentation du taux d'inhibition avec la concentration. L'effet de la concentration des extraits et l'effet de la température ont été donc étudiés. Une caractérisation thermodynamique (calcul des énergies relatives à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier au carbone et les énergies relatives à la dissolution du métal) montre que l'adsorption des molécules des deux extraits se fait selon l'isotherme de Langmuir, relatif à une adsorption pour une couche monomoléculaire sur la surface de l'acier dans le milieu corrosif étudié et qu'ils sont physisorbés sur la surface métallique. Le tracé des courbes de polarisation dévoile que les deux extraits se comportent comme un inhibiteur de type mixte. La représentation de Nyquist des diagrammes d'impédance électrochimique montre que l'augmentation de la concentration des extraits conduit à l'augmentation de la résistance de polarisation et la diminution de la capacité de double couche. L'effet synergétique du mélange de l'extrait butanolique de la plante *Reutera lutea* (EBRL) et l'extrait butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides* (EBET) sur l'inhibition de l'acier vis-à-vis de la corrosion a été étudié en utilisant à la fois des méthodes statique (Méthode gravimétrique) et dynamique (Essais électrochimiques). Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice de l'EBET est meilleure par rapport à l'EBRL et le pouvoir de protection du mélange EBRL-EBET est supérieur à celle de l'EBRL ou de l'EBET pris individuellement et l'inhibiteur idéal est un composé de 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL assurant une inhibition moyenne de l'ordre de 91 %.

IV.2 Etude de l'effet inhibiteur des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* sur la corrosion de l'acier A 283 Gr-C

IV.2.1 Etude gravimétrique

IV.2.1.1 Influence de la concentration des extraits dichlorométhane et butanolique et de la température sur la vitesse de corrosion

Avec les mêmes conditions opératoires citées dans le chapitre précédent, nous avons testé l'action inhibitrice de l'extrait dichlorométhane et butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides* (**EDET et EBET**) sur l'acier A283 Gr-C.

Le tableau-IV.1 présente les résultats de la vitesse de corrosion (V_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice ($EI\%$) calculés à partir des mesures de perte en masse des échantillons en acier dans la solution acide HCl 1M en absence et en présence de différente concentration des deux extraits et à différentes températures.

Tableau–IV.1 : Influence de la concentration de l'EDET et l'EBET sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 – 323) K

C.	Température											
	293 K			303 K			313 K			323 K		
	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %	V_{corr} mg cm ⁻² h ⁻¹	θ	EI %
Blanc	0.1485	-	-	0.1858	-	-	0.2971	-	-	0.6958	-	-
100	0.1025	0.3099	30.99	0.1425	0.2328	23.28	0,1952	0.2163	21.63	0,5653	0.1875	18.75
200	0.0780	0.4750	47.50	0.1157	0.3797	37.97	0,1278	0.3572	35.72	0,4764	0.3153	31.53
EDET 300	0.0623	0.5805	58.05	0.0975	0.4754	47.54	0,1139	0.4539	45.39	0,4098	0.4110	41.10
400	0.0526	0.6457	64.57	0,0838	0.5491	54.91	0,1078	0.5254	52.54	0,3625	0.4790	47.90
500	0.0438	0.7047	70.47	0,0740	0.6016	60.16	0,1048	0.5787	57.87	0,3232	0.5355	53.55
600	0.0387	0.7396	73.96	0,0654	0.6480	64.80	0,0975	0.6236	62.36	0,2929	0.5790	57.90
700	0.0353	0.7623	76.23	0,0595	0.6796	67.96	0,0926	0.6605	66.05	0,2651	0.6190	61.90
800	0.0317	0.7865	78.65	0,0542	0.7083	70.83	0,0925	0.6886	68.86	0,2451	0.6477	64.77
Blanc	0.1485	-	-	0.1858	-	-	0.2971	-	-	0.6958	-	-
100	0.1016	0.3160	31.60	0.1299	0.3010	30.10	0.2180	0.2663	26.63	0.5329	0.2341	23.41
200	0.0730	0.5082	50.82	0,0984	0.4704	47.04	0.1766	0.4057	40.57	0.4173	0.4003	40.03
300	0.0566	0.6220	62.20	0,0772	0.5845	58.45	0.1403	0.5277	52.77	0.3525	0.4934	49.34
EBET 400	0.0445	0.700	70.00	0,0622	0.6654	66.54	0.1173	0.6050	60.50	0.2986	0.5709	57.09
500	0.0359	0.758	75.80	0,0519	0.7203	72.03	0.1045	0.6483	64.83	0.2600	0.6264	62.64
600	0.0335	0.7742	77.42	0,0455	0.7549	75.49	0.0926	0.6883	68.83	0.2360	0.6608	66.08
800	0.0290	0.8042	80.42	0,0371	0.8002	80.02	0.0813	0.7264	72.64	0.2036	0.7074	70.74
900	0.0280	0.8110	81.10	0,0361	0.8054	80.54	0.0722	0.7569	75.69	0.1901	0.7268	72.68

La vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont calculés à partir des équations suivantes :

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

Où :

Δm : Perte en masse de l'échantillon en mg ;

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

t : Temps d'immersion de l'échantillons dans la solution.

$$\theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \quad (\text{IV.2})$$

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} est la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'extrait, respectivement.

$$EI (\%) = \theta \cdot 100 \quad (\text{IV.3})$$

Les résultats présentés dans le Tableau-IV.1 montrent que l'ajout des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* influe sur la vitesse de corrosion qui diminue en augmentant la concentration de ces extraits et par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité augmentent.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de chaque extrait est illustrée par la figure-IV.1 et l'effet de la température et la concentration sur l'efficacité inhibitrice par la figure-IV.2. Ces figures montrent clairement que la vitesse de corrosion décroît jusqu'à atteindre un minimum avec l'ajout de chaque extrait séparément pour donner une efficacité maximale qui diminue avec l'augmentation de la température comme suit :

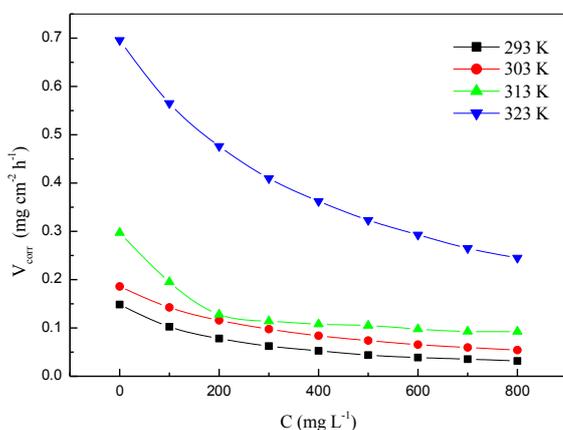
✓ **A la température 293 K :**

- A la concentration critique de 800 mg L^{-1} de l'EDET, la vitesse de corrosion diminue de 0.1485 vers 0.0317, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 78.65%.
- A la concentration critique de 900 mg L^{-1} de l'EBET, la vitesse de corrosion diminue de 0.1485 vers 0.0280, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 81.10%.

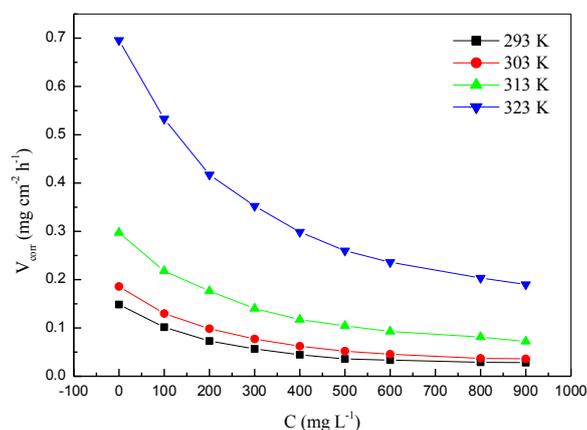
✓ **A la température 303 K :**

- La vitesse de corrosion diminue de 0.1858 vers 0.0542 à 800 mg L^{-1} de l'EDET, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 70.83 %.

- La vitesse de corrosion diminue de 0.1858 vers 0.0361 à 800 mg L⁻¹ de l'EDET, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 80.54%.
- ✓ **A la température 313 K :**
 - La vitesse de corrosion diminue de 0.2971 vers 0,0925 à 800 mg L⁻¹ de l'EDET, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 66.86 %.
 - La vitesse de corrosion diminue de 0.2971 vers 0.0722 à 800 mg L⁻¹ de l'EDET, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 75.69 %.
- ✓ **A la température 323 K :**
 - La vitesse de corrosion diminue de 0.6958 vers 0.2451 à 800 mg L⁻¹ de l'EDET, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 64.77 %.
 - La vitesse de corrosion diminue de 0.6958 vers 0.1901 à 800 mg L⁻¹ de l'EDET, en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 72.68 %.



EDET

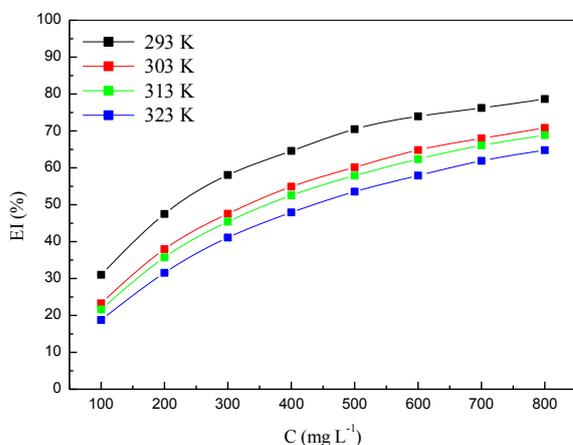


EBET

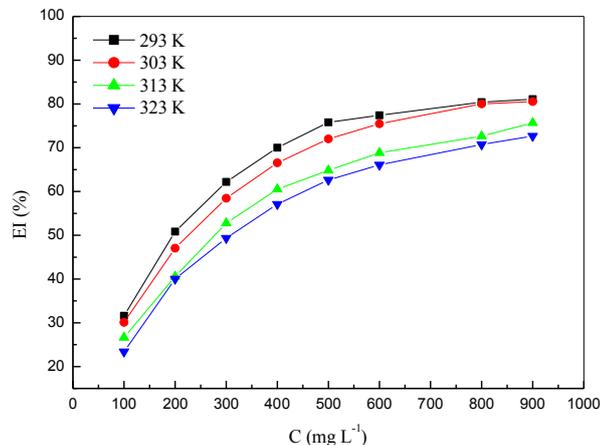
Figure-IV.1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1M HCl à différentes températures

- ✓ L'analyse de ces résultats montre que :
 - Les extraits possèdent de bonnes propriétés inhibitrices et cela due probablement de l'adsorption des molécules de ces extraits sur la surface de l'acier, bloquant ainsi les sites actifs contre la corrosion.
 - La température accélère le processus de dissolution de l'acier et empêche une adsorption conséquente de ces extraits sur la surface de l'acier, cela est dû à une interaction faible entre les composés phytochimiques des extraits et la surface métallique [1-3].

- L'EBET donne plus d'efficacité par rapport l'EDET aux différentes températures et les deux extraits sont pas stables à la température. Ceci peut être expliqué par une adsorption qui s'effectue à la température ambiante puis une désorption partielle des extraits de la surface de l'acier en augmentant la température [4, 5].



EDET



EBET

Figure-IV.2 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des extraits dans la solution à 1M HCl à différentes températures

IV.2.1.2 Isotherme d'adsorption :

IV.2.1.2.1 Isotherme d'adsorption des deux extraits (EDET, EBET) :

Le recouvrement (θ) du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est particulièrement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux. L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu en quantité très faible. Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme : $\theta = f(C)$.

Les courbes du taux de recouvrement en fonction de la concentration des deux extraits (EDET et EBET) à température stationnaire sont relatives à une adsorption pour une couche monomoléculaire sur la surface de l'acier [6-8]. La figure – IV.3 montre un isotherme de type **I** [9] qui comprend trois parties : une linéaire où la quantité des molécules adsorbées est proportionnelle à la concentration, une deuxième partie où la pente mesurant la dérivée de la quantité des molécules adsorbées à la concentration, enfin une pente horizontale où la quantité

des molécules adsorbées ne varie plus avec la concentration. Nous verrons par la suite que ces isothermes ont l'avantage de permettre le calcul direct des paramètres thermodynamique mises en jeu au cours du phénomène d'adsorption.

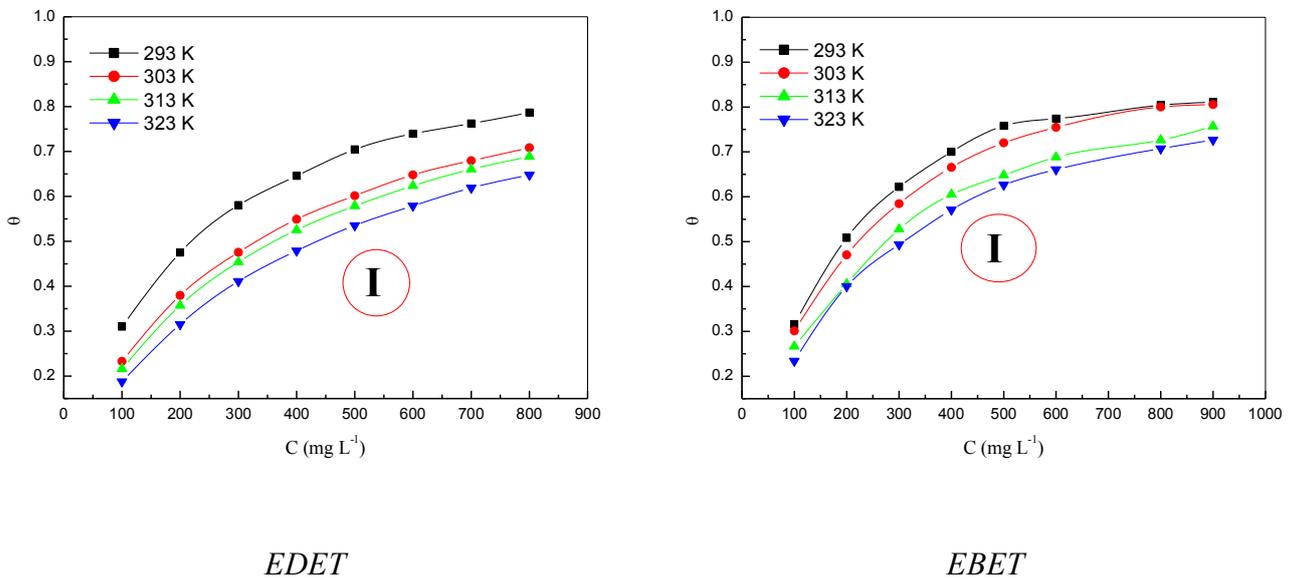


Figure-IV.3 : Isotherme d'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures

IV.2.1.2.2 Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits (EDET et l'EBET) :

Après le tracé des différentes isothermes : **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich** à différentes températures, le coefficient de corrélation le plus adapté pour notre cas et pour les deux extraits est celle du modèle d'isotherme de Langmuir présenté dans le tableau-IV.2.

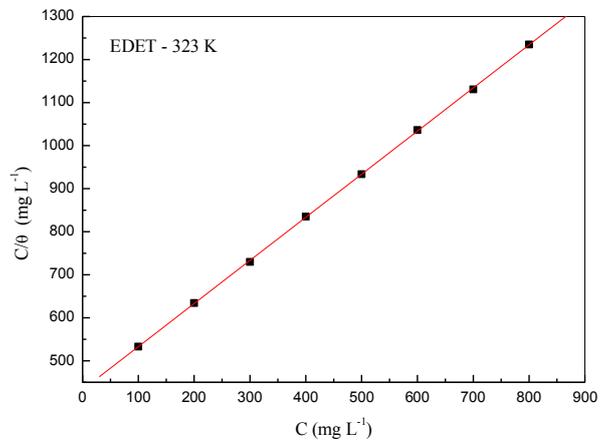
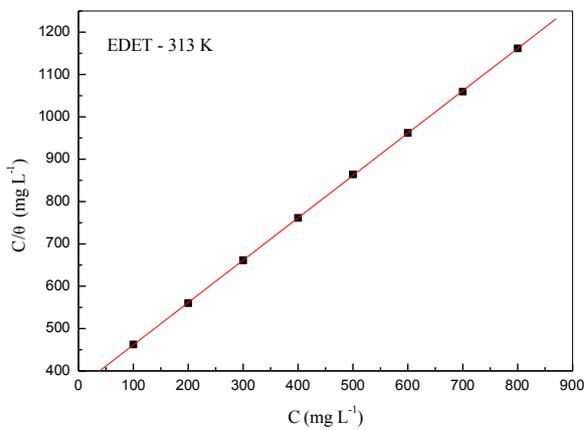
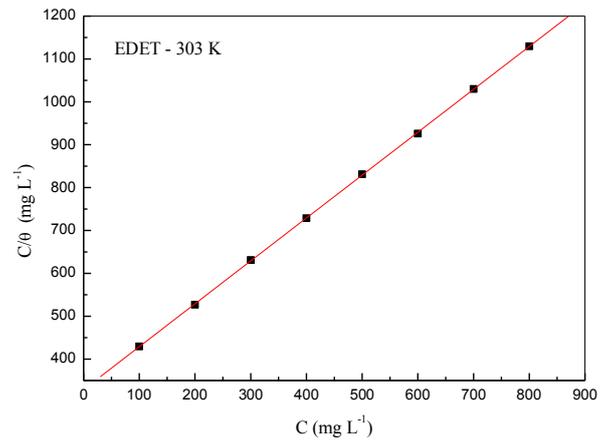
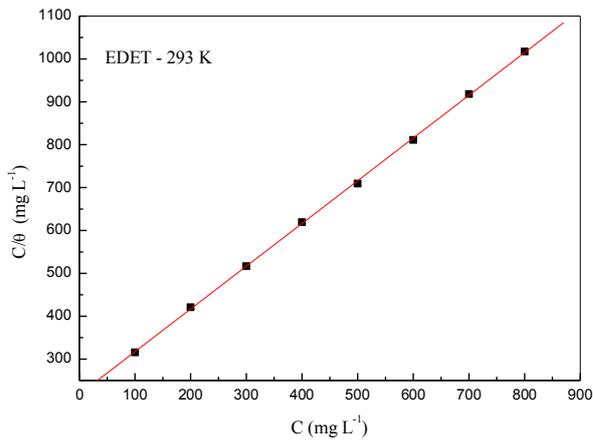
Tableau-IV.2 : Coefficient de corrélation de l'isotherme de Langmuir

Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (R^2)			
		293 K	303 K	313 K	323 K
EDET	Langmuir	0.9997	0.9995	0.9994	0.9997
EBET		0.9975	0.9989	0.9995	0.9994

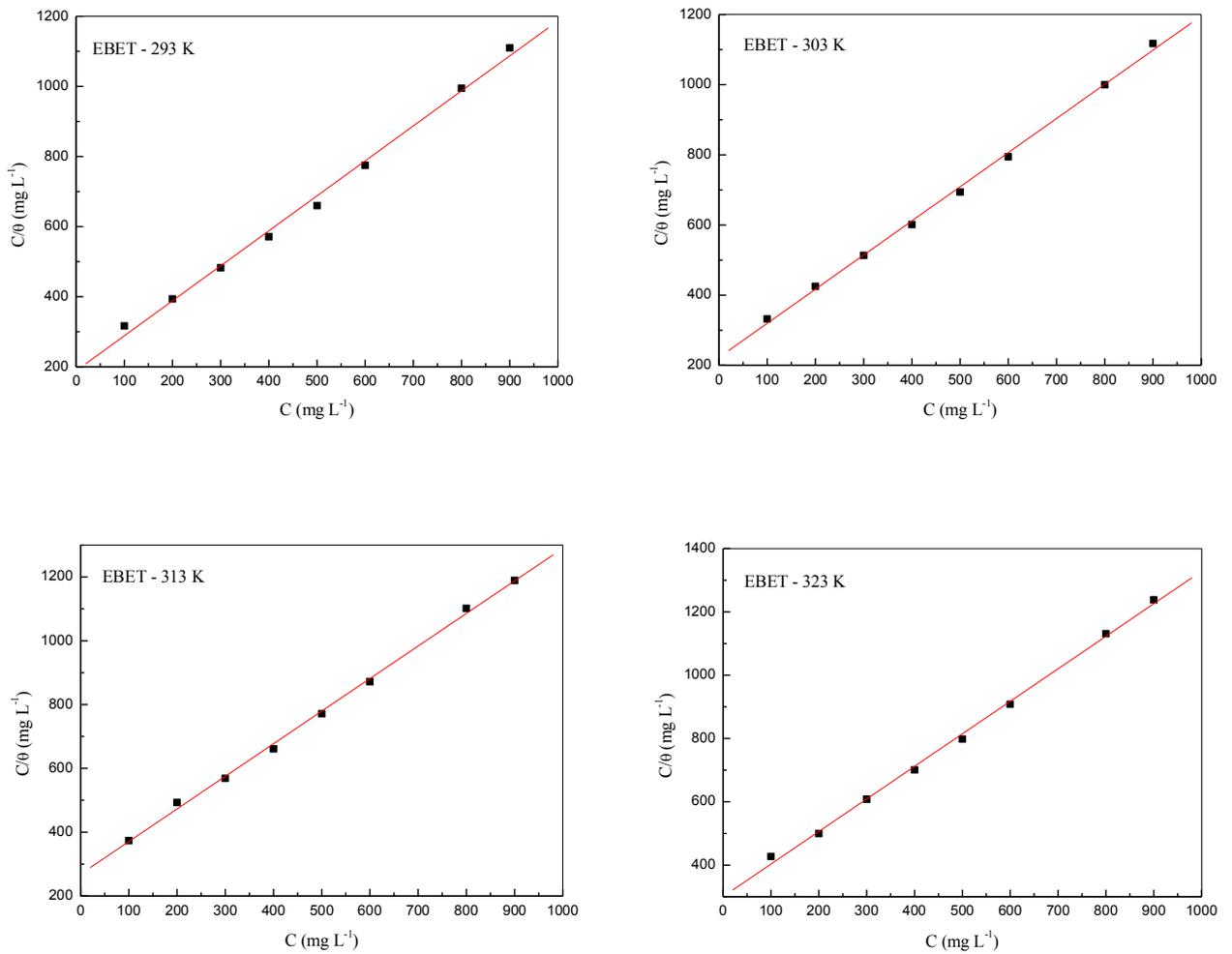
Nous avons optés donc pour l'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation des courbes est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l'unité. La variation de θ en fonction de C . est linéaire, ce qui indique

que l'adsorption de l'EDET et l'EBET sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme de Langmuir.

La figure-IV.4 représente le tracé de l'isotherme de Langmuir à différentes températures, c.-à-d., la variation du taux de recouvrement (C/θ) en fonction de C .



EDET



EBET

Figure-IV.4 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl à différentes températures

A partir des tracés des isothermes de Langmuir, nous pouvons déduire facilement la constante d'adsorption présentée dans le tableau-IV.3.

Tableau–IV.3 : Constante d'adsorption tirée de la corrélation linéaire des isothermes à différentes températures

Paramètres de la corrélation linéaire				
T (K)	EDET		EBET	
	R^2	K_{ads} (L mg ⁻¹)	R^2	K_{ads} (L mg ⁻¹)
293	0,9997	0,0011	0,9975	0,0357
303	0,9995	0,0007	0,9989	0,0169
313	0,9994	0,0002	0,9995	0,0072
323	0,9997	0,0001	0,9994	0,0135

IV.2.1.2.3 Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption des deux extraits :

La constante d'adsorption K_{ads} déduite des isothermes ci-dessus est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 par la relation suivante :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads}) \quad (IV.4)$$

Et selon l'équation de **Van't Hoff** décrite ci-dessus, la variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H_{ads}^0}{R}$ (Figure-IV.5).

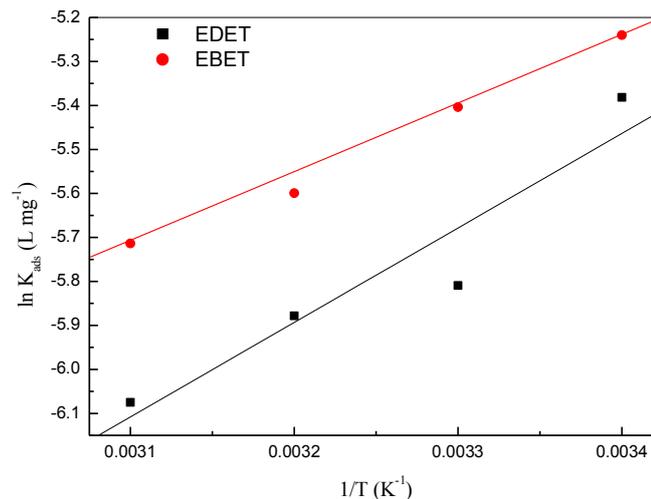


Figure-IV.5 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour les deux extraits (EDET et EBET)

Et par la relation de Gibbs, nous pouvons calculer les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° .

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG_{ads}°), l'enthalpie (ΔH_{ads}°) et des entropies (ΔS_{ads}°) sont regroupées dans le tableau-IV.4.

Tableau-IV.4 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C dans la solution de 1M HCl

Paramètres thermodynamiques						
T (K)	EDET			EBET		
	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	- 20.54	- 17.86	9.14	- 20,89	- 13.44	25.43
303	- 20.17	- 17.86	7.62	- 21,19	- 13.44	25.58
313	- 20.65	- 17.86	8.91	- 21.40	- 13.44	25.43
323	- 20.79	- 17.86	9.07	- 21.78	- 13.44	25.82

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de de l'adsorbat sur la surface de l'acier, dans notre cas, ΔG_{ads}° varie entre -21.78 et -20.17 kJ mol⁻¹, ce qui suggère que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier est de type physique aux différentes températures [10, 11].

Les valeurs de l'enthalpie (ΔH_{ads}°) calculées à partir de l'équation de **Van't Hoff** varient de -17.86 à -13.44 kJ mol⁻¹, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ces deux extraits sur la surface de l'acier A283 Gr-C, qui implique un processus d'adsorption de type physique [12, 13].

Le signe positif de l'entropie en présence des extraits traduit l'augmentation du degré de désordre des molécules de l'extrait qui intervient lors de la formation du film protecteur sur la surface de l'acier [14, 15].

IV.2.1.2.4 L'énergie d'activation apparente :

La figure-IV.6 représente les tracés en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier A283 Gr-C dans 1M HCl en l'absence des extraits et en présence de de 800 mg L⁻¹ et de l'EDET et de 900 mg L⁻¹ de l'EBET.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations des extraits et à différentes températures sont regroupées dans le tableau-IV.5 ci-dessous.

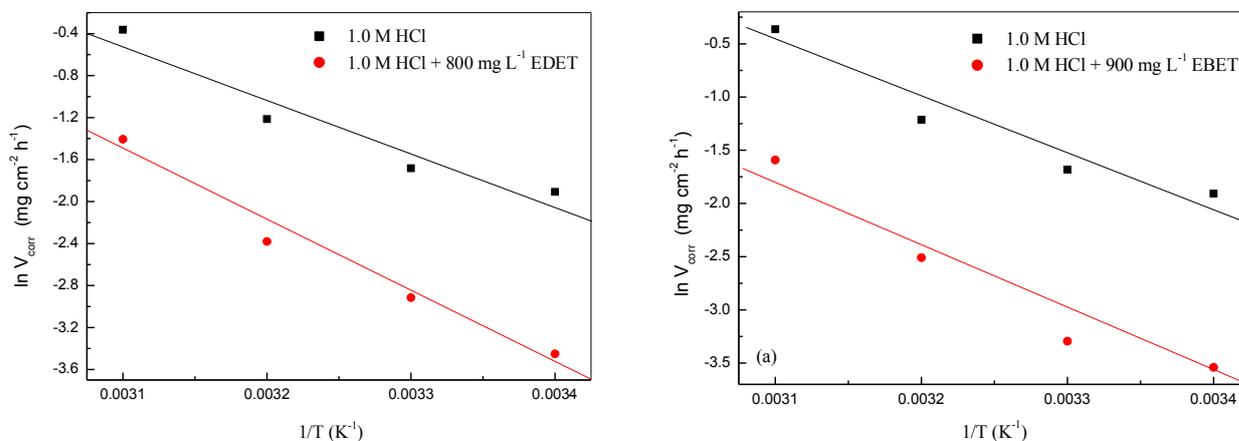


Figure-IV.6 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de la concentration maximale des extraits (EDET et EBET)

Les valeurs des énergies d'activation obtenues sont 55.46 et 53.53 kJ mol⁻¹ respectivement pour 800 mg L⁻¹ de l'EDET et 900 mg L⁻¹ de l'EBET. Dans HCl 1M, E_a° vaut 42.42 kJ mol⁻¹. Il est clair qu'en présence de chacun des deux extraits dans la solution, E_a° augmente.

On constate donc une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et par conséquent une diminution de l'efficacité en augmentant la température. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de chaque extrait comme inhibiteur à la surface du métal et que la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation en augmentant la température [16-18].

On peut déduire les valeurs de l'enthalpie et l'entropie d'activation à partir des tracés d'Arrhenius de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température (Figure-IV.7). Ces tracés donnent des lignes droites de pente $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et d'ordonnée à l'origine de : $(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R})$.

Le signe positif de ΔH_a° donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone A283 Gr-C [5, 19, 20].

Tableau-IV.5 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDET et l'EBET à différentes températures

Paramètres d'activation E_a° , ΔH_a° et ΔS_a° à (293 – 323) K							
EDET				EBET			
C.	E_a°	ΔH_a°	ΔS_a°	C.	E_a°	ΔH_a°	ΔS_a°
(mg L ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	42.42	39.72	46.97	0	42.42	39.72	46.97
100	45.20	42.50	53.38	100	45.64	42.94	54.68
200	45.96	43.26	53.59	200	48.34	45.64	61.27
300	48.28	45.57	59.75	300	50.58	47.89	66.69
400	50.24	47.37	65.08	400	52.76	50.05	72.07
500	52.74	50.04	72.29	500	55.31	52.50	78.68
600	53.80	51.37	75.81	600	54.60	51.90	75.85
700	53.96	51.26	74.69	800	55.13	52.43	76.27
800	55.46	52.75	78.97	900	53.53	50.83	70.57

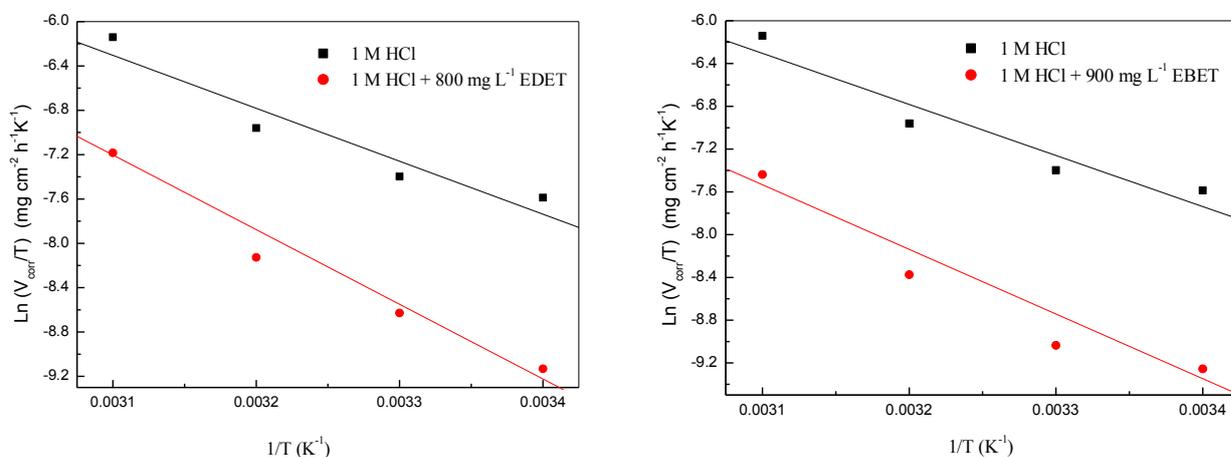


Figure-IV.7 : Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits (EDET et EBET)

ΔS_a° est positive traduisant une augmentation du désordre des molécules des extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [15, 21].

Les valeurs de ΔS_a° en présence des extraits sont supérieures à ceux de la solution non inhibée, ce qui suggère que l'adsorption des molécules des extraits est accompagnée par une désorption de molécules d'eau de la surface. Ainsi, l'augmentation de l'entropie d'activation est attribuée à l'augmentation de l'entropie du solvant [22].

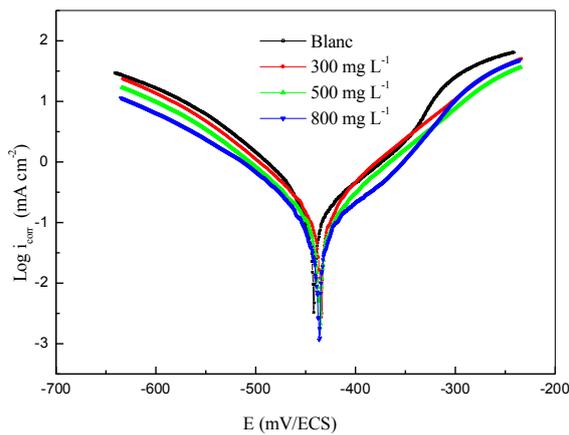
IV.2.2 Etude électrochimique

Les mêmes essais électrochimiques ont été utilisés pour évaluer le comportement de l'acier A283 Gr-C vis-à-vis de la corrosion et les propriétés inhibitrices des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* pour protéger cet acier contre la corrosion dans le milieu chlorhydrique.

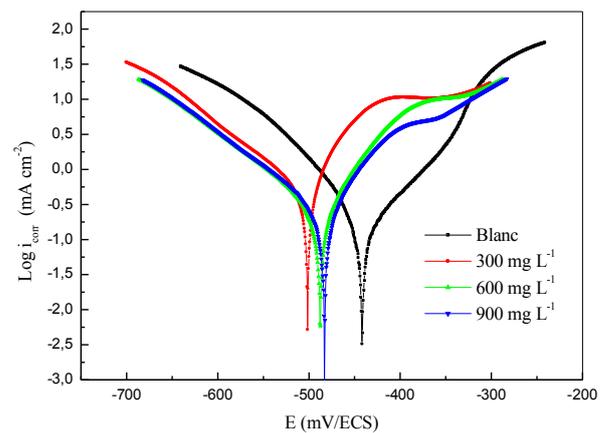
IV.2.2.1 Essai potentiodynamique

La figure-IV.8 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence des extraits (EDET et EBET) dans la solution 1M HCl dans les conditions suivantes :

- Température 293 K
- Potentiel de balayage : $E_{ocp} \pm 250$ (mV/ECS)
- Vitesse de balayage : 1mV/s
- Sans agitation du milieu
- Pression atmosphérique
- Temps d'immersion : 60 min



(a) EDET



(b) EBET

Figure-IV.8 : Courbes de polarisation de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits

Les paramètres cinétiques obtenus des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau–IV.6.

Tableau–IV.6 : Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDET et EBET) à 293 K

EDET						
C. (mg L ⁻¹)	-E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	-β_c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
Blanc	441.7	1.9129	123.5	167.2	-	-
300	434.3	0.7722	108.6	133.2	0.5963	59.63
500	435.5	0.5947	110.2	135.1	0.6891	68.91
800	437.1	0.3800	91.1	133.2	0.8013	80.13
EBET						
C. (mg L ⁻¹)	-E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	-β_c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
Blanc	441.7	1.9129	123.5	167.2	-	-
300	501.3	0.7353	61	113.6	0.6156	61.56
600	471.5	0.4123	75.1	117.1	0.7845	78.45
900	483.1	0.3493	75.8	113.4	0.8174	81.74

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que :

- L'action des extraits (EDET et EBET) se traduit par une diminution des densités de courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de ces extraits réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺ [23].
- La densité du courant de corrosion diminue jusqu'à un minimum de 0.38 mA cm⁻² avec l'ajout de 800 mg L⁻¹ l'EDET, donnant en conséquence un maximum d'efficacité inhibitrice de l'ordre de 80 % et diminue aussi à un minimum de 0.3493 mA cm⁻² pour une concentration de 900 mg L⁻¹ de l'EBET, donnant en conséquence une efficacité maximale de l'ordre de 82 %. Ce constat peut être expliqué par la bonne tenue à la corrosion de l'acier dans le milieu acide, en présence des extraits et à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de ces extraits [24].
- Le potentiel de corrosion varie peu avec l'ajout des extraits, confirmant le caractère mixte de ces derniers, qui diminue la vitesse des deux réactions partielles [25-28]. Le caractère mixte de ces deux extraits peut être aussi confirmé par la variation non régulière des

coefficients de Tafel anodiques et cathodiques [29].

- La légère diminution du potentiel de corrosion, peut donner indication sur le mécanisme d'action de l'extrait pour inhiber la corrosion. Généralement si la différence entre le potentiel de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur est faible ou tends vers zéro, l'inhibition est due à l'effet de blocage géométrique des sites et que l'efficacité de l'inhibiteur est reliée directement à la concentration de ce dernier [30].
- Le taux de recouvrement croît avec la concentration des extraits, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se réduit et un film protecteur est adsorbé à la surface de l'acier [31].

Le taux de recouvrement (θ) est calculé par la relation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \quad (IV.5)$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, respectivement sans et avec l'ajout l'extrait.

- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

IV.2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique et circuit électrique équivalent :

IV.2.2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

La figure-IV.9 présente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist à différentes concentrations effectuées après 60 mn d'immersion à 293 K et dans la gamme de fréquence : 100 mHz à 100 kHz.

Nous accédons à la résistance de polarisation (R_p), à un pseudo capacité (Q) selon lequel on calcul la capacité de double couche (C_{dc}) et donc au taux de taux d'inhibition qui peut être calculé par les équations suivantes :

$$\theta = \frac{R_p^{inh} - R_p^{\circ}}{R_p^{inh}} \quad (IV.6)$$

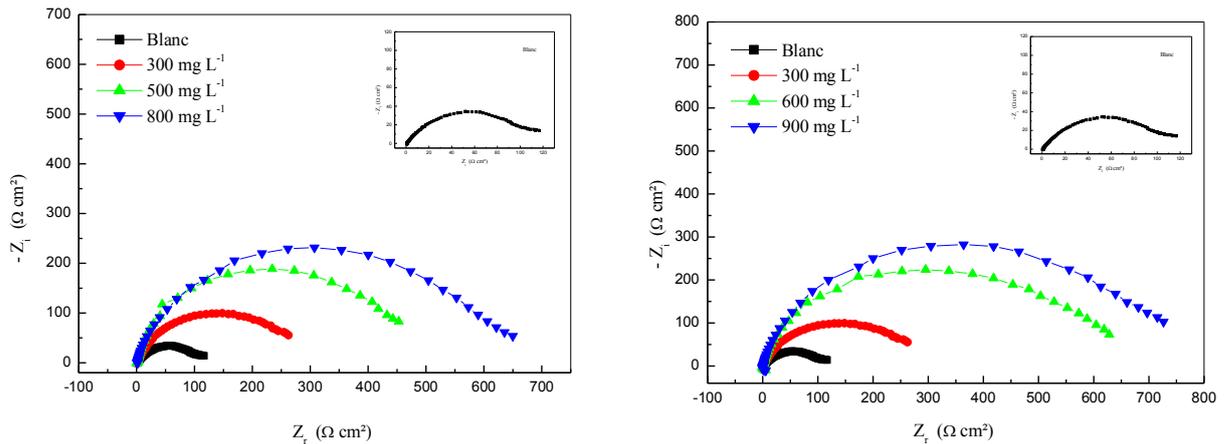
Ou encore :

$$\theta = \frac{C_{dc}^{\circ} - C_{dc}^{inh}}{C_{dc}^{\circ}} \quad (IV.7)$$

Avec :

R_p° et R_p^{inh} sont les valeurs de résistance de polarisation, respectivement sans et avec l'ajout de l'extrait.

C_{dc}° et C_{dc}^{inh} sont les valeurs de capacité de double couche, respectivement sans et avec l'ajout de l'extrait.



EDET

EBET

Figure-IV.9 : Impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits

Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela peut être attribué à la dispersion de la fréquence [32, 33], qui due à l'hétérogénéité de la surface métallique. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption des extraits et de la formation des couches poreuses [29, 34, 35].

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E. en l'absence et en présence des extraits sont présentées dans le tableau-IV.7.

Tableau–IV.7 : Résultat de l'essai d'impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations des extraits (EDET et EBET) à 293 K

EDET						
C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	129.6	10,34	0,715	465	-	-
300	307.8	5.54	0.853	200	0.5789	57.89
500	453.6	1.49	0.975	139	0.7143	71.43
800	639.8	1.30	0.893	97	0.7974	79.74

EBET						
C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	129.6	10,34	0,715	465	-	-
300	307.8	5.54	0.853	200	0.5789	57.89
600	453.6	1.49	0.975	139	0.7143	71.43
900	639.8	1.30	0.893	97	0.7974	79.74

Aux termes des résultats des essais d'impédance électrochimique de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations, on remarque que :

- Lorsqu'on ajoute des concentrations des extraits (EDET et EBET) à la solution, la taille de la boucle capacitive (Une seule boucle) augmente.
- Pour une concentration maximale de 800 mg L⁻¹ de l'EDET, la résistance de polarisation qui est la résistance de corrosion de l'acier A283 Gr-C dans le milieu acide en cette concentration, passe de 129.6 Ω cm² à 639.8 Ω cm² et pour une concentration maximale de 900 mg L⁻¹ de l'EBET, la résistance de polarisation de l'acier A283 Gr-C, passe de 129.6 Ω cm² à 719.6 Ω cm².
- Pour les concentrations maximales des deux extraits, la capacité de double couche diminue de 465 μF cm⁻² à 97 μF cm⁻² pour l'EDET et de 465 μF cm⁻² à 88 μF cm⁻² pour l'EBET.
- Ces résultats traduisent l'influence de ces deux extraits comme des inhibiteurs de corrosion sur le processus se déroulant à l'interface acier/solution chlorhydrique, et suggèrent la formation d'un film protecteur qui issue par l'addition des extraits [36-38].
- L'efficacité inhibitrice de ces deux extraits évolue et atteint des valeurs maximales de l'ordre de 80 % et 82 %, respectivement pour 800 mg L⁻¹ de l'EDET et 900 mg L⁻¹ de l'EBET.

- Les résultats présentés ci-dessus, sont en accord avec la diminution de la densité de courant de corrosion extrapolées des courbes de polarisation potentiodynamique (Tableau-IV.6), ce qui indique une diminution de la surface active de l'acier [39].

IV.2.2.3.2 Circuit électrique équivalent (C.E.E) :

Les boucles capacitives de la figures-IV.10 peuvent être analysées en utilisant un simple circuit électrique équivalent composé de la résistance de la solution (R_1), en série avec une résistance de de transfert de charge (R_2), en parallèle avec une capacité (C_{dc}). Pour prendre en compte le comportement non-idéal de l'interface et la forme du spectre (demi-cercle aplati), cette capacité est classiquement remplacée par un élément à Phase Constant (CPE). Le circuit de la figures-IV.10 s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques du fait que la courbe expérimental ce coïncide avec la courbe simulée (figures-IV.11).

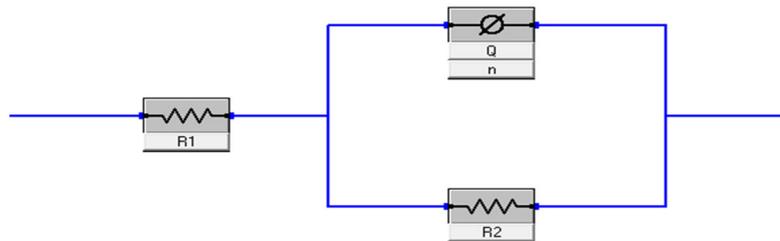
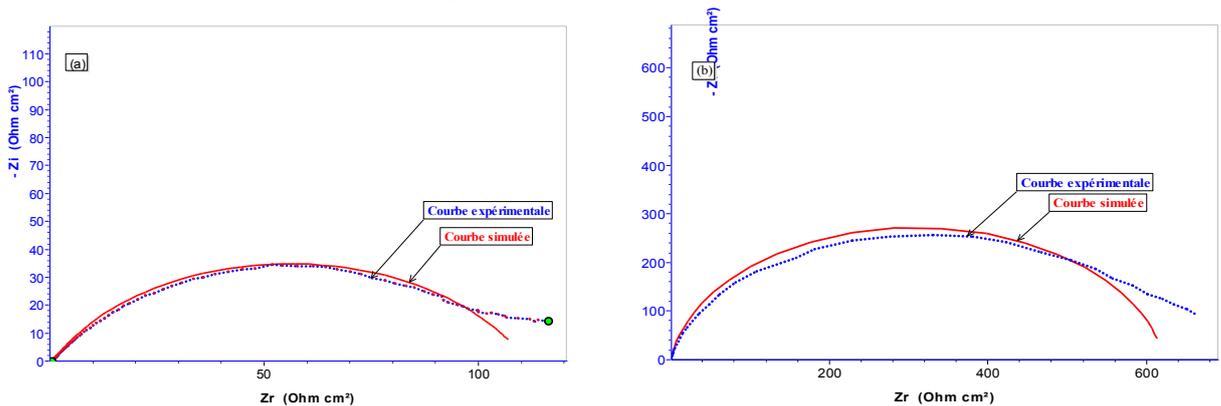


Figure-IV.10 : CEE de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout des extraits



(a) sans l'ajout de l'extrait

(b) avec l'ajout de l'extrait

Figure-IV.11 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl

IV.2.3 Effet de la température :

Les mêmes essais électrochimiques ont été effectués dans la solution 1M HCl en absence et en présence de l'EDET et l'EBET à la concentration 800 mg L⁻¹ et à 900 mg L⁻¹ respectivement, en faisant varier la température. Les paramètres électrochimiques tirés des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau-IV.8 et celles tirés de la S.I.E sont regroupés dans le tableau-IV.9.

Tableau-IV.8 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 800 et 900 mg L⁻¹ de l'EDET et l'EBET respectivement

EDET							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	- E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	- β _c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
293	Blanc	441,7	1,9129	123,5	167,2	-	-
	800	437.1	0.3800	91.1	133.2	0.8013	80.13
303	Blanc	481.9	2.1830	164.0	108.2	-	-
	800	365.4	0.6116	48.7	246.8	0.7198	71.98
313	Blanc	504.1	2.5495	157.2	121.1	-	-
	800	503.9	0.7799	103.7	116.4	0.6941	69.41
323	Blanc	458.0	2.6891	224.6	266.3	-	-
	800	467.5	0.9408	133.6	174.4	0.6501	65.01
EBET							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	- E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	- β _c (mV dec ⁻¹)	θ	EI (%)
293	Blanc	441,7	1,9129	123,5	167,2	-	-
	900	483.1	0.3493	75.8	113.4	0.8174	81.74
303	Blanc	481,9	2,1830	164,0	108,2	-	-
	900	499.6	0.4718	51.8	104.8	0.7839	78.39
313	Blanc	504,1	2,5495	157,2	121,1	-	-
	900	398.4	0.6091	63.0	118.1	0,7611	76.11
323	Blanc	458,0	2,6891	224,6	266,3	-	-
	900	395.4	0.6878	60.9	121.4	0,7442	74.42

Tableau-IV.9 : Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 800 et 900 mg L⁻¹ de l'EDET et l'EBET respectivement

EDET							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
293	Blanc	129,6	10,34	0,715	465	-	-
	800	639.8	1.30	0.893	97	0.7974	79.74
303	Blanc	115.8	10.49	0.724	470	-	-
	800	395.3	2.01	0.875	140	0.7070	70.70
313	Blanc	83.68	10.80	0.765	516.2	-	-
	800	276.3	2.87	0.813	160	0.6971	69.71
323	Blanc	77.71	11.82	0.760	556.5	-	-
	800	219.6	3.28	0.835	195	0.6461	64.61
EBET							
T (K)	C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	10⁴Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
293	Blanc	129,6	10,34	0,715	465	-	-
	900	719.6	1.16	0.901	88	0.8199	82.00
303	Blanc	115.8	10.49	0.724	470	-	-
	900	604.9	1.34	0.875	94	0.8086	80.86
313	Blanc	83.68	10.80	0.765	516.2	-	-
	900	322.9	2.12	0.855	135	0.7408	74.08
323	Blanc	77.71	11.82	0.760	556.5	-	-
	900	286.4	2.71	0.825	158	0.7287	72.87

L'examen de ces résultats permet de faire les constatations suivantes :

- En absence et en présence des extraits, le comportement électrochimique de l'acier A283 Gr-C dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croît lorsque la température passe de 293 à 323 K, contrairement à la résistance de polarisation qui diminue lorsque la température augmente, en conséquence l'efficacité inhibitrice diminue pour les deux extraits. Ce constat confirme la physisorption des molécules de chaque extrait [35, 36].
- Le potentiel de corrosion est indépendant de la variation de la température, ce confirme encore le caractère mixte de ces deux extraits.
- L'efficacité inhibitrice passe de la valeur d'environ 80 % à 293 K à une valeur de l'ordre d'environ 65 % à 323 K pour l'EDET et d'une valeur de l'ordre de 82 % à 293 K à une valeur de l'ordre d'environ 73 % à 323 K pour l'EBET. Ceci indique l'altération du processus d'adsorption correspondant par l'élévation de la température [17].

- Le taux de d'inhibition est légèrement faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [39].

Nous pouvons conclure à travers ces constatations, que la température à une influence importante sur la résistance à la corrosion de l'acier A283 Gr-C dans le milieu chlorhydrique et sur la formation et stabilité du film protecteur qui peut inhiber la surface de cet acier contre la corrosion. Notons que les résultats présentés pour les essais électrochimiques sont en bon accord avec les résultats des mesures gravimétriques.

IV.2.4 Etude comparative

L'étude effectuée sur l'effet inhibiteur des extraits dichlorométhane et butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides*, testés séparément pour inhiber la corrosion de l'acier, nous révèle que :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de ces extraits et aboutie à des valeurs maximales pour des concentrations différentes de chaque extrait et donc les deux extraits présentent de bonnes propriétés inhibitrices.
- Les deux extraits présentent une efficacité inhibitrice presque similaire avec une légère augmentation de l'EBET, ceci peut être attribué à la polarité et proticité du solvant d'extraction [40].
- Les deux extraits présentent l'avantage d'être utilisés à la température ambiante, ils sont instables avec l'accroissement de la température.

IV.3 Optimisation d'une formulation inhibitrice de corrosion

Cette partie expérimentale est consacrée à la mise au point d'une formulation inhibitrice de corrosion utilisée pour améliorer davantage l'efficacité inhibitrice de l'acier dans le milieu acide. Elle est constituée d'un mélange de l'extrait butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides* (EBET) et celle de la plante *Reutera lutea* (EBRL), de la même famille (Apiaceae). Après avoir optimisé la concentration de l'EBET et de l'EBRL présentées dans le tableau –IV.10, des combinaisons ont été faites suivant les valeurs proches de la densité de corrosion et de la résistance de polarisation de chaque extrait. Nous avons opté pour les concentrations de 900 mg L⁻¹ pour l'EBET et de 700 et 800 mg L⁻¹ pour l'EBRL, afin d'obtenir un mélange inhibiteur qui puisse assurer une bonne protection vis-à-vis de la corrosion de l'acier. A la fin de cette partie, l'effet de synergie observé est discuté.

Tableau-IV. 10 : Paramètres cinétiques pour 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 700 et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL dans la solution à HCl 1M

Paramètres cinétiques des deux extraits					
EBET			EBRL [41]		
<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	<i>i_{corr}</i> (mA cm ⁻²)	<i>R_p</i> (Ω cm ²)	<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	<i>i_{corr}</i> (mA cm ⁻²)	<i>R_p</i> (Ω cm ²)
Blanc	1.9129	129.6	blanc	1.9129	129.6
900	0.3493	719.6	700	0.3090	727.8
			800	0.2590	1115

IV.3.1 Comportement électrochimique de l'acier A283 Gr-C en présence de différentes associations des deux extraits :

Les propriétés inhibitrices des différents mélanges ont été étudiées à l'aide du tracé des courbes courant – tension et des diagrammes d'impédance. Ces mesures ont été réalisées avec les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour les extraits seuls.

IV.3.1.1 Courbes de polarisation

Les paramètres cinétiques présentés dans le tableau – IV.11 sont obtenus à partir des courbes de polarisation de la figure – IV.12 pour les différentes formulations testées, ainsi les résultats d'essai électrochimique en l'absence des deux extraits sont également présentés.

Tableau-IV.11 : Paramètres caractéristiques obtenus à partir des courbes de polarisation pour l'acier A283 Gr-C immergé dans la solution contenant différentes associations de l'EBET et l'EBRL

Paramètres cinétiques des associations de l'EBET et l'EBRL							
<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	<i>- E_{corr}</i> (mV)	<i>i_{corr}</i> (mA.cm ⁻²)	<i>β_a</i> (mV dec ⁻¹)	<i>- β_c</i> (mV dec ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	
Blanc	441.7	1.9129	123.5	167.2	-	-	
900 EBET	700 EBRL	464.0	0.1756	81.8	126.8	0.9082	90.82
	800 EBRL	455.8	0.1438	79.5	132.3	0.9248	92.48

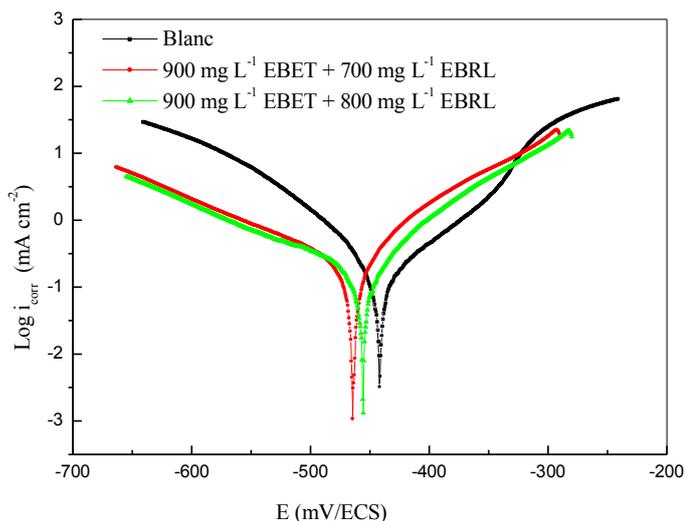


Figure-IV.12 : Courbes de polarisation de l'acier A283 Gr-C dans la solution à 1M HCl et aux différentes associations de l'EBET et l'EBRL

Les courbes de polarisation de différentes associations de l'EBET et l'EBRL montrent une diminution des densités de courant de corrosion. La valeur de la densité de courant de corrosion en présence de 900 mg L^{-1} de l'EBET et 700 mg L^{-1} de l'EBRL est de l'ordre de $0.1756 \text{ mA cm}^{-2}$ donnant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 91 % et en présence de 900 mg L^{-1} de l'EBET et 800 mg L^{-1} de l'EBRL est de l'ordre de $0.1438 \text{ mA cm}^{-2}$ qui donne une efficacité de l'ordre de 92.5 %. On observe pour les concentrations optimisées, le mélange contenant la concentration de $900 \text{ mg L}^{-1} + 800 \text{ mg L}^{-1}$ de l'EBET et l'EBRL respectivement, donne le meilleur pouvoir protecteur.

IV.3.1.2 Impédance électrochimique

Les paramètres caractéristiques des courbes d'impédance électrochimique présentés dans le tableau – IV.12 sont obtenus en absence et en présence des différents mélanges testés. Les courbes d'impédance électrochimique sont présentées dans la figure –IV.13

Tableau-IV.12 : Paramètres caractéristiques obtenus à partir des courbes d'impédance électrochimique pour l'acier A283 Gr-C immergé dans la solution contenant différentes associations de l'EBET et l'EBRL

Paramètres de S.I.E des associations de l'EBET et l'EBRL						
C. (mg L ⁻¹)	R_p (Ω . cm ²)	$10^4 Q$ ($\Omega^{-1} S^n$ cm ⁻²)	n	C_{dc} (μF cm ⁻²)	θ	EI (%)
Blanc	129.6	10.34	0.715	465	-	-
900 EBET 700 EBRL	1166	0.97	0.783	53	0.8888	88.88
800 EBRL	1347	0.71	0.820	42	0.9038	90.38

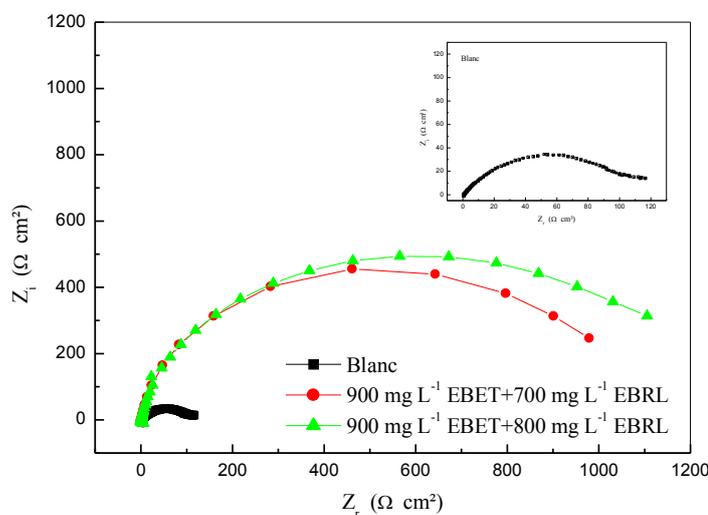


Figure-IV.13 : Impédance électrochimique de l'acier A283Gr-C dans la solution à 1M HCl aux différentes associations de l'EBET et l'EBRL

Les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule boucle capacitive quelle que soit la formulation testée. Ces diagrammes mettent clairement en évidence que les deux mélanges testés présentent un comportement similaire.

La valeur de la résistance de transfert de charge est nettement plus élevée en présence des différents mélanges comparativement aux valeurs obtenues en présence de chaque inhibiteur testé séparément (Tableau-IV.10). Une forte augmentation de la résistance de transfert de charge est observée pour la concentration de 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL qui donne une efficacité inhibitrice de 90.38 %.

On observe que les valeurs de la capacité de double couche sont nettement plus faibles que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur.

IV.3.3 Analyse de l'effet de synergie

Aramaki et *al.*, Cao et Kamis [42-44], ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorbé sur celui-ci.

Selon ces auteurs, le phénomène d'adsorption est caractérisé par un facteur de synergie “ F_S ” défini selon l'équation suivante :

$$F_S = \frac{1-\theta_{1+2}}{1-\theta'_{1+2}} \quad (\text{IV.8})$$

θ_{1+2} et θ'_{1+2} sont les taux de recouvrement du mélange inhibiteur calculées à partir des résistances de polarisation. θ_{1+2} est calculé selon l'équation (IV.9) et θ'_{1+2} est obtenu à partir des valeurs de R_p mesurées en présence du mélange selon l'équation (IV.10). Dans cette dernière expression, R_{p0} est la résistance de polarisation mesurée en l'absence d'inhibiteur.

$$\theta_{1+2} = \theta_1 + \theta_2 - \theta_1 \theta_2 \quad (\text{IV.9})$$

$$\theta'_{1+2} = 1 - \frac{1/R_{p(1+2)}}{1/R_{p0}} \quad (\text{IV.10})$$

Dans l'équation (IV.8) le taux de recouvrement de chaque composé (θ_1 et θ_2) est calculée selon l'équation (IV.9) mais en utilisant les valeurs mesurées de R_{p1} et R_{p2} en présence de chaque composé. Selon le critère précédemment énoncé, si $F_S < 1$, on est en présence d'une adsorption compétitive. Au contraire, si $F_S > 1$, une adsorption coopérative se produit [42].

Les valeurs de R_p obtenues en présence de chaque composé et du mélange (Tableau – IV.13), ont été utilisées afin d'estimer la valeur de “ F_S ” en présence du mélange optimisé. Les valeurs de “ F_S ” sont données dans le Tableau –IV.14 pour les différents mélanges.

Tableau-IV.13 : Données de calcul du facteur de synergie

<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	<i>R_p</i> (Ω cm ²)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)
Blanc	129.6	-	-
900 EBET	727.4	0.8218	82.18
700 EBRL	727,8	0.8200	82
800 EBRL	1115	0.8800	88
900 EBET + 700 EBRL	1166	0.8888	88.88
900 EBET + 800 EBRL	1347	0.9038	90.38

Tableau-IV.14 : Facteur de synergie “*F_S*” pour les différents mélanges testés

<i>C.</i> (mg L ⁻¹)	<i>F_S</i>
900 EBET + 700 EBRL	0.29
900 EBET + 800 EBRL	0.22

Nous pouvons aussi calculer le facteur de synergie à partir des valeurs mesurées des densités de courant de corrosion et du taux de recouvrement calculé à partir de ces mesures, dans les deux cas, en présence de tous les mélanges, les valeurs de “*F_S*” sont inférieures à l’unité. Selon le critère d’Aramaki, l’inhibition de la corrosion de l’acier A283 Gr-C se fait par une adsorption compétitive entre l’EBET et l’EBRL (effet de synergie) [45].

IV.3.3 Conclusion partielle :

Les résultats électrochimiques de l'effet de synergie des mélanges de l'EBET et l'EBRL vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier A283 Gr-C peuvent être résumés comme suit :

- Les propriétés inhibitrices de corrosion obtenues par le mélange EBET et EBRL, sont supérieures à celles obtenues en présence des extraits seuls. Parmi les formulations testées, le mélange contenant 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL a présenté la meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 91%.
- Les mesures électrochimiques mettent clairement en évidence un effet de synergie : diminution de la densité de courant de corrosion, diminution de la capacité de double couche et augmentation de la résistance de polarisation et donc un maximum de synergie est observé à la concentration de 900 mg L⁻¹ de l'EBET + 800 mg L⁻¹ de l'EBRL.
- Selon le critère d'Aramaki ($F_5 < 1$), il peut être expliqué par un mécanisme d'adsorption compétitive entre les deux extraits (les deux extraits sont adsorbés sur différents sites à la surface de l'acier).

Les résultats obtenus par les deux techniques (courbe de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique) sont en bon accord et aboutissent à la même conclusion.

Références

- [1] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash, "Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion," *Arab. J. Chem.*, 2013.
- [2] C. Kamal, and M. G. Sethuraman, "*Spirulina platensis* – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel," *Arabian J. Chem.*, vol. 5, pp. 155-161, 2012.
- [3] A. Y. El-Etre, "Inhibition of aluminium corrosion using *Opuntia* extract," *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 2485-2495, 2003.
- [4] M. P. Desimone, G. Gordillo, and S. N. Simison, "The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution," *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 4033–4043, 2011.
- [5] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh *et al.*, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 122, pp. 141-122, 2010.
- [6] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, M. S. I *et al.*, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 48, pp. 2765-2779, 2006.
- [7] C. H. Giles, T. H. Mceman, S. N. Nakhwa *et al.*, "Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm and its uses in diagnosis of adsorption

- mechanisms and measurement of specific surface area of solids,” *Journal of Chemical Society*, pp. 3972-3993, 1960.
- [8] G. Limosin, J. P. Gaudet, L. Charlet *et al.*, “Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement,” *Appl. Geochem.*, vol. 22, pp. 275-294, 2007.
- [9] J. U. Keller, and R. Staudt, "GAS ADSORPTION EQUILIBRIA, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms," Springer, ed., Springer Science + Business Media, Inc. Boston, 2005.
- [10] C. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle *et al.*, “Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors,” *Corros. Sci.* , vol. 67, pp. 281-291, 2013.
- [11] O. Krim, M. Bouachrine, B. Hammouti *et al.*, “ 2.5-Difuryl-N-Methylpyrrole as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl,” *Portugaliae Electrochim. Acta.*, vol. 26, pp. 283-289, 2008.
- [12] X. Li, S. Deng, and H. Fu, “Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract,” *Corros. Sci.*, vol. 62 pp. 163-175, 2012.
- [13] A. Hamdy, and N. S. El-Gendy, “Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium,” *Egypt. J. Pet.*, no. 22, pp. 17-25, 2013.
- [14] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante *et al.*, “Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckil* plant ” *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 687-695, 2011.
- [15] G. Banerjee, and S. N. Malhotra, “Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV, and Raman spectroscopy,” *Corrosion*, vol. 48, no. 1, pp. 10-15, 1992.
- [16] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon *et al.*, “Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques,” *Arabian J. Chem.*, 2011.
- [17] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani *et al.*, “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 131, pp. 621-633, 2012.
- [18] A. Singh, V. K. Singh, and M. A. Quraishi, “Aqueous extract of *Kalmegh* (*A. paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution,” *Int. J. Corros.* , Article in press, doi/10.1155/2010/275983.
- [19] G. Hodaifa, J. M. Ochando-Pulido, S. B. D. Alami *et al.*, “Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 49 pp. 526- 534, 2013.
- [20] M. A. Deyab, and S. S. A. El-Rehim, “Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil,” *J Taiwan Inst. Chem. Eng*, 2013.
- [21] F. Khoukhi, “Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz),” Thèse de Doctorat, Université de Boumerdes, 2008.
- [22] M. Sobhi, “Gatifloxacin as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions,” *Prot. Met. Phys. Chem.*, vol. 50, no. 6, pp. 825-832, 2014.
- [23] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi *et al.*, “Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 79, pp. 50-58, 2014.
- [24] A. Yurt, S. Ulutas, and H. Dal, “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253-2, pp. 919-925, 2006.
- [25] M. H. Hussin, and M. J. Kassim, “The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Encaria gambir* extract on mild,” *Mater. Chem. Phys.* , vol. 125, pp. 461-468, 2011.
- [26] J. C. d. Rocha, J. A. d. C. P. Gomes, and E. D’Elia, “Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts,” *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 2341-2348, 2010.

- [27] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P. Millet *et al.*, “Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor,” *Corros. Sci.*, vol. 69, pp. 389-395, 2013.
- [28] D. Landolt, “Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surfaces des métaux,” *Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne*, vol. 12, pp. 553, 1993.
- [29] S. Deng, and X. Li, “Inhibition by *Ginkgo leaves* extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 407-415, 2012.
- [30] G. Moretti, F. Guidi, and F. Fabris, “Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5 M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo [1,2-b][1,2] oxazole,” *Corros. Sci.*, vol. 76, pp. 206-218 2013.
- [31] A. K. Vijh, and B. E. Conway, “Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction,” *Chem. Rev.*, vol. 67-6, pp. 623-664, 1967.
- [32] M. Lebrini, “Synthèse et étude physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide,” Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2005.
- [33] F. Mansfeld, M. W. Kendig, and S. Tsai, “Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies,” *Corrosion*, vol. 37, pp. 301-307, 1981.
- [34] L. Li, X. Zhang, J. Lei *et al.*, “Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel,” *Corros. Sci.*, vol. 63, pp. 82-90, 2012.
- [35] E. A. Noor, “The impact of some factors on the inhibitory action of *Radish seeds* aqueous extract for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution,” *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 131, pp. 160-169, 2011.
- [36] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu *et al.*, “Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies,” *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 271-282, 2013.
- [37] R. Lopes-Sesenes, J. G. Gonzalez-Rodriguez, G. F. Dominguez-Patiño *et al.*, “Corrosion inhibition of carbon steel by extract of *Buddleia perfoliata*,” *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 2(2), pp. 77-90, 2012.
- [38] A. Bouyanzer, B. Hammouti, and L. Majidi, “Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl,” *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 2840-2843, 2006.
- [39] M. H. Gonzalez, “Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5 L- X65 en milieu CO₂,” Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2011.
- [40] A.-S. Bernard, S. Clède, M. Emond *et al.*, *Techniques expérimentales en Chimie: Réussir les TP aux concours*: Dunod, 2012.
- [41] N. Djeddi, M. Benahmed, E. Makhoulfi *et al.*, “Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution,” *Res Chem Intermed*, vol. 41, pp. 4595-4616, 2015.
- [42] K. Aramaki, and N. Hackerman, “Adsorption and corrosion inhibition effect of anions plus an organic cation on iron in 1M HCl and the HSAB principle,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134(8A), pp. 134,1896, 1987.
- [43] C. Cao, “On electrochemical techniques for interface inhibitor research,” *Corros. Sci.*, vol. 38, pp. 2073-2082, 1996.
- [44] A. Khamis, M. M. Saleh, and M. I. Awad, “Synergistic inhibitor effect of cetylpyridinium chloride and other halides on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄,” *Corros. Sci.*, vol. 66, pp. 343-349, 2013.
- [45] L. Larabi, and Y. Harek, “Effect of Iodide Ions on Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ by Poly (4-Vinylpyridine),” *Portugaliae Electrochim. Acta.*, vol. 22, no. 3, pp. 227-247, 2004.

Conclusion générale

Cette thèse s'insère dans le cadre de l'utilisation de produit naturel de la biodiversité Algérienne pour des fins de protection des métaux usuels contre la corrosion.

L'objectif de ce travail donc est d'évaluer les propriétés inhibitrice des extraits de deux plantes de la famille des Apiaceae vis-à-vis de la corrosion de l'acier A283 Gr-C destiné pour la fabrication des réservoirs de stockage des hydrocarbures.

A l'issue de cette étude, les extraits des deux plantes ont pu être évalués et les différents résultats obtenus ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- Une bonne concordance entre les résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales.
- Les extraits comme étant des inhibiteurs de corrosion ayant un caractère mixte, ils se comportent à la fois anodiques et cathodiques.
- Les deux extraits de la plante *Reutera lutea* s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de Freundlich qui favorise l'adsorption ultérieure d'autres molécules (polycouche pouvant se produire), tandis que les deux extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir qui est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire.
- L'action de ces extraits sur la surface de l'acier est basée sur un mécanisme d'adsorption à la surface du métal par formation d'un film protecteur bloquant ainsi les sites actifs, qui a pour conséquence, la diminution des densités de courants de corrosion et l'augmentation de la résistance de polarisation.
- Les extraits butanolique des deux plantes participent à une adsorption physique plus forte par formation d'un film protecteur plus adhérent et plus efficace que celles des extraits dichlorométhane.

- Les propriétés inhibitrices de différentes associations de l'extrait butanolique de la plante *Reutera lutea* et l'extrait butanolique de la plante *Elaeoselinum* ont été étudiées. Ceci a été réalisé dans le but d'obtenir une formulation inhibitrice de corrosion qui assure d'avantage une bonne efficacité inhibitrice. En effet, un maximum d'efficacité a été obtenu en présence de 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL. Le diagramme d'impédance relevé au potentiel de corrosion pour ces concentrations met clairement en évidence un effet de synergie. Celui-ci est expliqué par un mécanisme d'adsorption coopérative des deux extraits.

On peut toutefois conclure en affirmant que les extraits des deux plantes testés pour inhiber l'acier au carbone dans le milieu acide, possèdent de bonnes propriétés inhibitrices et peuvent être utilisés comme des inhibiteurs de corrosion.

Perspectives

Afin de mieux comprendre l'effet de synergie (adsorption compétitive) d'autres extraits de produits naturels peuvent être testés.

Les extraits des plantes de la famille des Apiaceae évalués au cours de ce travail de thèse représentent une perspective d'avenir pour la protection contre la corrosion en milieu chlorhydrique. Ceci constitue un point très important pour l'utilisation de ces extraits qui permettent d'augmenter la fiabilité des équipements construits en aciers au carbone.

De plus, il serait approprié d'analyser plus en détail la surface des échantillons en acier, afin d'établir avec plus de précision la formation de produits de corrosion et leur interaction avec les extraits des plantes, dans le but d'améliorer la capacité de protection contre la corrosion de ces produits.

Annexes

Sommaire des Annexes

Annexe 1	Composition chimique des aciers	129
Annexe 2	Fiche ASTM du matériau d'étude	130

Annexe 1

Composition chimique des aciers

Auteur	Désignation de l'acier	Composition chimique												
		C %	Mn %	Si %	S %	P %	Cr %	Ni %	Nb %	Ti %	Mo %	Cu %	Al %	V %
M. Lebrini	C38	0.36	0.66	0.27	0.02	0.015	-	-	-	-	-	-	-	-
X. Li	Acier laminé à froid	0.07	0.3	0.01	0.010	0.022	-	-	-	-	-	-	0.030	-
H. Bentrah	API 5L X42	0.2	1.18	0.1	0.01	0.025	0.4	0.4	0.035	0.02	-	-	-	-
Sigircik	Acier doux	0.113	0.45	0.046	0.023	0.026	0.007	-	-	-	0.004	0.008	-	0.003
M.A. Hegazy	Acier au carbone	0.08	-	0.028	0.015	0.025	-	-	-	-	-	-	0.026	-
A.A. Khadom	Acier doux	0.041	0.311	-	0.007	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
A. Bouyanzer	Acier doux	0.21	0.05	0.38	0.05	0.09	-	-	-	-	-	-	0.01	-
B.M. Mistry	Acier doux	0.19	0.05	0.37	0.06	0.09	-	-	-	-	-	-	0.01	-
A. Nazeer	Acier au carbone	0.20	0.60	0.003	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
S. Umoren	X60	0.15	1.26	0.035	0.008	-	0.036	0.03	-	-	-	-	0.083	0.017
M. Tezeghdenti	Acier au carbone	0.22	0.089	0.024	0.004	0.046	0.009	0.014	-	0.08	-	0.027	0.034	0.016
K. Zakaria	Acier au carbone	0.07	0.19	0.03	-	0.02	0.05	-	-	-	-	0.12	0.02	-
M. Sobhi	Acier au carbone	0.26	1.35	-	0.05	0.04	-	-	0.005	0.03	-	-	-	0.02
G. Ji et al.	Acier doux	0.21	0.05	0.58	0.05	0.09	-	-	-	-	-	-	0.01	-
M. Faustin	C38	0.36	0.66	0.27	0.02	0.015	0.21	-	-	-	0.02	0.22	0.06	-
M.V. Fiori-Bimbi	Acier doux	0.21	0.05	0.38	0.05	0.09	-	-	-	-	-	-	0.05	-
H. Keles	Acier au carbone	0.398	0.351	0.061	-	-	0.042	0.188	0.031	-	-	0.112	-	-
D. Daoud	Acier doux	0.076	0.192	0.026	-	0.012	0.050	0.050	-	-	-	0.135	0.023	-

Annexe 2

Fiche ASTM du matériau d'étude



Designation: A 283/A 283M – 98

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19426
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

Standard Specification for Low and Intermediate Tensile Strength Carbon Steel Plates¹

This standard is issued under the fixed designation A 283/A 283M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This specification² covers four grades (A, B, C, and D) of carbon steel plates of structural quality for general application.

1.2 When the steel is to be welded, a welding procedure suitable for the grade of steel and intended use or service is to be utilized. See Appendix X3 of Specification A 6/A 6M for information on weldability.

1.3 The values stated in either inch-pound units or SI units are to be regarded separately as standard. Within the text, the SI units are shown in brackets. The values stated in each system are not exactly equivalents; therefore, each system is to be used independently of the other, without combining values in any way.

1.4 For plate produced from coil, the additional requirements, including additional testing requirements and the reporting of additional test results, of Specification A 6/A 6M apply.

1.5 This specification contains notes or footnotes, or both, that provide explanatory material. Such notes and footnotes, excluding those in tables and figures, do not contain any mandatory requirements.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

A 6/A 6M Specification for General Requirements for Rolled Structural Steel Bars, Plates, Shapes, and Sheet Piling³

3. General Requirements for Delivery

3.1 Material furnished under this specification shall conform to the requirements of the current edition of Specification A 6/A 6M, for the ordered material, unless a conflict exists in which case this specification shall prevail.

3.1.1 Coiled product is excluded from qualification to this specification until it is decoiled, leveled and cut to length. Plates produced from coil means plates that have been cut to individual lengths from a coiled product and are furnished without heat treatment. The processor decoils, levels, cuts to length and marks the product. The processor is responsible for performing and certifying all tests, examinations, repairs, inspections or operations not intended to affect the properties of the material. For plate produced from coils, two test results shall be reported for each qualifying coil.

NOTE 1—Additional requirements regarding plate produced from coil are described in Specification A 6/A 6M.

4. Process

4.1 The steel shall be made by one or more of the following processes: open-hearth, basic-oxygen, or electric-furnace.

5. Chemical Requirements

5.1 The heat analysis shall conform to the requirements prescribed in Table 1.

5.2 The steel shall conform on product analysis to the requirements prescribed in Table 1, subject to the product analysis tolerances in Specification A 6/A 6M.

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee A-1 on Steel, Stainless Steel, and Related Alloys, and is the direct responsibility of Subcommittee A01.02 on Structural Steel for Bridges, Buildings, Rolling Stock, and Ships.

Current edition approved Sept. 10, 1998. Published December 1998. Originally published as A 283 – 46T. Last previous edition A 283/A 283M – 97.

² For ASME Boiler and Pressure Vessel Code applications, see related Specification SA-283/SA 283M in Section II of that Code.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.04.

ASTM A 283/A 283M
TABLE 1 Chemical Requirements

Elements	Heat Analysis, %			
	Grade A	Grade B	Grade C	Grade D
Carbon, max	0.14	0.17	0.24	0.27
Manganese, max	0.90	0.90	0.90	0.90
Phosphorus, max	0.035	0.035	0.035	0.035
Sulfur, max	0.04	0.04	0.04	0.04
Silicon				
Plates 1½ in. [40 mm] and under, max	0.40	0.40	0.40	0.40
Plates over 1½ in. [40 mm]	0.15–0.40	0.15–0.40	0.15–0.40	0.15–0.40
Copper, min % when copper is specified	0.20	0.20	0.20	0.20

TABLE 2 Tensile Requirements^a

	Grade A	Grade B	Grade C	Grade D
Tensile strength, ksi [MPa]	45–60 [310–415]	50–65 [345–450]	55–75 [380–515]	60–80 [415–550]
Yield point, min, ksi [MPa]	24 [165]	27 [185]	30 [205]	33 [230]
Elongation in 8 in. [200 mm], min, % ^b	27	25	22	20
Elongation in 2 in. [50 mm], min, % ^b	30	28	25	23

^a See Specimen Orientation under the Tension Tests section of Specification A 6/A 6M.

^b For plates wider than 24 in. [600 mm], the elongation requirement is reduced two percentage points. See elongation requirement adjustments in the Tension Tests section of Specification A 6/A 6M.

6. Tensile Requirements

6.1 Material as represented by the test specimens shall conform to the requirements as to tensile properties prescribed in Table 2.

SUPPLEMENTARY REQUIREMENTS

Supplementary requirements shall not apply unless specified in the order or contract. Standardized supplementary requirements for use at the option of the purchaser are listed in Specification A 6/A 6M. Those that are considered suitable for use with this specification are listed by title:

- | | |
|--|---|
| S2. Product Analysis, | S8. Ultrasonic Examination, |
| S3. Simulated Post-Weld Heat Treatment of Mechanical Test Coupons, | S14. Bend Test, and |
| S5. Charpy V-Notch Impact Test, | S15. Reduction of Area. |
| S6. Drop Weight Test, | S97. <i>Limitation on Rimmed or Capped Steel:</i> |
| | S97.1 The steel shall be other than rimmed or capped. |

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

Résumé

L'efficacité inhibitrice des deux extraits : dichlorométhane et butanolique des deux plantes *Reutera lutea* et *Elaeoselinum thapsioides* (Apiaceae) obtenues par le procédé de macération et extraction, pour protéger l'acier A283 Gr-C contre la corrosion dans un milieu acide, a été évaluée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Les résultats de l'étude montrent que l'extrait butanolique des deux plantes agit comme inhibiteur plus au moins efficace, par rapport l'extrait dichlorométhane les deux extraits sont des inhibiteurs de type mixte. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice a été étudié dans une plage de température allant de 293 K à 323 K, montrant ainsi une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de l'efficacité inhibitrice des extraits dichlorométhane et butanolique. L'adsorption des molécules des extraits de la plante *Reutera lutea* se fait selon l'isotherme de Freundlich, tandis que l'adsorption des extraits de la plante *Elaeoselinum thapsioides* se fait selon l'isotherme de Langmuir et qu'ils sont physisorbés sur la surface métallique. La morphologie des surfaces en absence et en présence des extraits ont été examinées par MEB qui révèle des surfaces moins endommagées en présence des extraits par rapport à la surface métallique sans l'ajout de l'extrait. L'effet synergétique du mélange de l'extrait butanolique de la plante *Reutera lutea* et l'extrait butanolique de la plante *Elaeoselinum thapsioides* sur l'inhibition de l'acier vis-à-vis de la corrosion a été étudié et les résultats obtenus montrent que le pouvoir de protection du mélange EBET-EBET est supérieur à celle de l'EBRL ou de l'EBET pris individuellement et l'inhibiteur idéal est un composé de 900 mg L⁻¹ de l'EBET et 800 mg L⁻¹ de l'EBRL assurant une inhibition moyenne de l'ordre de 91 %.

Mots clés : Inhibition de la Corrosion, acier au carbone, extraits de plante, adsorption, méthode gravimétrique, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique.