

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de La Recherche
Scientifique



Université 20 Août 1955 Skikda



Faculté de Technologique

Département de Génie Mécanique

D012118021D

THESE

présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Science

Spécialité : Génie Mécanique

Option : mécanique des matériaux et des surfaces

Par

DOB KARIMA

Thème : Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux.

Devant le jury

Président	Legouera Messaoud	Professeur	Université 20 août 1955 Skikda
Rapporteur	Zouaoui Emna	Professeur	Université 20 août 1955 Skikda
Examineur	Abderrahmane Sihem	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	Bellaouar Ahmed	Professeur	Université des Frères Mentuori Constantine

09/07/ 2018

Remerciement

Remercions Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie chimique et environnement(LGCES) , Université 20 août 1955 Skikda sous la direction de Madame Zouaoui Emna, professeur à la Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés et Péetrochimie Université 20 août 1955- Skikda, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de proposer et de diriger ce travail, Je la remercie pour son soutien et son encadrement scientifique nécessaire à l'accomplissement de ce travail, pour sa disponibilité ainsi que pour son enthousiasme.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur M.Medjram Directeur du laboratoire LGCES, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse et Je mentionne particulièrement mon mari Kamel Hallaci .

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Legouera messoud, Professeur à l'université 20 août 1955 Skikda, pour sa disponibilité, ses orientations et l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider le jury de ce travail.

J'exprime ma gratitude à Madame Abderrahmane Sihem, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinatrice.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur Bellaouar Ahmed Professeur à l'université des Frères Mentuori Constantine, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et de faire partie de mon jury de thèse.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail A la flamme qui éclaire ma vie et me guidé vers le droit chemin, à Ma très chère mère, Dalila.

A mon très cher père, Abdelkader, pour son soutien sans limite

Sa patience et ses sacrifices.

A ma très chère mère pour ton soutien et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, Je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A mon très cher père, Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elles ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A mon mari Kamel Hallaci et ma plus belle fille djoury rym

Plus qu'un remerciement, je dédie cette thèse à mon mari, mon amour, ton aide précieuse sur ce projet, ta compréhension, sans toi ce projet n'aurait jamais pu être mené jusqu'au bout, merci de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières lignes de cette thèse. Merci d'être là tous les jours et d'être toujours à mes côtés pour traverser ces étapes de ma vie. Je prie dieu le tout puissant pour qu'il te donne bonheur et prospérité. A ma fille, la lumière de ma vie, le plus beau don de dieu, avec vous je partage le plus sacré lien spirituel et affectif.

A mes frères : Hichem, Fayçal, Lamine, AHCEN

A mes sœurs : Hanane, Sara ,wiam

Et leurs enfants

A toute ma famille et ma belle famille.

A tous mes amis et mes collègues

Résumé

Ce travail étudie l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A106 Gr B, dans NaCl 3% et HCl 1M auxquels ont été ajoutés des inhibiteurs verts et non toxiques à différentes concentrations. Des mesures potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour caractériser le mode d'action de chaque inhibiteur afin d'optimiser sa concentration dans le milieu d'étude.

-Dans NaCl 3%, le safran et le curcuma sont les inhibiteurs verts de corrosion testés à des concentrations de (0,005 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,04)g/L, et à différentes température (298 ; 313 ; 323 ; 333) K. Les efficacités inhibitrices augmentaient avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur mais diminuaient avec l'augmentation de la température. Les résultats obtenus montrent une efficacité optimale avec 0,04 g / L qui sont de l'ordre de 78% et 96% successivement pour le curcuma et le safran. Les deux inhibiteurs verts agissent comme un inhibiteur de type mixte. L'adsorption des molécules inhibitrices correspond à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, ces molécules inhibitrices ont suivi l'adsorption physique à la surface de l'acier au carbone.

-Dans HCl 1M, les extraits de *Thapsia garganica* (extrait de méthanol(I), extrait de l'acétate d'éthyle(II)) sont les inhibiteurs verts de corrosions ont été examinés aux concentrations (0,005 ; 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04) g/L, pour protéger l'acier au carbone A 106 Gr B contre la corrosion. L'efficacité inhibitrice de 96% a été atteinte avec l'addition de 0,04g/L d'extrait méthanolique, et 95% de l'extrait d'acétate d'éthyle à la température 298K. Les extraits se comportent comme des inhibiteurs de corrosion de type mixte et sont spontanément adsorbés sur la surface de l'acier physisorption de deux extraits est mieux décrite par le modèle d'adsorption de Langmuir.

Le mécanisme d'inhibition pour les différents inhibiteurs expérimentés a été également étudié en calculant les paramètres thermodynamiques et d'activation comme (ΔG_{ads}), (E_a), (ΔH_a) and (ΔS_a).

Mots Clés : Acier au carbone ; Milieu aqueux ; inhibiteurs verts ; Méthode électrochimique.

Abstract

This work investigates the corrosion inhibition of A106 Gr B carbon steel, in NaCl 3% and HCl 1M to which green and nontoxic inhibitors were added at different concentrations. Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy measurements were used to characterize each inhibitor action mode to optimize its concentration in the medium.

-In NaCl 3%, saffron and curcuma are the green corrosion inhibitors tested at concentrations of (0,005 ;0,01 ;0,02 ;0,04)g/L at the different temperature (298;313;323;333) K. the inhibition efficiencies increased with increase in the concentrations of the inhibitor but decreased with rise in temperature. The obtained results show an optimal efficiency with 0.04 g/L which are ordered of 78% and 96% successively for curcuma and saffron. The substances act as a mixed type inhibitor. Adsorption of the inhibitor molecules corresponds to Langmuir adsorption isotherm.

-In HCl 1M, The extracts of *Thapsia garganica* (The extracts of methanol (extract I) and ethyl acetate (extract II)) are the green corrosion inhibitors that have been examined at concentrations (0,005 ;0,01 ;0,02 ;0,03 ;0,04)g/L, to protect A106 Gr B carbon steel against corrosion. The inhibition efficiency of 96% was achieved with the addition of 0,04g/L of methanolic extract and 95% with ethyl acetate extract in 298 K. The extracts behaves are a mixed type corrosion inhibitors and is spontaneously adsorbed on the steel surface. Physisorption of two extracts is best described by the Langmuir adsorption model.

The mechanism of inhibition for the different experimented inhibitors was also investigated by calculating the thermodynamic and activation parameters like (ΔG_{ads}), (E_a), (ΔH_a) and (ΔS_a).

Keywords: Carbon steel; Aqueous medium; Green inhibitors; Electrochemical method.

ملخص

هذا العمل يحقق في تثبيط تآكل A106 غرام B الكربون الصلب ، في 3% من كلوريد الصوديوم و 1 مول من حمض الهيدروكلوريك حيث تم إضافة مثبطات خضراء وغير سامة بتركيزات مختلفة. استخدمت القياسات بوتنتيوديناميك، الطيفي و مقاومة الطيفي الكهروكيميائية لوصف طريقة عمل كل مثبط، لتحسين تركيزها في البيئة المسببة للتآكل.

في 3% كلوريد الصوديوم، الزعفران والكرم هي مثبطات التآكل الخضراء التي تم اختبارها في تركيزات (0.005، 0.01، 0.02، 0.04) غرام / لتر في درجات حرارة مختلفة (298؛ 313؛ 323؛ 333) كالفن. نلاحظ زيادة في كفاءة المثبطة مع زيادة تركيزات المانع و انخفاض مع زيادة درجة الحرارة. أظهرت النتائج أن الكفاءة المثلى هي 0.04 غرام / لتر وهي من الترتيب 78% و 96% تباعا للكرم والزعفران. الدراسة بينت أن كل من المثبطات الخضراء هي بمثابة مثبطة مختلطة. أما بالنسبة لامتزاز جزيئات المثبطات فإنه يتوافق مع إيسوترم لانغموير ، هذه الجزيئات المثبطة تتبع الامتزاز الفيزيائي على سطح الكربون الصلب.

في 1 مول من حمض الهيدروكلوريك ، مستخلصات الديراس (مستخلص الميثانول (I)، مستخلص أسيتات الإيثيل (II)) هي مثبطات التآكل الخضراء التي تم فحصها في تركيزات (0.005، 0.01، 0.02، 0.03، 0.04) غرام / لتر، لحماية الكربون الصلب A 106 غرام B ضد هذا التآكل. تم التحقق من أن كفاءة المثبطة يساوي 96% عند إضافة 0.04 غرام / لتر من المستخلص الميثانولي، و 95% مع مستخلص أسيتات الإيثيل عند نفس التركيز (0.04 غرام / لتر) في درجة حرارة 298 كالفن. تتصرف المستخلصات كمثبطات تآكل مختلطة النوع ويتم امتزازها بشكل عفوي على سطح الفولاذ. الامتزاز الفيزيائي للمستخلصين هو أفضل وصف وذلك من خلال نموذج الامتزاز لانجموير.

كما تم ت دراسة آلية تثبيط مختلف الم واد التي تم اختبارها من خلال حساب إعدادات

الديناميكية الحرارية ومعلمات التنشيط مثل (ΔG_{ads}) و (E_a) و (ΔH_a) و (ΔS_a).

الكلمات الرئيسية: الكربون الصلب؛ الوسط المائي؛ مثبطات خضراء؛ طريقة الكهروكيميائية .

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur la corrosion	
I. Généralités sur la corrosion	05
I.1. Définition.	05
I.2. Mécanisme de corrosion.	06
I.3. Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau.	09
I.4. Facteurs de corrosion.	09
I.5. Les différentes formes de la corrosion (morphologie).	10
I.5.1. La corrosion générale.	11
I.5.2. La corrosion atmosphérique.	12
I.5.3. La corrosion localisée.	13
I.5.3.1. La corrosion galvanique.	13
I.5.3.2. La corrosion par piqûres:	14
I.5.3.3. La corrosion par effet de crevasse.	15
I.5.3.4. La corrosion intergranulaire.	15
I.5.4. Les cas particuliers de fissuration sous contrainte.	16
I.5.4.1. La corrosion sous contrainte.	16
I.5.4.2. La fatigue-corrosion.	17
I.5.4.3. La fragilisation par l'hydrogène.	18
I.5.5. La biocorrosion.	19
I.6. Diagramme de Pourbaix.	20
I.7. la corrosion des aciers au carbone.	22
I.7.1. Corrosion uniforme des aciers au carbone	24
Références bibliographiques	31
Chapitre II : Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion	
II. Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion	34
II.1 Historique	34
II.2 Définition	34

II.3. Critère d'efficacité	35
II.4 Conditions et domaine d'utilisation	36
II.5 Les classes d'inhibiteurs	37
II.5.1 Classification par domaine d'application	37
II.5.1.1 Inhibition en milieu acide	37
II.5.1.2 Inhibition en milieu neutre	38
II.5.1.2.1 Inhibition par passivation	38
II.5.1.2.2 Inhibition par précipitation	38
II.5.1.3 Inhibition en phase gazeuse	38
II.5.1.4 Inhibiteurs pour peintures	38
II.5.2 Classement selon la nature de la molécule inhibitrice	39
II.5.2.1 Les inhibiteurs organiques	39
II.5.2.2 Les inhibiteurs minéraux	40
II.5.3 Classement selon le mode d'action	40
II.5.3.1 Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle)	41
II.5.3.1.1 Les inhibiteurs anodiques	42
II.5.3.1.2 les inhibiteurs cathodiques	42
II.5.3.1.3 les inhibiteurs mixtes	43
II.5.3.2 Classification par mécanisme réactionnel	43
II.5.3.2.1 Inhibition par passivation	43
II.5.3.2.2 Inhibition par précipitation	44
II.5.3.2.3 Inhibition par élimination de l'agent corrosif	44
II.5.3.2.4 Inhibition par adsorption	44
II.5.3.2.4.1 Adsorption physique	45
II.5.3.2.4.2 Adsorption chimique (Chimisorption)	45
II.6 Isotherme d'adsorption	46
II.6.1 Isotherme Langmuir	46
II.6.2 Isotherme Temkin	47
II.6.3 Isotherme de Frumkin	48

II.7. Mécanismes d'action dans la solution aqueuse	48
II.8. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice	49
II.9 L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles	50
II.9.1 Aperçu bibliographique sur Les inhibiteurs naturels de corrosion	51
Références bibliographiques	67
Chapitre III : Méthodes et Conditions expérimentales	
III. Méthodes expérimentales	79
III.1. Les méthodes électrochimiques	79
III.1.1. Courbes de polarisation	79
III.1.1.1 Cinétique d'activation pure (transfert de charge)	80
III.1.1.2 Cinétique de diffusion (ou transfert de matière)	82
III.1.1.3 Contrôle mixte	82
III.1.1.4 Avantages et inconvénients de la technique	84
III.1.2. Resistance de polarisation	85
III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	86
III.1.3.1 Définition et principes	87
III.1.3.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist	91
III.1.3.2 .1 Transfert de charge	91
III.1.3.2 .2 Hétérogénéités de surface	92
III.1.3.2.3 Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie	93
III.1.3.2.4 Electrode poreuse	93
III.1.3.2.5 Etape d'adsorption	94
III.2. Préparation de l'électrode et de l'électrolyte.	95
III.2.1. Electrode de travail.	95
III.2.1.1. Composition chimique	95
III.2.1.3. Caractéristiques mécaniques	95
III.2.1.3. Elaboration de l'électrode de travail.	96
III.2.2. Electrolyte	97
III.2.3 Inhibiteur testé	97

III.2.4 Appareillage et conditions de travail	99
Références bibliographiques	102
<i>Chapitre VI : Résultats et discussion</i>	
IV.1. Introduction	106
IV.2. Données botaniques	106
IV.2.1 Le curcuma	106
IV.2.1.1 Classification de la plante curcuma longa	106
IV.2.1.2 Description	107
IV.2.1.3. Propriétés	109
IV.2.2. Le safran	110
IV.2.2.1 Classification de la plante Crocus sativus	111
IV.2.2.2 description	112
IV.2.2.3 Propriétés	114
IV.2.3 Thapsia garganica	114
IV.2.3.1 Classification de la plante Thapsia garganica	115
IV.2.3.2 Description de la plante	116
IV.2.3.3 Propriétés	116
IV.3. Résultats et discussion	116
IV.3.1 Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A106 Gr B par le curcuma et le safran dans NaCl 3%	116
IV.3.1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique	117
IV.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	119
IV.3.1.3 Etude comparative	124
IV.3.1.4 Isotherme d'adsorption	125
IV.3.1.5 Effet de la température	128
IV.3.2 Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A 106 Gr B par les extraits de <i>Thapsia garganica</i> dans l'acide chlorhydrique 1 M	134
IV.3.2.1 Courbes de polarisation potentiodynamique	134
IV.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	137
IV.3.3. Etude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques	142

IV.3.2.4 Isotherme d'adsorption	142
IV.3.2.4 L'effet de la température	146
Références bibliographiques	152
<i>Conclusion générale</i>	161

LISTE DES FIGURES

N°	Nom des figures	Page
Chapitre I : Généralités sur la corrosion		
Figure I.1	Mécanisme de corrosion des aciers ordinaires en présence de chlore	07
Figure I.2	Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion	08
Figure I.3	Schéma simplifié de l'influence de la corrosion dans le choix d'un matériau	09
Figure I.4	Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	11
Figure I.5	Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier	13
Figure I.6	Conditions requises à la corrosion galvanique	14
Figure I.7	Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.	14
Figure I.8	schéma de la corrosion cavernueuse développée sous joint sur l'acier inoxydable 316L immergé en eau de mer artificielle à 50°C	15
Figure I.9	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	16
Figure I.10	Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope	17
Figure I.11	défaillance par la fatigue corrosion d'un tube d'économiseur à basse pression de HRSG	18
Figure I-12	La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique	19
Figure I.13	Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire	19
Figure I.14	Diagramme de pourbaix à 25°C	22
Figure I.15	Solubilité des hydroxydes ferreux en fonction du Ph	26
Figure I.16	Solubilité des hydroxydes ferriques en fonction du Ph	26
Figure I.17	Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de charge	29
Figure I.18	Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissout par exemple)	30

Chapitre II : Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion		
Figure II.1	Propriétés des inhibiteurs	35
Figure II.2	Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	41
Figure II.3	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	42
Figure II.4	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	43
Figure II.5	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	44
Figure II.6	Schéma descriptif de l'adsorption physique	45
Figure II.7	Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux	49
Chapitre III : Méthodes et Conditions expérimentales		
Figure.III.1	Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure	82
Figure.III.2a	Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} = I_L$)	83
Figure.III.2b	Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} < I_L$)	83
Figure.III.3	Détermination graphique de la résistance de polarisation	85
Figure.III.4	Schéma d'une fonction de transfert	87
Figure III.5	Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à E_{corr} avec $I_0=0$	89
Figure III.6	Exemple de diagrammes de Bode	89
Figure III.7	Représentation des courbes d'impédance sous la forme de diagramme de Niquist (à droite) attendues pour les circuits électriques schématisés à gauche	90

Figure III.8	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent	91
Figure III. 9	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent	92
Figure III. 10	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent	93
Figure III. 11	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent	94
Figure III. 12	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent	94
Figure III.13	Microstructures optiques du tube en acier au carbone A 106 Gr B à deux grossissements différents, (a) à un grossissement de 100 et (b) à un grossissement de 400	96
Figure III.14	Electrode de travail.	96
Figure.III.15	schéma d'un rota vapeur	99
Figure.III.16	Potentiostat piloté par ordinateur	100
Figure III.17	Montage électrochimique	100
Chapitre VI : Résultats et discussion		
Figure IV.1	La plante curcuma longa	107
Figure IV.2	curcuma est une épice précieuse	108
Figure IV.3	Effets potentiels de la curcumine sur de nombreuses affections	110
Figure IV.4	structure chimique de la curcumine	110
Figure IV .5	la plante Crocus sativus	112
Figure IV.6	l'épice du safran	113
Figure IV.7	structures moléculaires des quatre métabolites secondaires du safran à activité biologique	113

Figure IV.8	la structure chimique de thapsigargine(Tg).	115
Figure IV.9.	Photographies des racines et des parties aériennes de <i>Thapsia garganica</i> L.(Anonymes A: feuilles, B: fleurs, C: graines).	115
Figure IV.10	Courbes de polarisation de l'acier enregistrées après 30 min d'immersion, à 298 K dans NaCl 3% contenant différentes concentrations (A) curcuma ; (B) safran	117
Figure IV.11	Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone 106 Gr B dans NaCl 3% en absence et en présence des différentes concentrations de (A) curcuma ;(B) safran.	120
Figure IV.12	Diagrammes d'impédance représente Bode pour l'interface de l'acier A 106 Gr B dans une solution NaCl 3% en présence des inhibiteurs (a) représente le module, (b) représente l'angle de déphasage	120
Figure IV.13	circuits équivalents	122
Figure IV.14	Histogramme comparatif entre l'efficacité obtenu par les mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance,(A) curcuma, (B) safran.	124
Figure IV. 15a	Isothermes d'adsorption de Langmuir pour curcuma(A); safran(B) sur l'acier au carbone dans NaCl 3% à différentes concentrations.	125
Figure IV.15b	Isothermes d'adsorption de Temkin pour curcuma(A); safran(B) sur l'acier au carbone dans NaCl 3% à différentes concentrations.	126
Figure IV.15c	Isothermes d'adsorption de Frumkin pour curcuma(A); safran (B) sur l'acier au carbone dans NaCl 3% à différentes concentrations.	126
Figure IV.16	Courbes de polarisation pour l'acier au carbone A106 Gr B dans NaCl 3% à différentes températures.	129
Figure IV.17	Courbes de polarisation pour l'acier au carbone, dans NaCl 3% contenant la concentration optimale (A). Curcuma ; (B). Safran à différentes températures.	129
FigureIV.18	diagramme d'Arrhenius de $\ln(I_{corr})$ versus $1 / T \cdot 10^{-3}$ pour la corrosion de l'acier au carbone dans 3% de NaCl en absence et en présence de curcuma et de safran	132

Figure IV.19	Tracé d'Arrhenius de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ versus $1/T$.10 ⁻³ pour la corrosion de l'acier au carbone dans 3% de NaCl en absence et en présence du curcuma et du safran.	133
Figure IV.20.	Courbes de polarisation de l'acier au carbone enregistrées après 30 min d'immersion, à 298 K dans HCl 1 M en absence et en présence des différentes concentrations d'extrait (I) et (II).	135
Figure IV.21	Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone avec différentes concentrations des extraits.	138
Figure IV.22	Diagrammes d'impédance en représentation de Bode pour l'acier A 106 Gr B dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs (a) le module, (b) l'angle de déphasage	138
Figure IV.23	.Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte	139
Figure IV.24.	Histogramme comparatif entre l'efficacité obtenu par les mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance,(A) Extrait (I), (B) Extrait (II).	142
Figure IV.25a	Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'extrait (I) extrait (II) sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations	143
Figure IV.25b	Isothermes d'adsorption de Temkin pour l'extrait (I) extrait (II) sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations	144
Figure IV.25c	Isothermes d'adsorption de Frumkin pour l'extrait (I) extrait (II) sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations	144
Figure IV.26	Courbes de polarisation pour l'acier au carbone A106 Gr B dans HCl 1M à différentes températures.	148
Figure IV.27	Courbes de polarisation de l'acier au carbone, dans du HCl 1M avec la concentration optimale à différentes températures de l'extrait (I) et de l'extrait (II).	148
Figure IV.28	Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de la concentration optimal des deux extraits.	150
Figure IV.29	droite d'Arrhenius calculé à partir de $\ln I_{\text{corr}}/T = f(1/T)$ pour l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de 0.04 g/L pour extrait (I) et (II).	151

Liste des Tableaux

N°	Nom des Tableaux	Page
Chapitre I : Généralités sur la corrosion		
Tableau I.1	Principaux facteurs de corrosion	10
Chapitre II : Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion		
Tableau II.1	les inhibiteurs verts de la corrosion de l'acier	55
Chapitre III : Méthodes et Conditions expérimentales		
Tableau III.1	Composition chimique de l'acier au carbone A 106 Gr B	95
Tableau III.2	Caractéristiques mécaniques de l'acier au carbone A 106 Gr B	95
Tableau III.3	Caractéristiques physicochimiques de NaCl	97
Tableau VI.4	Caractéristiques physicochimiques de HCl.	98
Chapitre VI : Résultats et discussion		
Tableau IV.1	Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'acier au carbone dans NaCl 3% à diverses concentrations de (A) curcuma; (B) safran	118
Tableau IV.2	Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans NaCl 3% contenant différentes concentrations d'inhibiteur (A, B) à 298 K.	123
Tableau IV.3	Les valeurs de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes	127
Tableau IV.4	Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier au carbone dans NaCl 3% contenant du curcuma et du safran à différentes concentrations.	127
Tableau IV.5	Paramètres électrochimiques en absence et en présence de la concentration optimale de Curcuma (A); safran (B) dans NaCl 3% pour les différentes températures.	130
Tableau IV.6.	Paramètres Thermodynamique de l'acier au carbone dans la solution NaCl 3% en absence et en présence de la concentration optimale du curcuma et du safran.	132
Tableau IV.7	Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone A 106 Gr B dans HCl 1M sans et avec les différentes concentrations d'ex-	135

	trait (I); (II).	
Tableau IV.8	Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans HCl 1 M en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur (I, II) à 298 K	140
Tableau IV.9	La valeur de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes	144
Tableau IV.10	Paramètres adsorption relatifs à l'adsorption des deux extraits sur l'acier au carbone A 106 Gr B dans HCl 1M.	145
Tableau IV.11	Paramètres électrochimiques en absence et en présence de la concentration optimale de l'extrait (I); et extrait (II) dans HCl 1M pour les différentes températures.	149
Tableau IV.12	Paramètres thermodynamique de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de la concentration optimal d'extraits (I) et (II).	150

Liste des symboles et abréviations

pH : potentiel d'hydrogène

CSC : corrosion sous contrainte

J_i : le flux de l'espèce i

C_i : concentration de l'espèce i

v : la vitesse de fluide

D_i : coefficient de diffusion

E : potentiel

I : courant global.

I_{corr} : courant de corrosion.

E_p : potentiel de pique

E_a : potentiel d'abandon

J : la densité de courant de transfert de charge (A.m^{-2})

J_0 : la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre.

α : le coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$)

F : constante de faraday (96500C.mol^{-1})

R : constante des gaz parfaits

T : température (en K)

η : surtension

J_a : la densité de courant anodique

J_c : la densité de courant cathodique

η_a : surtension anodique

η_c : surtension cathodique

β_a : coefficients de Tafel anodique

β_c : coefficients de Tafel cathodique

E_{rev} : potentiel réversible

E_{corr} : potentiel de corrosion

E : potentiel global.

J_{cor} : la densité du courant de corrosion

R_p : résistance de polarisation

Pt : contre électrode en platine

E_R : Electrode de référence

E_T : Electrode de travail

I_{corr} : Courant de corrosion

I : Densité de courant de transfert de charge ($A.cm^{-2}$)

I_0 : Densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur

I_{inh} : Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur

$E\%$: Efficacité inhibitrice

δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm)

n : nombre d'électrons (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction)

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

θ : Taux de recouvrement de surface

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption

V_{des} : Vitesse de désorption

K_{des} : Constante d'équilibre de désorption

b : Coefficient d'adsorption

a : Constante d'interaction entre les particules adsorbé

v : Vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

z : Valence du métal

$Z(w)$: L'impédance

$|Z|$: Le module de l'impédance

φ : Le déphasage

Z_r : La partie réelle de l'impédance

Z_j : La partie imaginaire de l'impédance

R_{ct} : Résistance de transfert de charge

C_{dl} : Capacité de double couche

CPE : Élément de constante de phase

Y_0 : La constante de CPE

n : L'exposant de CPE

j : Le nombre imaginaire

ω : La pulsation angulaire

f : la fréquence angulaire

d : L'épaisseur du dépôt

S : Surface de l'électrode

ε^0 : Permittivité du milieu

ε : Constante diélectrique

ΔG_{ads} : L'énergie libre d'adsorption standard (kJ/mol)

R^2 : Coefficient de corrélation

E_a : L'énergie d'activation (kJ/mol)

ΔH_a : L'enthalpie (kJ/mol)

ΔS_a : L'entropie (kJ/mol)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'étude de la corrosion des métaux en milieu aqueux est destinée avant toute chose à servir l'action industrielle de la lutte contre la corrosion. Néanmoins, ceci n'empêche pas les études de corrosion de s'appuyer en permanence sur les plus récents développements de la connaissance scientifique. La corrosion est ainsi devenue un domaine extrêmement polyvalent où l'on peut confronter quotidiennement les résultats les plus avancés de la recherche fondamentale et l'expérience acquise par la pratique industrielle [1].

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Elle affecte en effet de nombreuses structures, particulièrement, les matériaux métalliques, et peut être définie comme une dégradation physique du matériau et de ses propriétés chimiques sous l'influence de paramètres divers de son environnement. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les contraintes qui lui sont imposées [2, 3,4].

Les aciers au carbone sont largement employés pour les structures industrielles, leur résistance à la corrosion dépend fortement de la vitesse d'agitation du milieu corrosif, de la température et de la teneur en dioxygène dissous... Les mécanismes de corrosion des aciers au carbone sont assez complexes. Après plusieurs années, leur surface peut se recouvrir d'une couche de produits de corrosion assez épaisse constituée d'un mélange de phases où le fer est présent aux degrés d'oxydation +2 et +3 [5] .

Plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développés, parmi lesquelles l'utilisation des inhibiteurs de corrosion synthétiques ou naturels est l'une des meilleures méthodes en raison de leur rentabilité et facilité d'application dans l'industrie [6] .

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui est en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées ces composés, depuis une cinquantaine d'années, ont abouti à proposer des produits

ou des mélanges de produits correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [7,8].

L'inhibition de la corrosion à base de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [9].

Le présent travail consiste à étudier le comportement corrosif d'un acier au carbone A 106 Gr B, utilisé dans l'industrie pétrolière (complexe de CP2K), pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de *safran*, *curcuma* et les extraits du *Thapsia garganica* (extrait méthanoïques, extrait de l'acétate d'éthyle) dans deux milieux différents.

Les mesures stationnaires et non stationnaire sont devenues un moyen efficace pour quantifier la réactivité du matériau.

Nous avons structuré la thèse en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur la corrosion des matériaux métalliques (définition, mécanisme, facteurs, formes ...). Nous présentons succinctement des éléments généraux sur les aciers au carbone et leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

Le deuxième chapitre est un aperçu sur les inhibiteurs de la corrosion des aciers, suivis d'une revue bibliographique récente liée à l'utilisation des inhibiteurs naturels à base des plantes pour la protection des métaux, dans des milieux corrosifs.

Les dispositifs expérimentaux (matériaux, électrolyte et montages), le protocole d'extraction préparatoire des inhibiteurs à partir des plantes dans ce travail sont présentés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre dans un premier temps décrit les critères de sélection des substances naturelles. Il présente ensuite les résultats obtenus et leurs discussions, ces résultats sont divisés en deux grandes parties (A) et (B):

A- L'étude de l'action inhibitrice de deux inhibiteurs verts qui sont le curcuma et le safran dans le milieu NaCl 3% sur l'acier au carbone A 106 Gr B. Pour cela nous avons examinés l'efficacité inhibitrice de chaque composé dans son milieu d'étude par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, cette étude accompagnée par la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur.

B- L'étude du comportement électrochimique de l'effet inhibiteur des extraits du *thapsia garganica* (extrait du méthanol (I) ; extrait de l'acétate d'éthyle (II)) sur l'acier au carbone A 106 Gr B dans le milieu HCl 1M.

Cette étude réalisée aux différentes concentrations des inhibiteurs examinés et aux différentes températures pour chaque concentration optimale.

Une discussion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus et proposera les perspectives générales.

Références bibliographiques

- [1]. H.UHLIG, " corrosion et protection ". Ed. DUNOD, Paris (1970), pp 87-102,
- [2]. D. LANDOLT, "Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux", (1993)
- [3]. F. El-Taib Heakal, A.S. Fouda, M.S. Radwan, " Inhibitive effect of some thiadiazole derivatives on C-steel corrosion in neutral sodium chloride solution", *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) PP. 26–36.
- [4]. N. Muthukumar, et al , "1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures", *Materials Chemistry and Physics*, 115 (2009) PP. 444–452.
- [5]. G . Béranger, G . Henry, G. Surs, " Le livre De L'acier ", Ed. Technique et documentation . Lavoisier, Paris, (1994), PP. 04.
- [6]. NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) PP. 79.
- [7]. I.B. Obot, E.E. Ebenso, I. A. Akpan, Z. M. Gasem, Ayo S. Afolabi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013)PP. 12874 – 12883.
- [8]. I.B. Obot, et al , "Thermodynamic and Density Functional Theory Investigation of Sulphathiazole as Green Corrosion Inhibitor at Mild Steel/Hydrochloric Acid Interface", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) PP. 1978 – 1996.
- [9]. D. Benmessaoud Left , M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, " Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium) ", *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) PP. 855-866.

CHAPITRE I

Généralités sur la corrosion

I. Généralités sur la corrosion

I.1. Définition.

Le terme de corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer [1]. La corrosion affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Evans [2] puis Wagner et Traud [3] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique, en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons. Comme toute réaction, une réaction électrochimique n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage d'un état initial à un état final entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système [4]. Si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante. La vitesse de la réaction doit être appréciable, autrement dit, sa cinétique ne doit pas être nulle. En milieu neutre et aéré (en eau salée par exemple), le produit de corrosion du fer est la rouille, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [4].

Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de *rouille*. Ce produit, composé d'oxydes plus ou moins hydratés, ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite *aqueuse* et c'est la forme la plus fréquemment rencontrée en construction métallique. D'autres formes de corrosion peuvent se manifester dans des conditions particulières. La corrosion est un phénomène électrochimique ; cela signifie qu'il se crée des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes, l'anode, se consomme au bénéfice de l'autre, la cathode qui reste intacte. L'électrolyte est constitué par l'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée.

Dans le monde industrialisé, l'utilisation de l'acier comme matériau 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 au carbone est aussi un facteur important qui encourage son utilisation, et ce, au détriment d'autres métaux tels l'aluminium ou l'acier inoxydable. Par contre, l'acier doux est un alliage qui est plus susceptible d'être dégradé par des phénomènes de corrosion.

L'acier maintenu dans un milieu alcalin bénéficie généralement d'une couche d'oxyde passive. Cette mince couche adhère fortement à la surface du métal et élimine tout contact que pourrait avoir l'alliage avec l'oxygène et l'eau. Ce phénomène d'autoprotection des matériaux est appelé passivation. Elle disparaît lorsque le milieu environnant subit une diminution du pH, favorisant aussi sa corrosion.

En effet, le principal mécanisme du processus de corrosion des aciers dans les milieux salins est associé à la pénétration des ions chlore. Les chlorures ont deux effets dans les mécanismes de corrosion : en plus de leur destruction de la couche passive superficielle, ils facilitent le transport des ions en diminuant la résistivité de l'électrolyte.

I.2. Mécanisme de corrosion.

Le phénomène de corrosion débute avec la création d'une pile électrochimique qui se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés.

En milieu aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques élémentaires simultanées.

Dans la zone anodique, on a par exemple:



Les ions ferreux Fe^{2+} passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} . Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (2) ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (3) :



Les ions hydroxyde OH^- formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux Fe^{2+} et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque les concentrations des ions ferreux et hydroxyde le permettent :



Ce composé peut ensuite s'oxyder pour former de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté ou de la magnétite Fe_3O_4 ou évoluer en goethite ou lépidocrocite, respectivement α ou γ - FeOOH . Ces composés, en recouvrant la surface métallique, forme une couche de passivation qui peut s'avérer protectrice selon son étanchéité. En effet, la porosité de cette couche va contrôler les vitesses de corrosion.

Une cellule de corrosion n'existe que lorsqu'un potentiel électrochimique est présent. Le potentiel électrochimique peut être généré de deux façons, soit par une différence dans la nature des métaux ou par une différence de concentration de certains ions au voisinage de l'acier (cas des Cl^-). La *figure I.1* présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers en présence de chlorure [5].

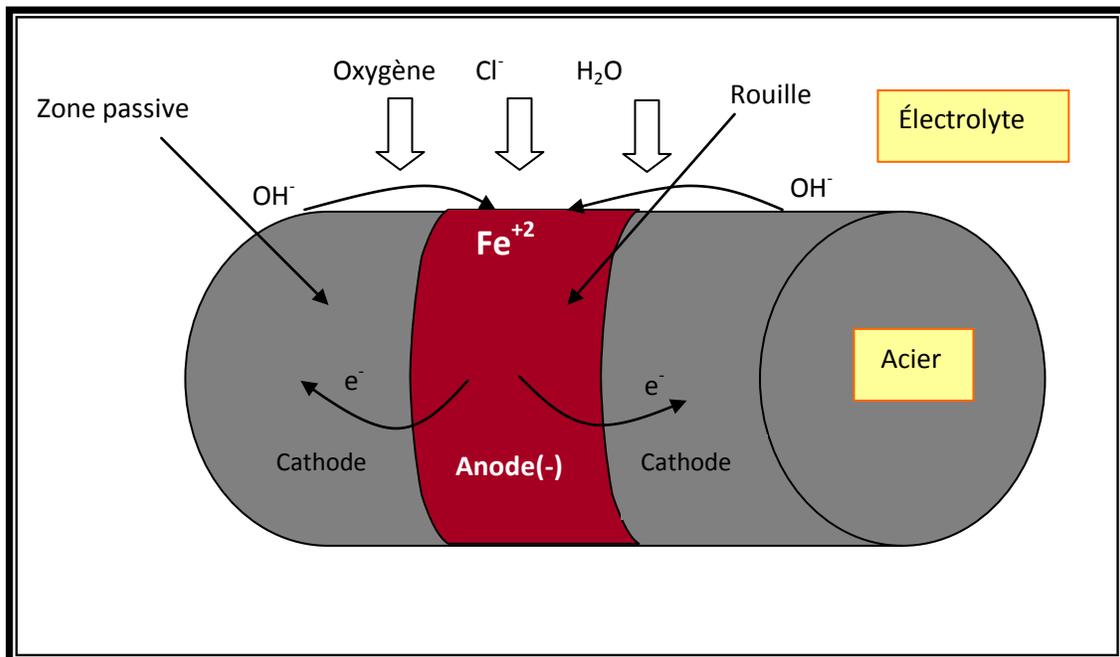


Figure I.1: Mécanisme de corrosion des aciers ordinaires en présence de chlorure [5].

- La réduction d'oxygène sur les aciers

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages du fer en milieu aéré.

Selon YEAGER, le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. On compte donc des matériaux sur lesquelles la réduction complète en eau se produit avec la formation d'un intermédiaire peroxyde d'hydrogène (graphite, or, mercure...). Le mécanisme est dit en série par opposition au mécanisme parallèle qui implique une réduction à quatre et deux électrons. Le platine notamment catalyse la réduction directe de l'oxygène selon le processus à 4 électrons [6].

Selon DELAHAY la réduction d' O_2 sur le fer en solution phosphate à pH 6, fait apparaître un nombre apparent d'électrons variant de 2 au potentiel de $-0,2$ V/ENH à 4 pour des potentiels inférieurs à $-0,6$ V/ENH. Ces résultats indiquent une production de peroxyde d'hydrogène dont la quantité décroît lorsque le potentiel diminue [7].

Selon LE BOZEC, l'oxygène fait partie des éléments oxydants les plus abondants sur la planète et joue donc un rôle très important dans les mécanismes de corrosion des matériaux métalliques en eau de mer. La **Figure I.2** représente, de façon très simplifiée, les différents processus anodique et cathodique se produisant à la surface d'un métal (acier) lors de la corrosion [8].

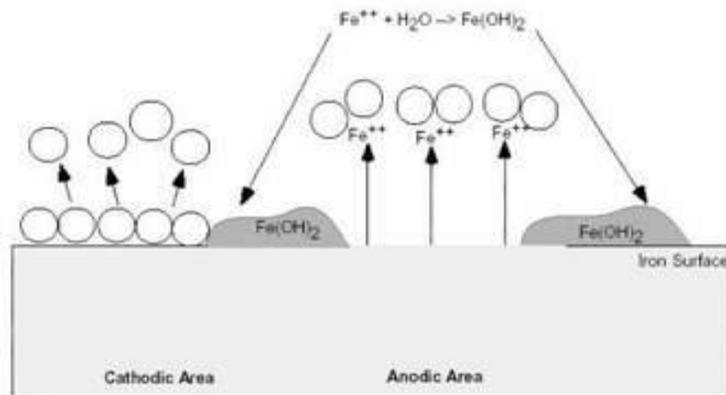


Figure I.2: Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion [8].

I.3. Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau.

Le choix d'un matériau pour la construction d'un équipement résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs :

- Compromis entre la résistance à la corrosion et d'autres propriétés comme la résistance mécanique, la facilité de mise en œuvre, le soudage, les délais de livraison.
- Compromis entre la durée de vie de l'équipement et la durée de vie estimée du matériau.

Le synoptique de la **Figure I.3** résume les différents compromis qui règlent le choix d'un matériau dans la construction d'un appareil ou d'une installation.

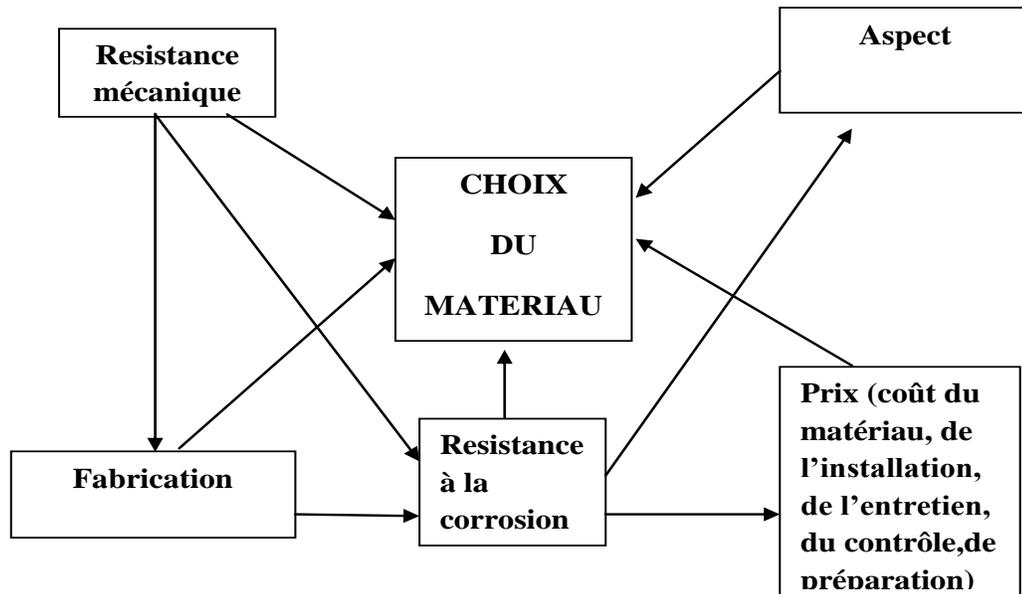


Figure I.3 : Schéma simplifié de l'influence de la corrosion dans le choix d'un matériau [9] .

I.4. Facteurs de corrosion.

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le **tableau I.1** résume les principaux facteurs de corrosion .

Tableau. I.1 : Principaux facteurs de corrosion [10] .

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif ; -Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, H₂S) ; -Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ; - Présence de bactéries.
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ; - Impuretés dans l'alliage, inclusions ; - Traitements thermiques, mécaniques ; - Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface, défaut de fabrication ; -Emploi d'inhibiteurs ; -Croûtes d'oxydes superficielles ; - Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement ; - Température ; - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ; - Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).

I.5. les différentes formes de la corrosion (morphologie).

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : extérieur de l'objet qu'elle affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la **corrosion générale**, de la **corrosion par piqûre**, ou encore de la **corrosion intergranulaire**. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la **corrosion sous contrainte**, de la **corrosion par effet de crevasse** ou de la **corrosion-érosion**.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles.

I.5.1. La corrosion générale.

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène.

Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit ou non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts (*Figure I.4.*).



Figure I.4.: Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [11].

La vitesse de corrosion est, en général, exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Ces deux grandeurs sont bien évidemment reliées par la masse volumique du matériau considéré (pour les aciers on a sensiblement $1 \text{ g.dm}^{-2}.\text{an}^{-1} = 12 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$).

Dans certains cas particuliers, cette corrosion générale peut être notablement accélérée par l'action d'agents extérieurs ou couple matériau-milieu environnant. C'est le cas par exemple du phénomène connu sous le nom de "Corrosion par Courants Vagabonds". La corrosion générale résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau : la réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation

d'un oxyde, passage en solution), et la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H^+ , O_2 dissous...).

La réaction anodique se traduit par un passage de courant du métal vers le milieu environnant. Si, pour une cause quelconque, il existe une fuite de courant du matériau vers le milieu, le métal se corrodera beaucoup plus rapidement que ne le laissait prévoir le couple matériau-milieu. C'est notamment le cas pour des canalisations enterrées au voisinage de conducteurs électriques ou de sources de courant (tramway, postes de soudage...), ou pour des conduites d'eau ou de gaz utilisées frauduleusement comme prises de terre et auxquelles sont raccordées des appareils domestiques défectueux. Dans ce dernier cas, on se prémunit contre ce phénomène en plaçant un manchon isolant à la sortie de la partie enterrée.

La corrosion générale des matériaux enterrés peut aussi être accélérée par la présence de bactéries, notamment lorsque le sol est riche en sulfures (par exemple des pyrites) ou en sulfates. Ce phénomène, connu sous le nom de "biocorrosion", résulte de la production d'espèces oxydantes par les bactéries présentes dans le milieu ou fixées à la surface du matériau sous la forme d'un "biofilm".

Le cas de corrosion générale le plus fréquemment rencontré reste toutefois le phénomène de *corrosion atmosphérique* que nous allons aborder de manière plus détaillée.

I.5.2. La corrosion atmosphérique .

Comme son nom l'indique, la corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier, l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte (*Figure I.5*) [12].

La vitesse de corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte. Elle est donc en sens comparable à la corrosion en milieu liquide à ceci près qu'il n'y a pas évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte et que ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors de phases de séchage pour se reformer lors de phases d'humidité élevée.

Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

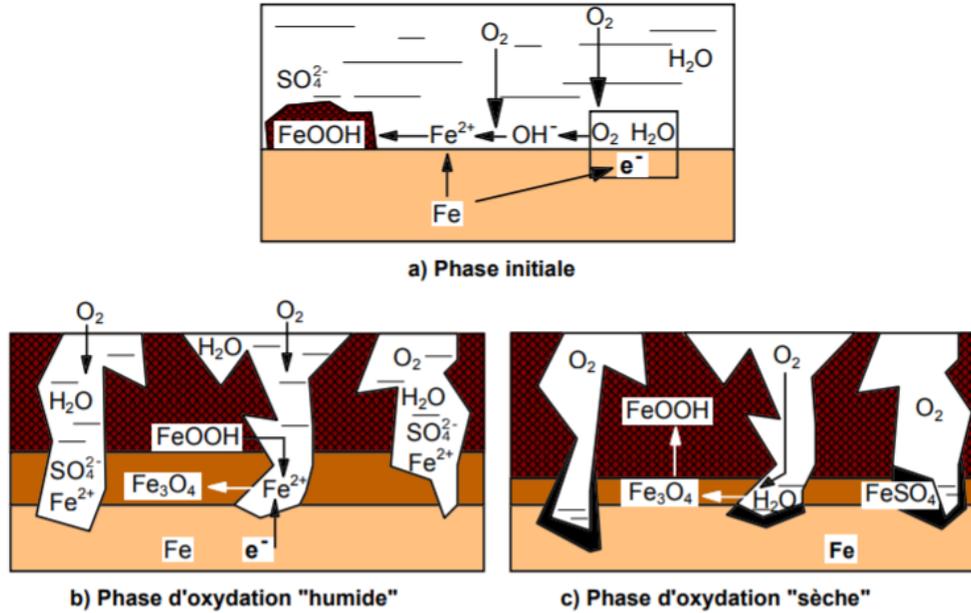


Figure 1.5.: Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier [12].

I.5.3. La corrosion localisée.

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

I.5.3.1. La corrosion galvanique .

C'est une des formes les plus courantes de la corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (*Figure 1.6*) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface.

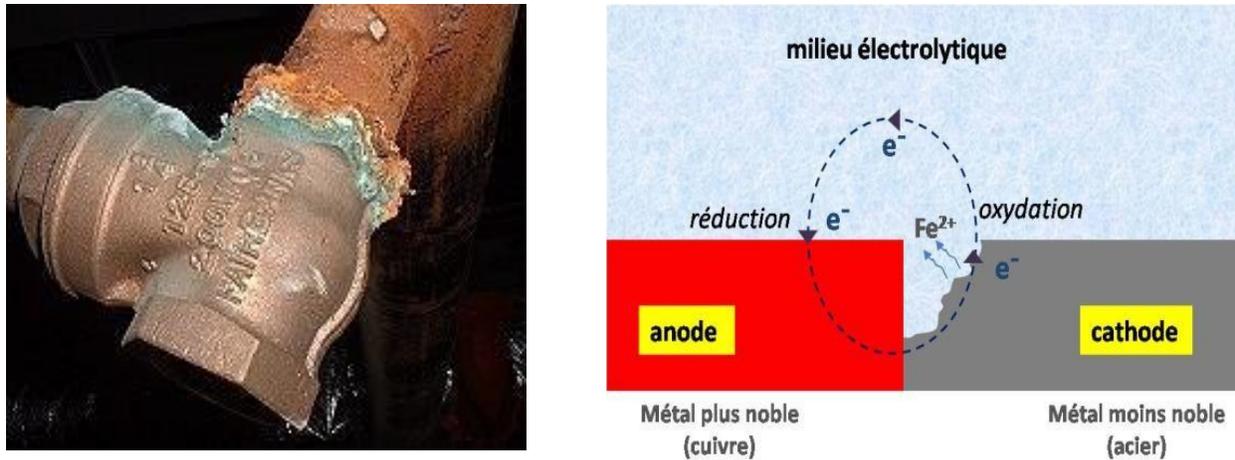


Figure I.6: Conditions requises à la corrosion galvanique [13].

I.5.3.2. La corrosion par piqûres :

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais pitting corrosion, de pit : puits, trou), et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre. Dans la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable selon le schéma de la *Figure I.7* [14], on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

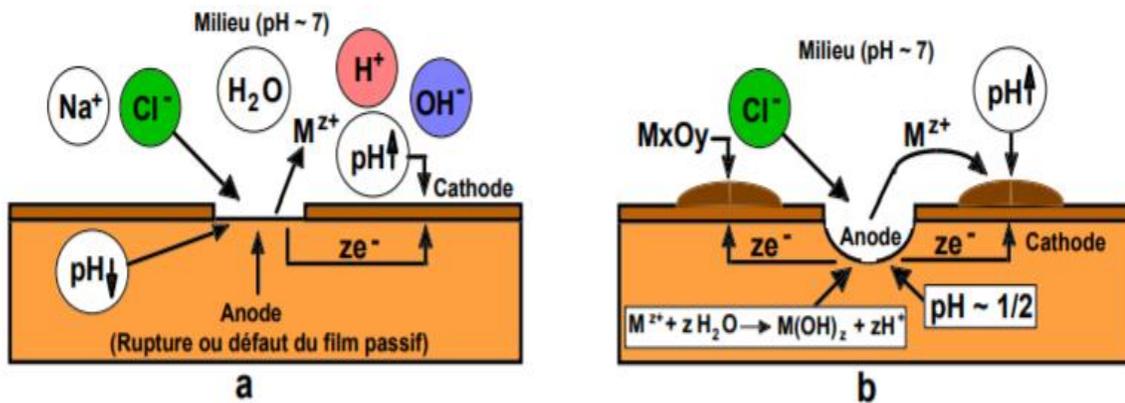


Figure I.7: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [14].

I.5.3.3. La corrosion par effet de crevasse.

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures (chlorures par exemple). Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse (*Figure I.8*) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.

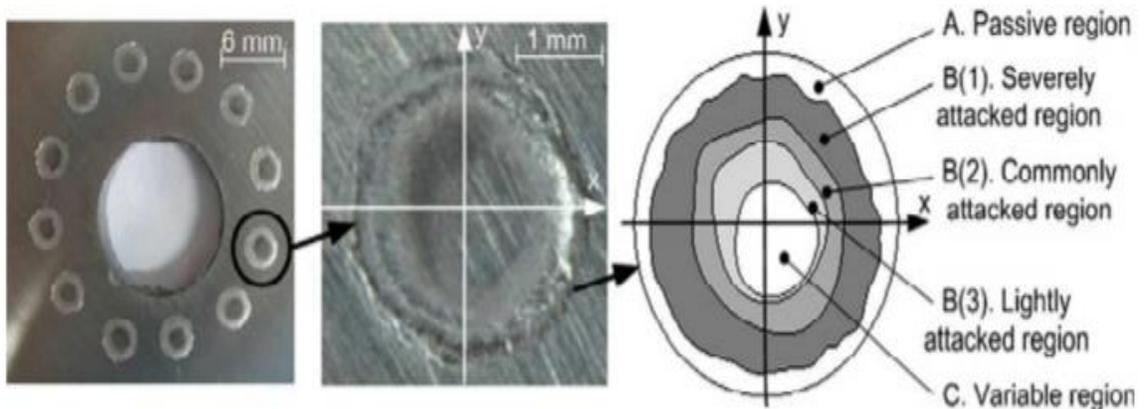


Figure I.8 : schéma de la corrosion caverneuse développée sous joint sur l'acier inoxydable 316L immergé en eau de mer artificielle à 50°C [15].

I.5.3.4. La corrosion intergranulaire .

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (*Figure I.9*). En effet, ces derniers en 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.

Cette forme de corrosion qui peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte de matière relativement faible est souvent difficile à détecter par un examen non destructif. Elle peut survenir dans les alliages d'aluminium, associée à la formation d'intermétalliques comme

Al_3Mg_2 ou $CuAl_2$ et s'explique alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent toutefois les aciers inoxydables.

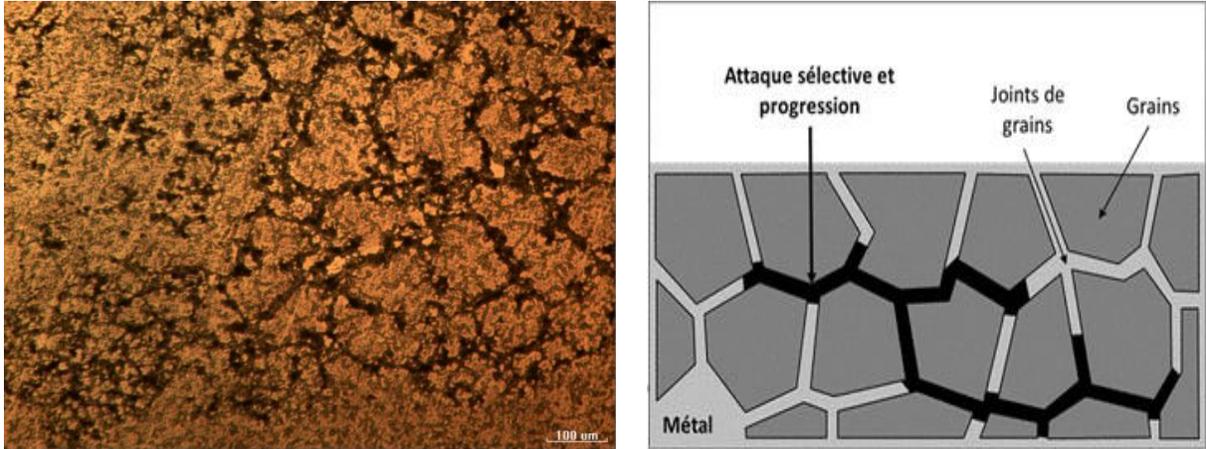


Figure I.9: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [13].

I.5.4. Les cas particuliers de fissuration sous contrainte.

Bien que les phénomènes que nous allons évoquer dans ce paragraphe relèvent à la corrosion localisée, leur caractère particulier de synergie entre sollicitation mécanique et corrosion ainsi que l'importance de leur impact dans le domaine industriel impose de leur réserver un traitement particulier. La corrosion par fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement regroupe les phénomènes suivants:

- La corrosion sous contrainte.
- La fatigue corrosion.
- La fragilisation par l'hydrogène.

I.5.4.1. La 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

caractérisé par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (**Figure I.10**). Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture **Fissures de CSC** présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible.

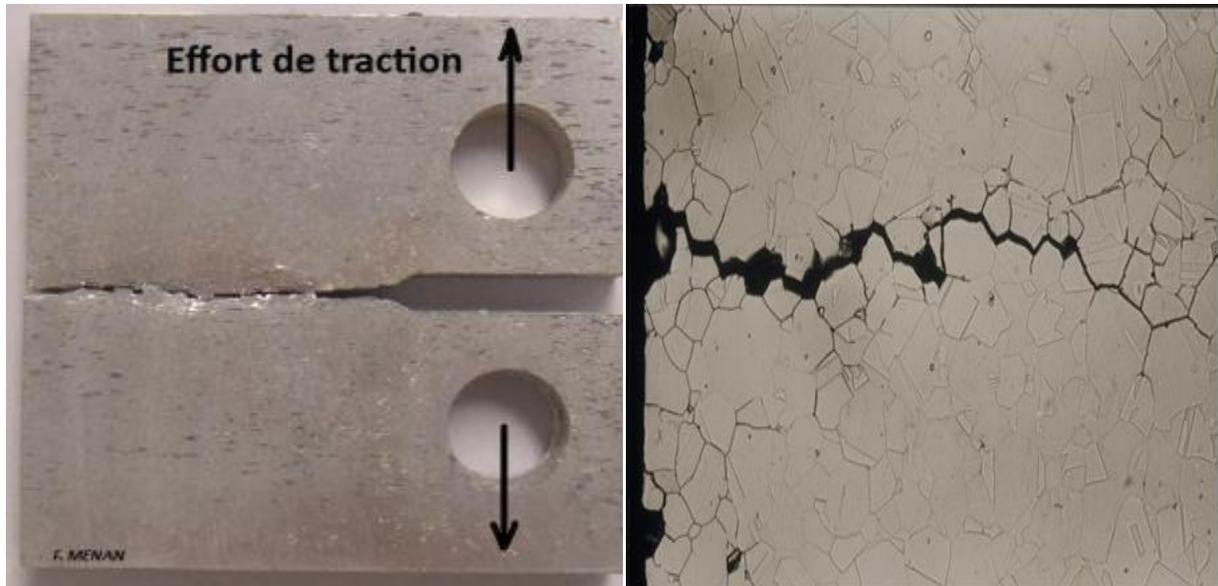


Figure I.10 : Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope [16] .

I.5.4.2. La fatigue-corrosion.

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la **Figure I.11** .

Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique), par exemple lors de cycles de chauffage-refroidissement de structures.

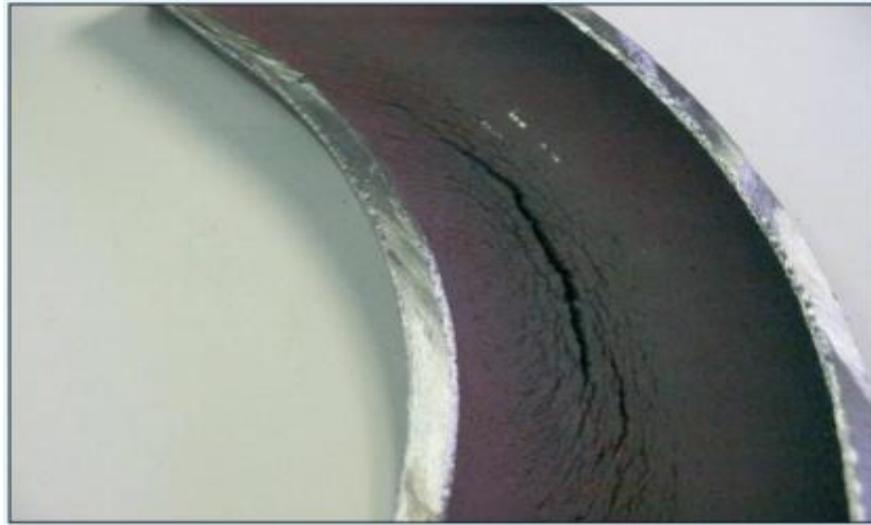


Figure I.11 : Défaillance par la fatigue- corrosion d'un tube d'économiseur à basse pression [17].

I.5.4.3. La fragilisation par l'hydrogène.

Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux en modifiant les propriétés. On peut distinguer trois sources possibles d'hydrogène :

- *- Présence dans l'installation sous forme gazeuse (industrie pétrolière par exemple).
- *- Formation par polarisation cathodique.
- *- Formation par réaction de corrosion.

D'une façon générale, la fragilisation par l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées (aciers martensitiques, alliages de titane...) et se traduit, comme la corrosion sous contrainte, par la propagation rapide de fissures. Bien que plusieurs mécanismes puissent être évoqués, la fragilisation est liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique. L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus difficile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures.

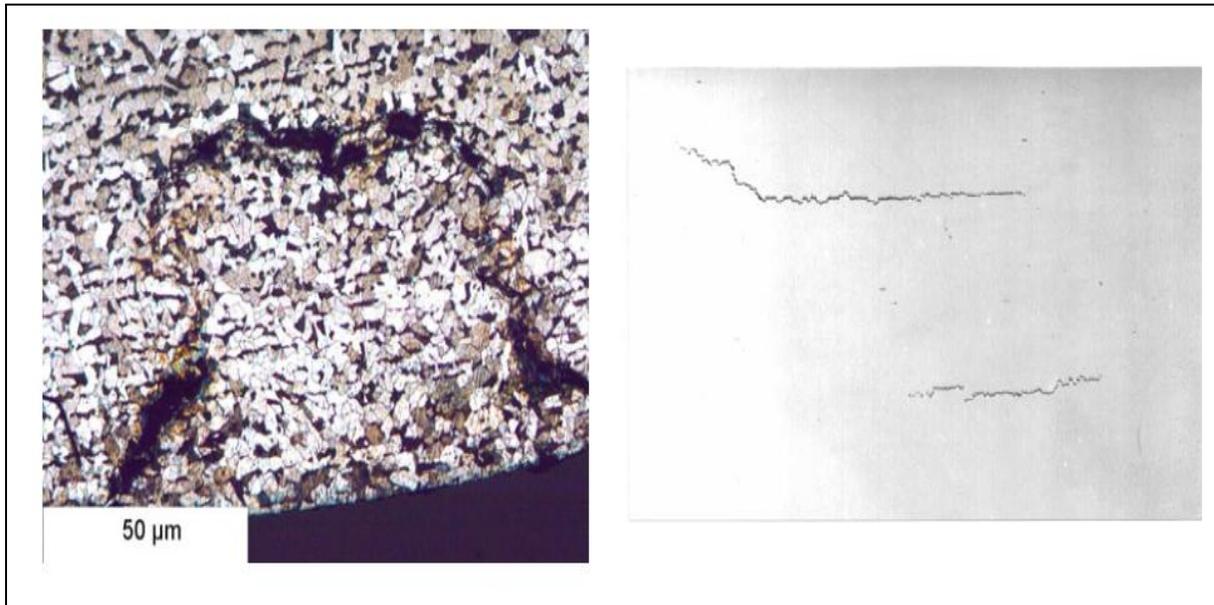


Figure I-12 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique [18].

I.5.5. La biocorrosion.

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne (*Figure I.13*), rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un *biofilm*.

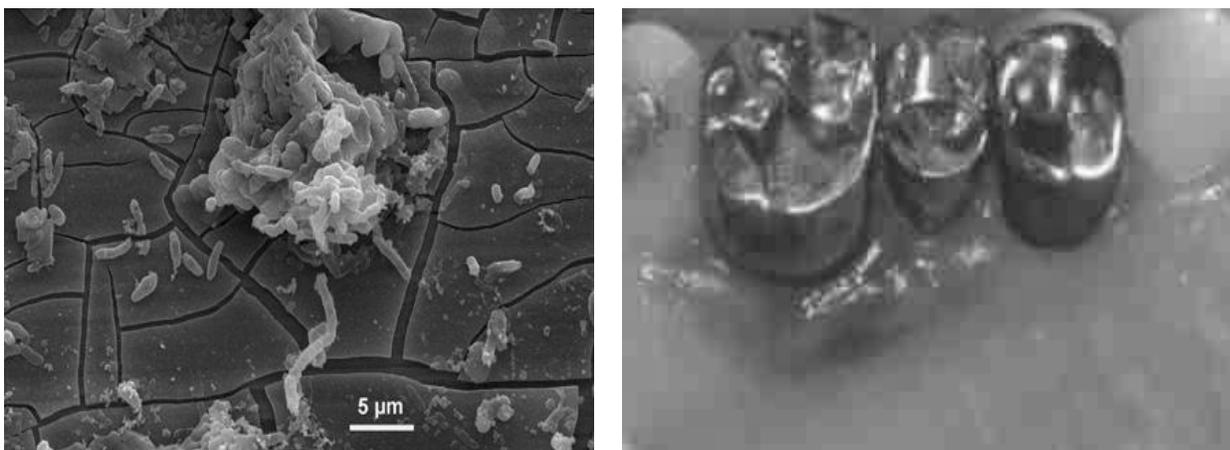


Figure I.13 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire [19].

La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une des réactions cathodiques ou anodiques, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. L'action des bactéries est donc ici purement électrochimique, et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais à la modification de la cinétique d'une corrosion existante ou à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système [19].

I.6. Diagramme de POURBAIX.

Lorsqu'on considère la corrosion d'un métal dans l'eau pure, plusieurs réactions ont lieu, elles peuvent se classer en 3 catégories [20,21].

Les réactions chimiques pures, ce sont des réactions acido-basiques où seules les échanges d'eau, de protons et d'ions hydroxydes ont lieu.

Les réactions d'oxydoréductions pures où seules des échanges d'électrons ont lieu.

Les réactions mixtes où l'échange concerne tous les éléments (électrons, protons molécules d'eau, et ions hydroxydes)

Ces réactions sont représentées par des droites d'équilibre dans un diagramme **E-PH** et divisent le plan en domaines où seule une espèce donnée est thermodynamiquement stable [23].

Selon l'état et la nature de l'espèce considérée on distinguera 3 domaines:

- Les domaines de corrosion (espèce stable: ion, solide poreux)
- Les domaines de passivité (espèce stable : solide isolant)
- Les domaines d'immunité (espèce stable pure).

La représentation du diagramme de corrosion du fer est donnée par la *figure I.14* [20].

- **Domaine de corrosion**

Le domaine de corrosion est le domaine où l'espèce thermodynamiquement stable est un ion du métal (ion simple ou ion complexe)

Dans ce domaine, le métal se corrodera sans perturbation. L'importance de l'aire de ce domaine dans le diagramme est un indice à la sensibilité de ce métal à la corrosion,

- Domaine de passivité

C'est le domaine où l'espèce stable est un composé solide (en général un oxyde). La formation de ces oxydes se fait durant le processus de corrosion où on assiste à une déposition simultanée de l'oxyde du métal sur la surface.

Ces oxydes prennent naissance sur la surface et adhèrent intimement au métal sous-jacent, ils isolent celui-ci du fluide et le bloquent. Lorsque toute la surface du métal est recouverte, le courant de corrosion ne peut plus circuler, on dit que le métal est passif.

L'état passif du métal confère un état thermodynamique plus stable qui se traduit par une élévation du potentiel vers les valeurs plus nobles. On distingue selon la nature des métaux et surtout selon le mode de formation de leurs oxydes ceux qui se passivent bien et ceux qui se passivent moins bien.

L'addition de petites proportions de métaux ayant des oxydes passivant aux aciers d'autres alliages a pour conséquence l'anoblissement de l'alliage fabriqué, l'acier inoxydable est l'exemple le plus frappant, où l'addition de chrome à l'acier courant permet la fabrication des aciers inoxydables réputés moins sensibles à la corrosion.

- Domaines d'immunité

Le domaine d'immunité est le domaine où le métal est inattaqué. Ceci est dû à la charge de surface du métal qui devient très négative et attire les charges positives en particulier les cations du métal considérés qui ne peuvent plus s'éloigner de la surface et restent des plaques et souvent se déchargent. Dans les cas de corrosion en milieux aqueux, la décharge des protons de l'eau qui s'effectue en 2 étapes, d'abord la formation d'hydrogène atomique adsorbé puis combinaison d'atomes d'hydrogène pour former la molécule qui se dégage.

L'hydrogène atomique adsorbé forme un film sur la surface du métal et empêche les échanges adsorbés. Le film adsorbé forme un film sur la surface du métal et empêche les échanges avec le milieu, la surface se trouve ainsi polarisée, elle est dans un état d'immunité.

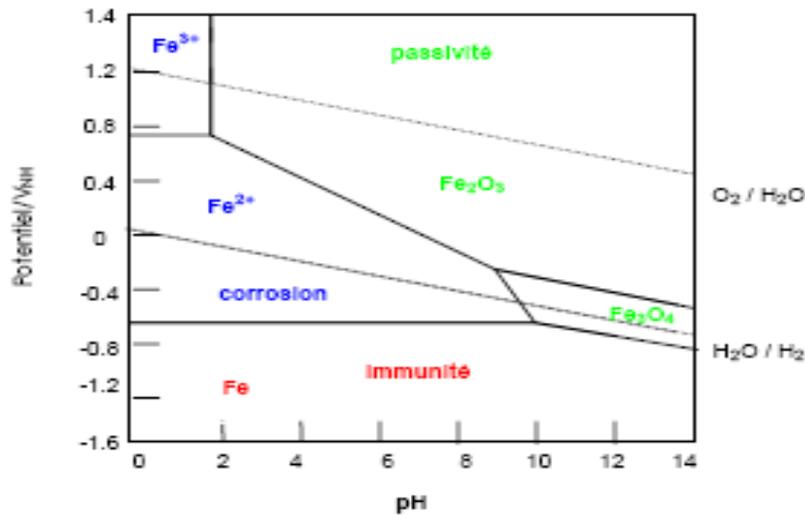


Figure I.14 : Diagramme de pourbaix à 25°C [21].

I.7. la corrosion des aciers au carbone.

La corrosion du fer et des aciers est due à des réactions d'oxydoréductions [23,24,25,26] . Il se produit deux réactions électrochimiques:

- * Une réaction anodique (ou réaction d'oxydation (**I.1**)).
- * Une réaction cathodique (ou réaction de réduction (**I.2**)).

La réaction cathodique correspond à la réduction de O_2 , caractéristique des milieux aérés. Les deux réactions anodiques et cathodiques impliquent des transferts de charges entre un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (la solution aqueuse).

L'étude des phénomènes de corrosion implique, d'une part, la connaissance des équilibres chimiques mis en jeu, ainsi que celles des cinétiques de ces réactions. Outre les réactions électrochimiques, la corrosion aqueuse met en jeu des réactions de surface, ainsi que des réactions acido-basiques, en particulier, l'hydrolyse des cations métalliques (Fe^{2+} en $Fe(OH)_2$ par exemple)

L'eau est un solvant qui peut contenir de nombreuses espèces ioniques dissoutes. Les charges qu'elle contient se déplacent sous l'effet de gradients (concentrations des espèces, tem-

pératures, potentiel, pH ...) par convection ou diffusion. C'est pourquoi l'équation de transport des espèces dissoutes régie par l'équation (éq I.1) ci-dessous comprend un terme de convection et un terme de diffusion.

$$J_i = C_i v - D_i \text{grad} C_i \quad (\text{éq I.1})$$

Où J_i est le flux de l'espèce i , C_i sa concentration, D_i son coefficient de diffusion et v la vitesse du fluide.

L'adsorption des ions solvates à l'interface métal/solution ou oxyde/solution forme une double ou triple couche électriquement neutre, grâce à la mobilité des électrons du métal. Cette structure d'interface peut être assimilée à des condensateurs en série qui entraînent une différence de potentiel entre le métal et la solution, appelé potentiel absolu. La mesure de ce potentiel n'est en réalité possible que par rapport à une électrode de référence telle que l'électrode à hydrogène. Cette électrode a un potentiel fixé arbitrairement à 0 (pour une température de 25°C).

En solution aqueuse, des transferts de charges et de matière ont lieu à travers la double couche. Les réactions d'oxydation et de réduction entraînent le passage de courant électrique à travers l'interface:

- Les réactions d'oxydation présentent un courant du métal vers la solution, appelé courant anodique, et de signe positif, qui laisse un excès d'électrons dans le métal.
- Les réactions de réduction entraînent un courant dans le sens inverse appelé courant cathodique et négatif qui laisse un déficit d'électrons dans le métal.

La corrosion est un phénomène d'oxydation du métal qui correspond soit à un passage de cations métalliques en solution, soit à la formation d'un film d'oxydes métalliques. Le maintien de la neutralité électrique d'un système n'est possible que si une réaction cathodique autre que celle ayant lieu sur l'électrode métallique est possible. Les réactions les plus courantes rencontrées sont la réduction de l'eau et celle de l'oxygène dissous [*réactions (I.2), (I.3)*].

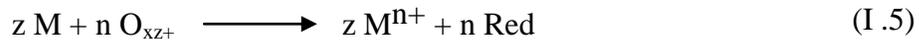
Quand le phénomène de corrosion est spontané, les réactions anodique et cathodique se produisent simultanément et ont des vitesses égales.

I.7.1. Corrosion uniforme des aciers au carbone

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur du métal, par opposition à la corrosion localisée.

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH où le métal est actif (diagramme de Pourbaix [27]).

La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion généralisée décrite par la réaction (I.5) :



M : désigne le métal.

M^{n+} : l'ion correspondant

O_{xz+} : l'oxydant associé.

Lorsque les sites de réaction sont très proches les uns des autres et répartis au hasard sur la surface métallique et dans le temps, il se produit une corrosion généralisée (hypothèse de Wagner-Traud), qui se traduit par une dissolution uniforme du matériau.

La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



Le cation dissous peut ensuite se présenter sous différentes formes (hydratée, hydrolysée...) ou encore former des liaisons plus complexes. La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont :

- La réduction du proton H^{+} (ou H_3O^{+}) en milieu acide :



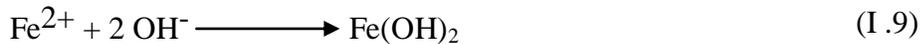
La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu au voisinage de la surface, en ions Fe^{2+} , qui entraînent la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion (*figure I.15*).

-La réduction de l'oxygène dans des milieux aérés (milieux neutres ou basiques) :

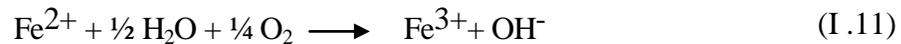
Dans les solutions aqueuses aérées, peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} formés suite à la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (lorsque le produit de solubilité est atteint), qui peut ensuite conduire à la précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selon:



Il est également possible de décrire l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par action de l'oxygène dissous, sous la forme ionique (si les produits de solubilité ne sont pas atteints) :



Comme le montrent les *figures I.15 et I.16* le composé $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forme alors est très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des matériaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peut évoluer.

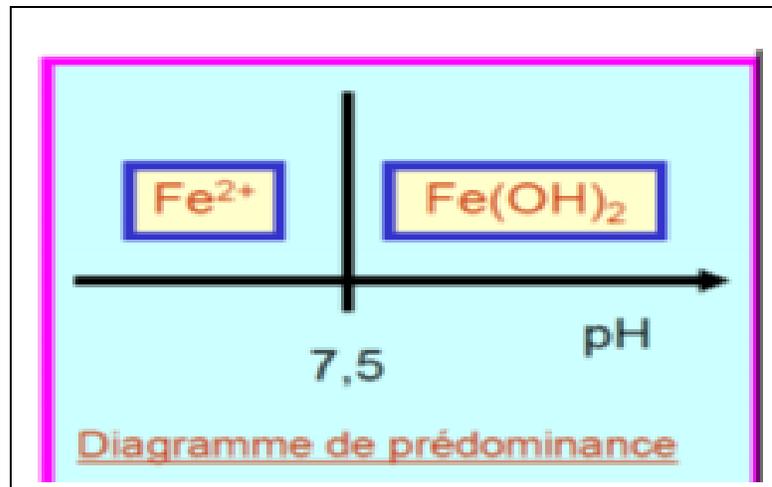


Figure I.15. Solubilité des hydroxydes ferreux en fonction du pH.

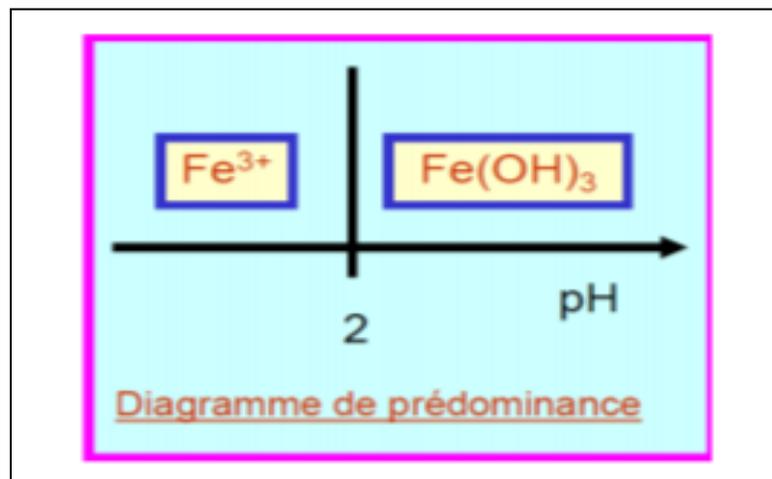


Figure I.16. Solubilité des hydroxydes ferriques en fonction du pH.

-La réduction d'ions oxydants, par exemple :



-La « cémentation » de dépôts métalliques plus nobles que le métal se corrodant, à partir d'ions présents en solution (par exemple, dépôt de cuivre sur le fer, à partir de solutions contenant des ions Cu^{2+}).

-La réduction des ions hypochlorites : si, dans ce type de milieu, la réaction anodique reste inchangée (I.6) , une seconde réaction cathodique est susceptible d'intervenir comme moteur de la corrosion, en plus de la réaction (I.8)



Plusieurs réactions chimiques annexes peuvent avoir une influence sur les réactions de réduction.

D'une part, la prépondérance de la réaction (I.13) par rapport à la réaction (I.8) reste conditionnée par les deux réactions principales de décomposition de l'eau de Javel :



Ces réactions de décomposition naturelle des ions ClO^- (I.14 et I.15) sont catalysées par de nombreux sels métalliques (Ni, Co, Fe) à l'état de traces [28]. Ainsi, l'oxydation d'une surface, d'acier conduisant à la production de cations métalliques en solution, catalyserait la réaction de décomposition naturelle des ions ClO^- .

D'autre part, en milieu salin (chloruré), avec ou sans hypochlorite, lorsque la dissolution du métal se poursuit sous le dépôt, l'excès d'ions Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} conduit à la diffusion inverse des anions Cl^- pour respecter la neutralité des charges. Les cations, métalliques pour la plupart, s'hydrolysent selon la réaction :



L'acidité du milieu augmente localement. La réaction de dissolution est favorisée sous le dépôt et la réaction de réduction de l'oxygène se localise dans la zone proche et autour du dépôt. Le processus « autocatalysé » s'accélère alors rapidement.

Approche cinétique

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique / solution. Théoriquement, elle

peut donc être directement évaluée à partir de la mesure de la densité de courant et de la connaissance de chacune des cinétiques des réactions individuelles cathodiques et anodiques. De plus, la vitesse globale dépend de la cinétique de chacune des étapes de la réaction de corrosion, puisque la cinétique de l'étape la plus lente contrôle l'ensemble du processus. Les conditions de transport de matière (pour alimenter la surface en produits réactionnels ou pour remettre les espèces solubles en milieu homogène) peuvent ainsi être prépondérantes. En pratique, la cinétique de corrosion peut globalement être contrôlée par trois régimes principaux:

Le contrôle par des processus de transfert de charge (*figure I.17*):

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces rédox dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique.

La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet alors de décrire le comportement du système selon l'équation (*éq. I.2*) :

$$I = I_{\text{corr}}(\exp[2,3(E-E_{\text{corr}})/b_a] - \exp[2,3(E_{\text{corr}}-E)/b_c]) \quad (\text{éq. I.2})$$

b_a et b_c (appelés les coefficients de Tafel) étant des paramètres faisant intervenir des données cinétiques.

I : courant global.

I_{corr} : courant de corrosion. E : potentiel global.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

Cette expression, permettant d'obtenir simplement la valeur du courant du système, est valable sous certaines conditions :

- Il n'y a pas de chute ohmique dans l'électrolyte et les films de surface,
- Il n'y a pas de limitation due à la diffusion,
- Le potentiel de corrosion E_{corr} n'est pas trop proche du potentiel réversible de chacune des réactions élémentaires,

- Le métal joue simultanément le rôle d'anode et de cathode,
- Il n'y a pas de réaction électrochimique secondaire, mais un moteur de corrosion exclusif.

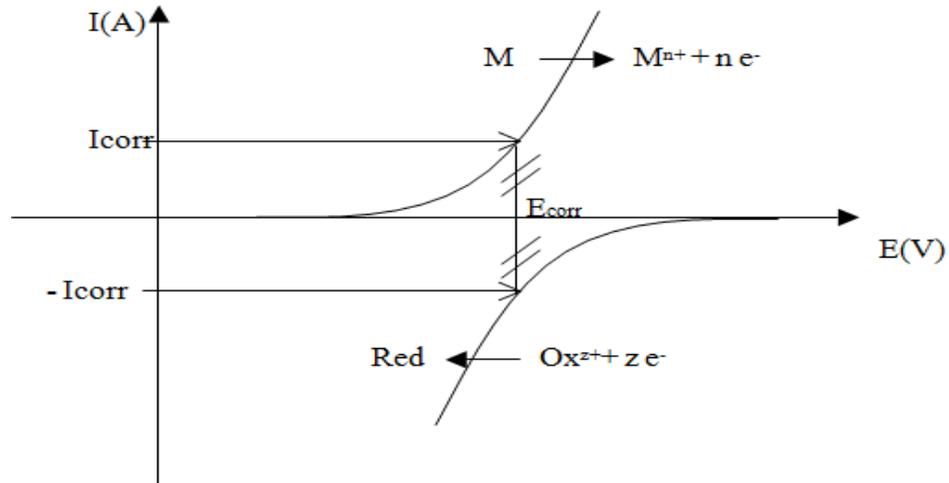


Figure I.17. Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de charge.

Ce phénomène est rencontré notamment en solution aérée. En effet, dans un tel milieu, la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissout venant du cœur de la solution et la réaction est alors limitée par le transfert de matière (**Figure I.18.**).

La position du palier « limite » de diffusion détermine dans ce cas, la valeur de I_{corr} , le courant de corrosion est directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissout dans la solution :

$$I_{\text{cor}} = \frac{nFC_0}{\delta \times 10^{-3}} \quad (\text{éq.I.3})$$

C_0 : concentration en oxygène dissout de la solution (mol/L) ; D_{O_2} : coefficient de diffusion (cm^2/s) ;

δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm) ;

n : nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction) ;

F : constante de Faraday = $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

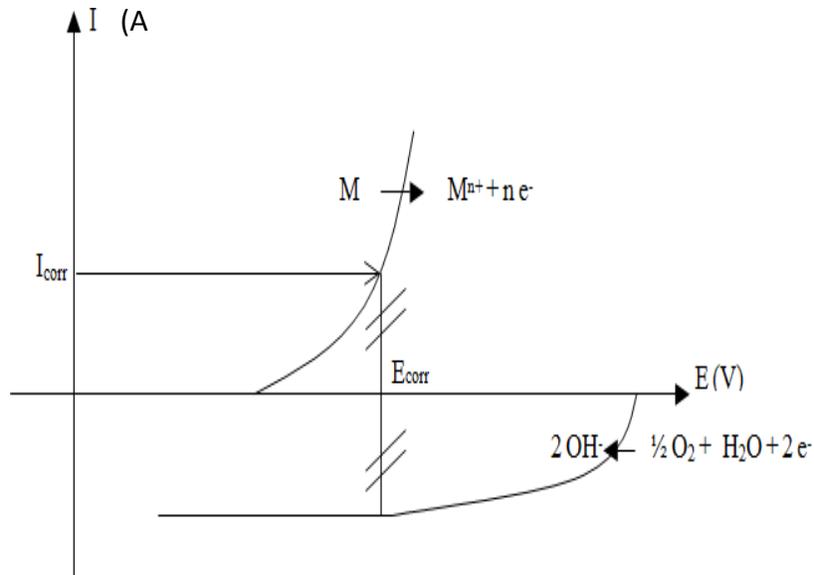


Figure I.18 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissout par exemple)

- Le contrôle mixte :

Par opposition au cas où une étape d'une réaction électrochimique contrôle la cinétique globale et pour lequel la réponse du système au signal d'entrée dépend préférentiellement de la constante de vitesse de cette étape, dans le cas d'un contrôle mixte, la réponse dépend de plusieurs constantes de vitesse et les phénomènes sont nettement plus compliqués.

Références bibliographiques

- [1] Corrosion et protection des métaux, AFNOR-CEFRACOR, , (1992). PP.303-352
- [2] U. R. EVANS, J. Franclin Institut 208 (1929), p. 45 cité dans « ROBIN J., Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie (1967), PP. .357.
- [3] C. Wagner, W. Traud, “ Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potencialbildung am Mischel Electroden“, Z. F, Elektrochem. 44 No7 (1938), PP. 391-402.
- [4] C.M. Rangel, I.T. Fonseca and R.A. Leitão. “ Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions“. Electrochimica Acta ,vol 31 No 12, (1986) ,PP. 1659-1662.
- [5] V. N. Pujol Lesueur, “ Etude de mécanisme d’action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton“ , Thèse de Doctorat Univ. Pierre et Marie Curie, Paris. (2004) PP. 26.
- [6] E. Yeager, “ Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure“, Journal of Molecular Catalysis. Volume 38, Issues 1–2 (1986) PP. 5-25 .
- [7] P. A. Delahay, “Polarographic Method for the Indirect Determination of Polarization Curves for Oxygen Reduction on Various Metals: II . Application to Nine Common Metals“ J. Electrochem. Soc. Volume 97 Issues 6 (1950) PP. 205-212; doi:10.1149/1.2777993 .
- [8] N. LE BOZEC, “ Réaction de réduction de l’oxygène sur les aciers en eau de mer naturelle “ . Thèse de doctorat (Spécialité Chimie Fine) d’Université de Bretagne Occidentale, (2000).
- [9] D. A. Jones. “ Principles and prevention of corrosion. Second Edition. United States of America, Nevada: Prentice-Hall, Inc. Simon&Schuter/A Viacom Company Upper Saddle River, NJ 07458, (1996), PP. 572. ISBN 0-13-359993-0.
- [10] L. BABOURI « Comportement à la corrosion de l’alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface » Thèse Doctorat en Sciences Université 20 Août 1955-Skikda (2015).

- [11] F. ROPITAL, "Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques", Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [12] D.Landolt, 2003. "Traité des matériaux. Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes", Lausanne, Suisse. PP. 552 .
- [13] H. Bensabra, "Cours de Corrosion et Protection des Métaux", Option : Génie des Matériaux, Université de JIJEL (2016) .
- [14] G. Beranger, H.Mazille, "Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes". Editions Hermes (ISBN 2-7462-0466-5) (2002) .
- [15] B. Cai, Y. Liu, X. Tian, F. Wang, H. Li, R. Ji, Corros. Sci. 52 (2010) PP. 3235.
- [16] É. DURIF, "Caractérisation du couplage mécano-électrochimique en pointe de fissure lors de la Fissuration assistée par Corrosion Sous Contrainte - cas du Zircaloy-4 en milieu aqueux halogéné" ,thèse de doctorat , l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,(2012).
- [17] R.Barry Dooley and A. Bursik . "corrosion fatigue", (PPCnem101-Boiler HRSG Tube Failures), PowerPlant chemistry (2009) PP. 586 .
- [18] V.Renaud, "Suivi par émission acoustique des phénomènes d'endommagement des aciers par l'hydrogène" : rapport de stage de master de recherche. Master de recherche matériaux. Lyon : INSA de Lyon, (2005), PP. 67.
- [19] Matériaux métalliques-Phénomène de corrosion: les différentes formes de corrosion aqueuse : Cours en ligne. Disponible sur : [http://www.métériaux métliques.com/corrosion.html](http://www.métériaux_métliques.com/corrosion.html) (consulté en mars 2007).
- [20] A. Kouache , Ammonium quaternaire du platformat : synthese et application a 'inhibition de la corrosion acide d'acier , memoire de magister , universite saad dahlab de blida , (2011).
- [21]H.Girault. Electrochimie physique et analytique. Presse polytechnique et Universitaires Ramandes.(2001).

[22] J. Bosich, "Prévention de la corrosion", Paris, Entreprise Moderne d'Édition, (1977), PP. 266.

[23] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, "Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion", Ed. Masson, Paris, (1998).

[24] C. Fuvelle, Introduction à la corrosion: Formes et prévention. France, (1979).

[25] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 de Traité des matériaux". éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).

[26] M. Fontana, "Corrosion engineering". 3rd edition, MC, (1986).

[27] M. Pourbaix. "Atlas d'équilibres électrochimiques", Paris: Gauthier-Villars, (1963), PP. 646.

[28] D. Ravier. "Hypochlorite de sodium. Les techniques de l'ingénieur", (1995), vol. 6, PP. 370.

CHAPITRE II

Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion

II. Aperçu sur les inhibiteurs de corrosion

II.1 Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. Depuis 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'avérait alors 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 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [1], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

II.2 Définition

Le mot « inhiber » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêter retenir. Le mot «inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [2]. La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la norme ISO 8044, est la suivante : « un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif» Selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur est “une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration” [3].

Cette définition exclut donc les autres méthodes de protection telles que la protection par application d'un revêtement, additifs consommant de chlorures ou d'oxygène dans le matériau [4]....

L'action des inhibiteurs de corrosion peut être décrite de plusieurs façons. Le principe actif de la molécule inhibitrice peut former un film protecteur ou une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'acier, stoppant ainsi l'effet des ions agressifs du milieu ; tamponner le pH dans les sites de corrosion ; ou encore réduire l'effet de l'oxygène dissous dans la solution aqueuse.

II.3. Critère d'efficacité

Un inhibiteur de corrosion doit en premier lieu réduire la vitesse de corrosion de l'acier, tout en étant efficace à faible concentration et pour une longue durée et surtout ne pas influencer les propriétés mécaniques des métaux. Stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants. Stable aux températures d'utilisation. Efficace à faible concentration. Compatible avec les normes de non-toxicité. Peu coûteux pour assurer des bénéfices financiers industriels.

Les fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont présentées sur la (*Figure II.1.*)



Figure II.1 : Propriétés des inhibiteurs [3].

Pour tous les types de mécanismes d'action des inhibiteurs, le pouvoir protecteur des films formés caractérise l'efficacité inhibitrice, c'est-à-dire la diminution de la vitesse de corrosion. Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur est exprimé par l'équation suivante [5,6]:

$$(E\%) = \frac{I_0 - I_{\text{inb}}}{I_0} \times 100 \quad \text{Eq (II .1)}$$

Où I_0 et I_{inb} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur [7].

Dans de nombreux domaines, les inhibiteurs de corrosion sont un moyen efficace de lutter contre la corrosion des métaux et alliages [8].

II.4 Conditions et domaine d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [9];

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce où l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

- Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

- l'industrie du pétrole et de gaz: forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anti corrosion des métaux.

-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 aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [10].

II.5 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

II.5.1 Classification par domaine d'application

II.5.1.1 Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [11].

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

II.5.1.2 Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction.

II.5.1.2.1 Inhibition par passivation

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal.

II.5.1.2.2 Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates (NaPO_3) et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

II.5.1.3 Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine est utilisé pour préserver l'acier [12].

II.5.1.4 Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont :

- l'oxyde de plomb Pb_3O_4 ;
- le chromate de zinc $ZnCrO_4$.

II.5.2 Classement selon la nature de la molécule inhibitrice

II.5.2.1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière (Fiaud & Lemaitre, 2002). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical aminé ($-NH_2$),
- le radical mercapto ($-SH$),
- le radical hydroxyle ($-OH$),
- le radical carboxyle ($-COOH$).

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température [13].

II.5.2.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates [14].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [15].

II.5.3 Classement selon le mode d'action

Il n'existe pas un mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion:

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques) (*Figure II .2.*).

- L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro-actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [16].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif; c'est le cas des milieux acides.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [17].

Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous [16,17].

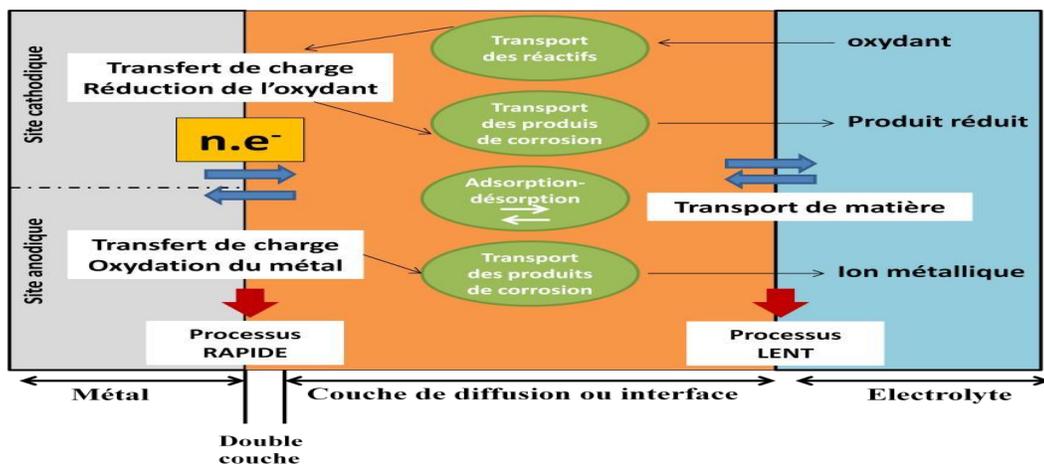


Figure II.2 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide [17].

II.5.3.1 Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle)

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation)
- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution

Le rôle de l'inhibiteur est diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois [18].

II.5.3.1.1 Les inhibiteurs anodiques

Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.

Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates.

II.5.3.1.2 les inhibiteurs cathodiques

Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aux sites cathodiques.

La *figure II.3* représente la formation d'une couche Barrière dans les deux réactions cathodique et anodique d'un processus électrochimique.

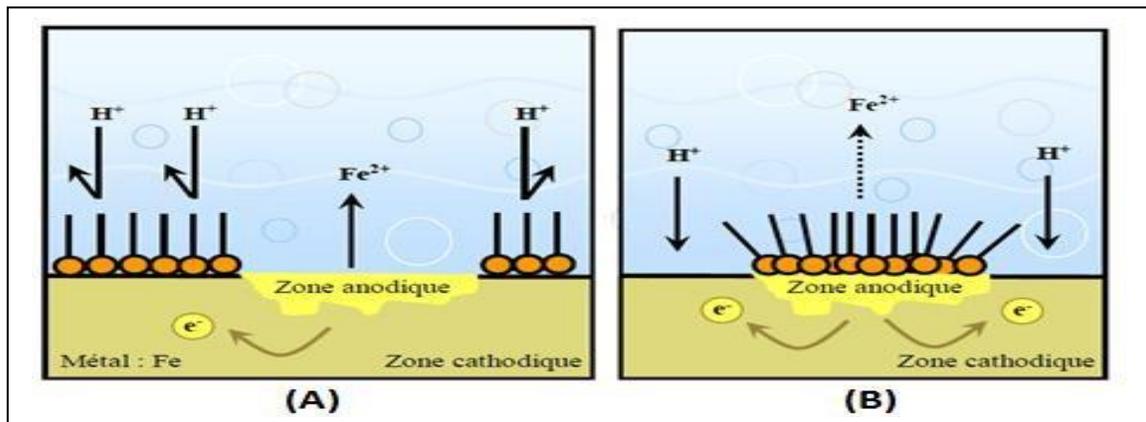


Figure II.3 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [19].

II.5.3.1.3 les inhibiteurs mixtes

Ils agissent à la fois sur l'anode et la cathode, par la combinaison d'agent oxydant (les nitrates ou les chromates) et non oxydant qui précipitent tels que les ortho-phosphates ou les silicates. Quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est jamais dangereux, même en grande quantité. En revanche, dans le cas de contrôle de corrosion par la réaction anodique (cas le plus général), une quantité très faible d'inhibiteurs anodiques favorise la corrosion par piqûres [20].

Les trois types d'inhibiteurs (cathodique, anodique, mixte) selon le déplacement de potentiel sont montrés dans la *figure II.4*

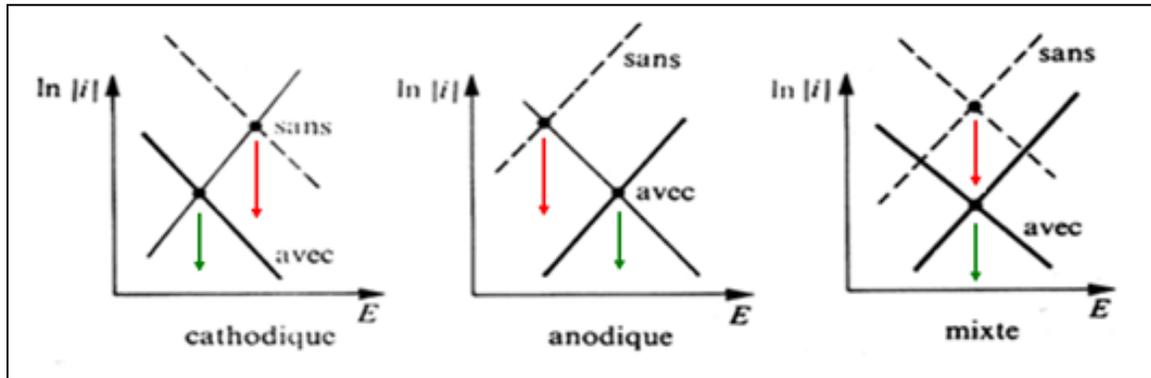


Figure II.4. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [21].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

II.5.3.2 Classification par mécanisme réactionnel

II.5.3.2.1 Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal, diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [22].

II.5.3.2.2 Inhibition par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [23].

II.5.3.2.3 Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [23].

II.5.3.2.4 Inhibition par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [24]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la *figure II.5*.

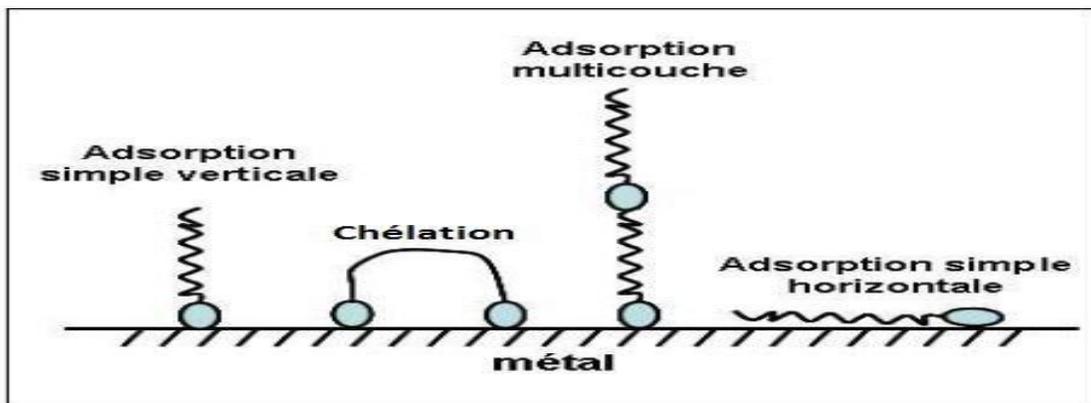


Figure II.5 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [24].

II.5.3.2.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals qui se caractérisent par des énergies de liaisons faibles, inférieures à -20 kJ.mol^{-1} (*figure II.6*), ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée

La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [25]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure au potentiel de charge nulle, l'adsorption des cations est favorisée ; à l'inverse les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à potentiel de charge nulle.

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire.

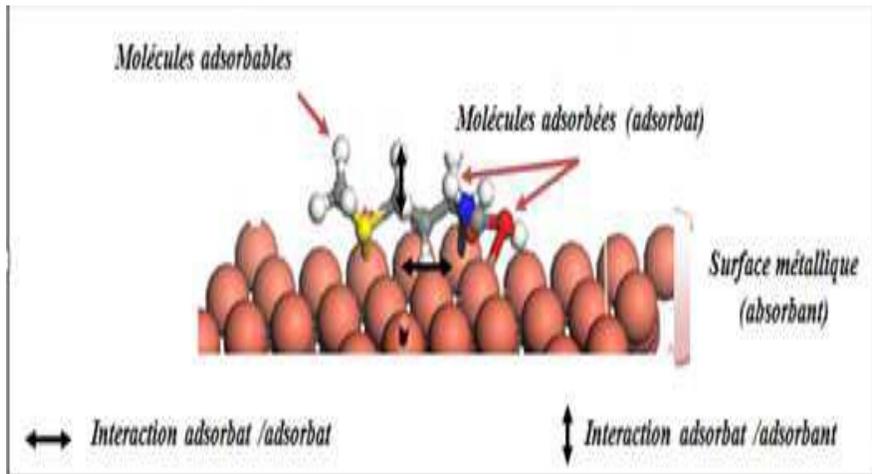


Figure II.6. Schéma descriptif de l'adsorption physique [26].

II.5.3.2.4.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de

la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales d insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisée le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$.

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [26].

II.6 Isotherme d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir, Temkin et Frumkin....

II.6.1 Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [27]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad \text{Eq. (II.2)}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad \text{Eq. (II.3)}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des} \theta \quad \text{Eq. (II.4)}$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad \text{Eq. (II.5)}$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad \text{Eq. (II.6)}$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

II.6 .2 Isotherme de Temkin:

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad \text{Eq. (II.7)}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

II.6.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad \text{Eq.(II.8)}$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si a \rightarrow 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [28].

II.7. Mécanismes d'action dans la solution aqueuse

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (*figure II.7*). D'après Bockris [29], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

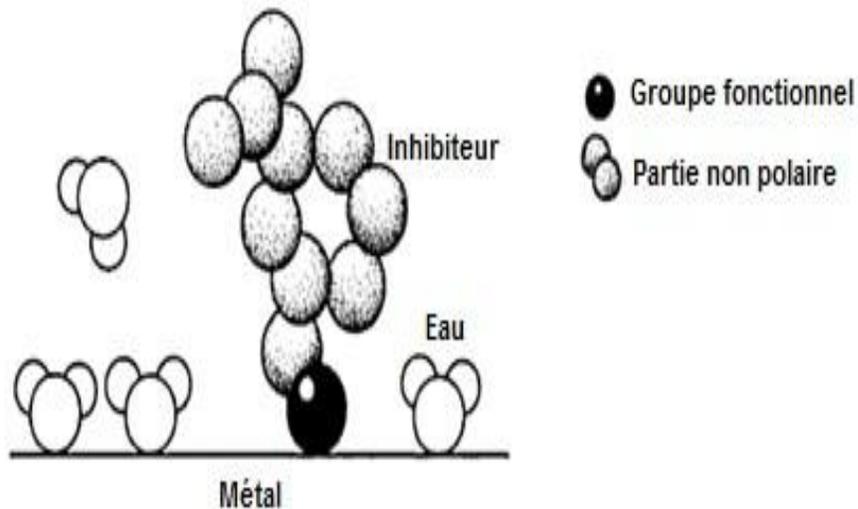


Figure II.7 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux [29].

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

II.8. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration. D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.

- Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.

- La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnel.

- L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément. La synergie est obtenue par des composés possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [30].

II.9 L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement [31]. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [31]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages [32].

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et

chimiques variables [33]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants et même les substances employées dans le domaine de cosmétique et de la gastronomie [34]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [35].

II.9.1 Aperçu bibliographique sur Les inhibiteurs naturels de corrosion

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de *Chélidoine* (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage H₂SO₄ [31].

En 1964, les tanins et leurs dérivées ont été utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [31].

En 1972, Marangoni et Stephanelli [36] rapportent l'utilisation des extraits de *colle*, de la *gélatine* et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Par la suite, la plupart des recherches sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu aqueux ont favorisé l'émergence d'un grand nombre de composés organiques. Mais face à la toxicité de la plupart d'entre eux, seule l'utilisation d'extraits de plantes communes est étudiée. En effet, les extraits de *Lawsonia*, de *miel*, d'*Opuntia*, de *Ficus* et d'huile de *Jojoba* ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'acier en milieu acide et alcalin [37].

Pendant les années 1988 jusqu'à 2003, différents travaux ont traité l'efficacité inhibitrice des plantes et leurs extraits sur la corrosion des métaux dans des milieux corrosifs parmi lesquels : *Embilica officianilis*, *chebula*, extraits de *Swertia angustifolia* [38], *Eugenia jambolans* [39], *Pongamia glabra*, *Annona squamosa* [40], *Accacia arabica* [41], *Tanins Mimosa* [42], *Andrographis paniculata*, *thé* [43,44], sucres-fructose et du *mannose*. *Vernonia amygdalina* [45].

En 2004 Parikh et al, ont étudié l'activité anti-corrosion de l'*oignon*, l'*ail* et l'*amer gourde* pour l'acier doux en milieu HCl [46].

En 2005, Oguzie a enquêté sur l'efficacité de l'extrait *Telfaria occidentalis* comme inhibiteur de corrosion dans les deux acides HCl et H₂SO₄ [47].

En 2006, El-Etre et al, ont enquêté sur le rôle de l'extrait de *Khillah (Ammi visnaga)* pour l'inhibition de la corrosion de l'acier SX 316 en milieu acide L'efficacité d'inhibition maximale (99,3%) est obtenue à 300 ppm, mais elle diminue si on passe d'une température de 25°C à 80°C [48].

En 2007, l'effet inhibiteur de l'extrait de *Nypa Fruticans' Wurmb* en présence de KI a montré de bon résultat vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieux HCl (0,1 et 0,5M), étudié par Orubite-Okorosaye et al [49].

En 2008, El-Etre et al , ont étudié l'extrait de racine du plante *Zallouh (Ferula Harmonis)*, l'inhibiteur a été testé par les techniques : perte de masse, la polarisation potentiostatique et la voltamètre cyclique. L'efficacité d'inhibition maximale (93%) est obtenue à 900 ppm, mais elle diminue si on passe d'une température de 25°C à 70°C [50].

Durant la période 2009 -2012 Plusieurs extraits ont prouvé leur capacité d'inhiber la corrosion de l'acier doux dans les différentes concentrations en HCl. Parmi eux : l'extrait des graines de *Areca catechu* [51], l'extrait de la coque des grain de *Jatropha curcas* [52], *Ecbolium virid* [53], *Murraya koenigii* [54], *Brugmansia suaveolens* et *Cassia roxburghii* [55], *Lycium shawii*, *Teucrium oliverianum*, *Ochradenus baccatus*, *Anvillea garcinii*, *Cassia italica*, *Artemisia sieberi*, *Carthamus tinctorius* et *Tri-leurospermum auriculatum* [56], *Eggplant* [57], *feuille de Figuier* [58], la gomme de l'*Anogessus leocarpus* [59], *Andrographis paniculata* [60], *Hibiscus sabdariffa calyx* [61], *Solanum Melongena* [62], *Osmanthus fragran* [63], *Schinopsis lorentzii* [64], l'extrait de la peau extérieure du *Garlic* [65], *Euphorbia Falcata.L* [66], *Artemisia pallens* [67], la peau extérieure des *Pomme de terre* [68], Grain de *Cyamopsis Tetragonaloba* [69], la peau extérieure *Musa Acuminata* [70], *Emblica Officinalis* [71], *Garcinia Mangostana* [72], *Xylopi ferruginea* [73], les gommes de *Ferula assa-foetida* et *Dorema ammoniacum* [74], *Tinospora crispa* [75], *Justicia gendarussa* [76],

Uncaria Gambir [77], *Adathoda vasica*, *Eclipta alba* et *Centella asiatica* [78], *Acacia Senegal* [79].

En 2013, L'extraction de l'extrait de *Punica granatum* (LPGE) en tant qu'inhibiteur vert pour la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M a été étudié par Abboud et al, en utilisant des mesures de perte de poids et de polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus ont révélé que la LPGE a bonnes propriétés inhibitrices pour la corrosion de l'acier doux, avec un rendement d'environ 94% à une concentration de 1 g / L [80].

En 2014, L'extrait de *Tagetes erecta* (Marigold flower) a été évalué en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans une solution H₂SO₄ 0,5 M par Punita Mourya et al au moyen de mesures spectroscopiques gravimétriques, de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique. Les études de polarisation de Tafel révèlent que (TE) agit comme un inhibiteur mixte . L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux (MS) suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, indiquant une adsorption monocouche. Les paramètres d'activation régissant l'adsorption montrent que l'inhibiteur est adsorbé physiquement. Les résultats du calcul de l'efficacité inhibitrice indiquent des valeurs très importantes de l'ordre de 96% [81].

En 2015, Les composés chimiques des extraits d'écorces d'orange ont été identifiés et leurs activités antioxydantes ont été déterminées par Nouha M'hiri Delphine et al. L'effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier apporté par l'extrait et les composés antioxydants sélectionnés (néohesperidine, naringine, acide ascorbique) a été évalué séparément par des méthodes électrochimiques. Quelle que soit la concentration de l'extrait, une inhibition très significative est observée [82].

En 2016, Sunday Aribo et al ont été utilisés La méthode d'extrapolation des droites de Tafel pour déterminer la résistance à la corrosion de l'acier (UNS S31254) dans un environnement de champ pétrolifère acidifiant saturé en CO₂. Des inhibiteurs verts (extraits de *Tridax procumbens* et de *Chromolaena odorata*) ont été utilisés pour la protection de l'alliage dans l'environnement. Une efficacité d'inhibition de plus de 90% a été atteinte à un dosage d'inhibition de 100 ppm pour l'un des inhibiteurs. Les résultats ont montré que les deux inhibiteurs sont efficaces pour protéger l'alliage dans l'environnement d'acidification. Le résultat de l'isotherme d'adsorp-

tion a montré que l'adsorption des extraits sur la surface de UNS S31254 est une monocouche et cohérente avec l'isotherme de Langmuir [83].

En 2017, Les feuilles vertes de *Mespilum japonica*, *Ricinus communis L* et *Vitis vinifera* ont été immergées séparément dans des solutions de méthanol et filtrées après 48 heures d'immersion, les filtrats obtenus ont été examinés comme inhibiteurs de corrosion de l'alliage Monel 400 dans une solution d'acide chlorhydrique (1,0 M HCl). Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique et Les données de polarisation potentiodynamique ont montré que les extraits de *Mespilum japonica*, de *Ricinus communis L* et de *Vitis vinifera* peuvent agir comme des inhibiteurs de corrosion efficaces pour Monel 400 dans une solution chlorhydrique. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de chaque extrait et diminue légèrement avec une augmentation de la température. L'extrait de feuilles de *Vitis vinifera* a montré la meilleure performance (86%) suivi des extraits de *Ricinus communis L* et de *Mespilus japonica*, cette étude est réalisée par Sihem Kherraf et al [84].

En 2018, le Potentiel d'extrait aqueux de fleurs de bourrache, *Borago officinalis. L* contre la corrosion de l'acier doux dans l'acide phosphorique ont été évalué par Aisha Al-moubaraki. Toutes les méthodes de mesure (HE, ML et PDP) ont révélé que l'extrait aqueux de *Borago officinalis. L* est un inhibiteur efficace pour la corrosion de l'acier doux dans 1,0 M H₃PO₄ et l'efficacité de l'inhibition tend à augmenter avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur maximale de 86.79% à la concentration 1.0 g/L [85].

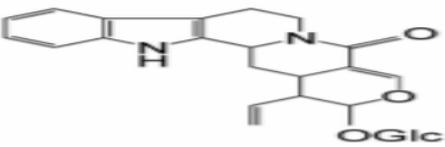
Le taux d'inhibition de corrosion rencontré dans presque tous les extraits de plantes semble être lié à la présence de constituants actifs qui améliorent la formation d'un film sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits de plantes révèle que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire à l'une ou l'autre extrémité. Les groupes polaires contiennent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre. En effet, les extraits naturels de plante sont de riches sources de composés organiques. Il a été montré qu'ils contiennent des composés chimiques tels que des terpènes, des tanins, des alcools, des polyphénols, des acides carboxyliques, des composés contenant de l'azote tels que les alcaloïdes qui peuvent présenter une activité anticorrosive des métaux. Ce qui est tout à fait en accord avec les travaux de Riggs [86], qui a montré que les

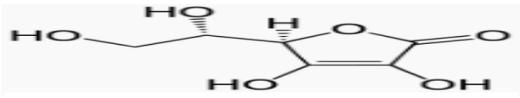
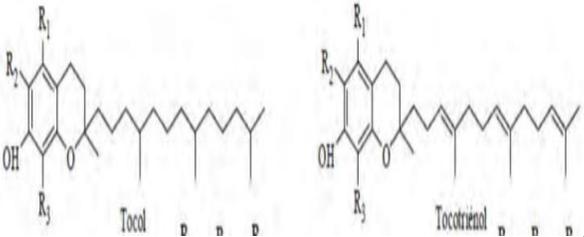
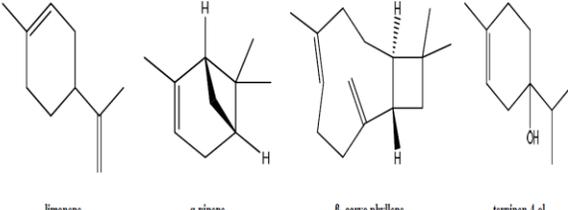
paramètres structuraux pouvant influencer significativement l'efficacité des inhibiteurs organiques sont :

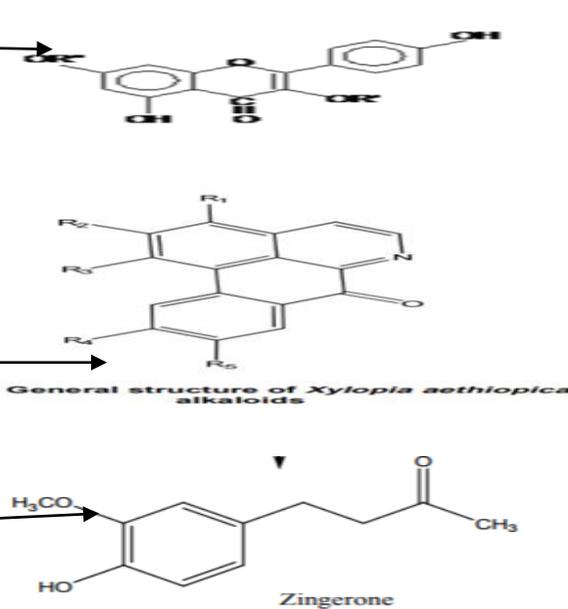
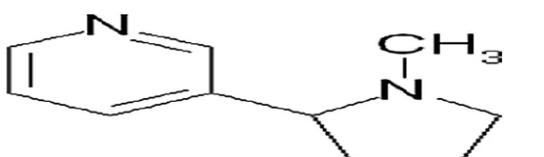
- La structure géométrique ;
- La longueur de la chaîne carbonée ;
- Le type de liaison à travers la molécule ;
- Le type d'atomes et les caractéristiques des groupes moléculaires présents dans la molécule ;
- La capacité moléculaire à former une couche continue sur la surface métallique ou une liaison chimique ;
- La capacité de réagir et de former un complexe avec des atomes et des ions métalliques ou avec les produits de corrosion ;
- La force de liaison formée avec la surface métallique.

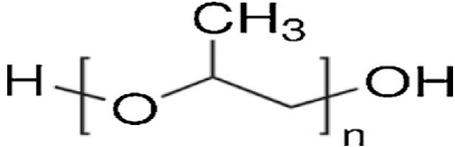
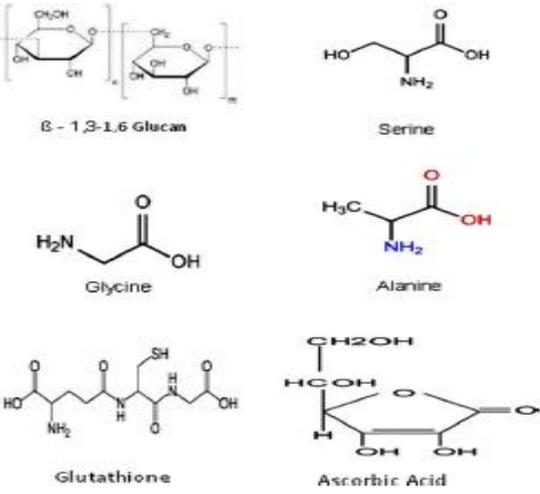
D'autres travaux récentes ont utilisés des inhibiteurs verts et naturels pour la lutte contre la corrosion des aciers dans différents milieux sont rapportées dans le tableau suivant (**Tableau II.1**) :

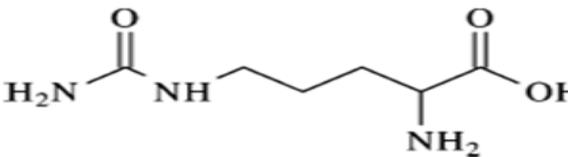
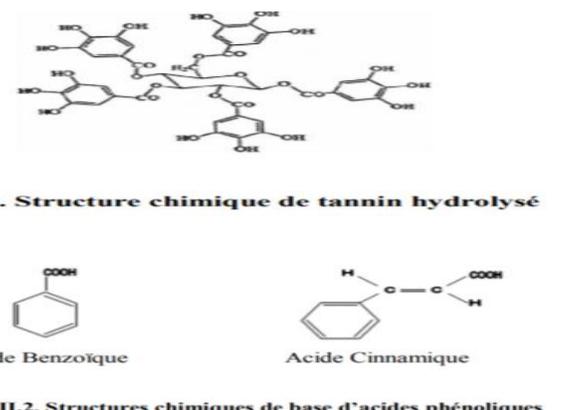
Tableau II.1 : les inhibiteurs verts de la corrosion de l'acier.

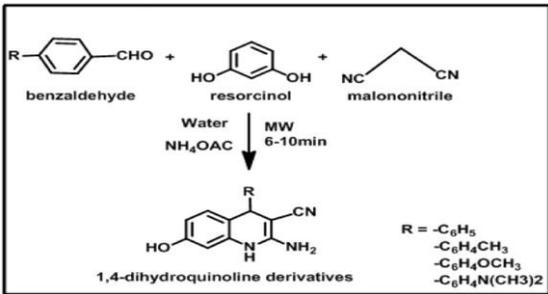
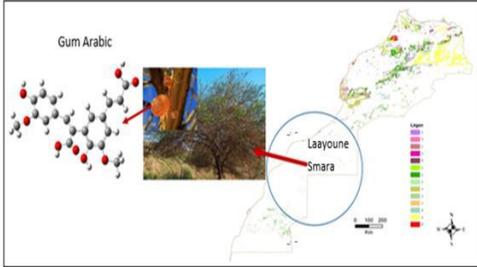
<i>Source de l'inhibiteur</i>	<i>principe Actif</i>	<i>Type du métal</i>	<i>Milieu</i>
Rhazya Stricta Decne Extrait de feuilles		Acier doux	1.0 M HCl
Remarque			
L'extrait aqueux de feuilles de Rhazya Stricta Decne s'est avéré être un inhibiteur très efficace pour l'acier doux dans une solution de 1,0 M HCl, atteignant environ 90 pour cent à 2,0 g / L et 303 K. Une efficacité inhibitrice d'environ 82% a été obtenue à 303 K. La vitesse de corrosion de l'acier doux dans 1,0 M HCl est fonction de la concentration de l'extrait de Rhazya Stricta Decne. Ce taux augmente à mesure que la concentration de l'extrait de Rhazya Stricta Decne augmente [87].			

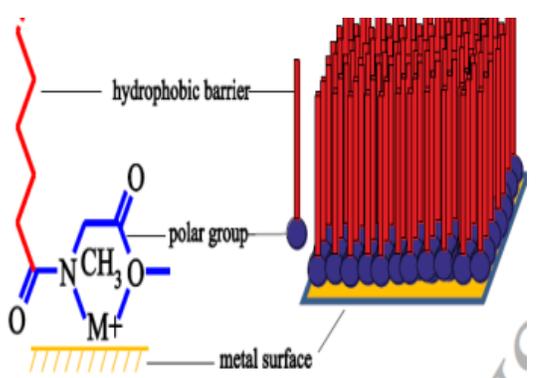
<p><i>L'Opuntia ficus-indica</i> (extrait de peau)</p>	<p style="text-align: center;">Vitamine c</p>  	<p>Acier au carbone</p>	<p>0.5 M H₂SO₄</p>
<p>Remarque</p> <p>Il a été observée que l'extrait de peau d'<i>Opuntia ficus-indica</i> peut réduire le taux de corrosion de l'acier au carbone, et son efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1000 ppm à une valeur de 94%, mais diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 600C. L'activité inhibitrice est due à la présence des composés phénoliques dans sa structure chimique [88].</p>			
<p><i>Pistacia lentiscus</i> (huile et extrait de feuille)</p>	 <p style="text-align: center;">Figure 4: major component structures for essential oil by spectral analysis (GC-MS).</p>	<p>Acier doux</p>	<p>1M HCl</p>
<p>Remarque</p> <p>L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en huile et en extrait organique pour atteindre la valeur maximale de 96,34% et 86,59% à 1g / L pour l'huile et l'extrait respectivement. L'huile de <i>Pistacia lentiscus</i> et ses extraits un inhibiteur mixte et a montré un résultat de la croissance de la compacité du pansement de film protecteur. La bio huile et l'extrait adsorbent sur la surface de l'acier doux selon un modèle d'adsorption isotherme de Langmuir [89].</p>			

<p>Extrait de méthanol pour: <i>Thymus vulgaris</i> (TYV)</p> <p><i>Xylopiia aethiopica</i> (XYA)</p> <p><i>Zingiber officinale</i> (ZGO)</p>	 <p>The image shows three chemical structures. The top structure is Thymol, a phenolic compound with a central benzene ring substituted with two methyl groups and two hydroxyl groups. The middle structure is the general structure of Xylopiia alkaloids, a complex polycyclic system with multiple rings and substituents labeled R1 through R6. The bottom structure is Zingerone, which consists of a benzene ring with a methoxy group (H3CO) and a hydroxyl group (HO) at the 4 and 3 positions respectively, and a propyl chain ending in a methyl ketone group (CH3) at the 1 position.</p>	Acier doux	H ₂ SO ₄
<p>Remarque</p> <p>Les résultats indiquent que les extraits inhibent efficacement le processus de corrosion. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et décroît avec l'augmentation de la température. Efficacité d'inhibition a suivi la tendance TYV (86.0) > ZGO (82.0) > XYA(66.0) pour la concentration maximal 10 g/L. Des considérations thermodynamiques ont révélé que l'énergie d'activation augmentait en présence des extraits de plantes [90].</p>			
<p><i>Nicotiana tabacum</i> (extrait feuilles)</p>	 <p>The image shows the chemical structure of Nicotiana tabacum extract, which is a pyridine ring substituted with a methyl group (CH3) and a pyrrolidine ring.</p>	acier doux	2 M H ₂ SO ₄
<p>Remarque</p> <p>Les résultats gravimétriques de l'acier doux dans H₂SO₄ 2 M dans le présence de 10 g/L de l'extrait des feuille de Nicotiana tabacum pendant 6 h à 303 K donnent une efficacité inhibitrice optimal égale a 94,13%.L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir [91].</p>			

<p><i>polypropylène glycol</i> (PPG)</p>		<p>Acier doux</p>	<p>0.5M H₂SO₄</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>Ajout d'ions iodure à PPG est trouvé pour améliorer synergiquement la capacité d'inhibition de la corrosion de PPG avec une efficacité voisine de 98,4% [92].</p>			
<p>L'extrait d'<i>orge</i></p>		<p>Acier doux</p>	<p>0.5M H₂SO₄</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>La recherche a inclus la première utilisation d'une culture mondiale importante comme un inhibiteur de corrosion efficace qui peut réduire la corrosion d'acier a une proportion de 94 % [93].</p>			

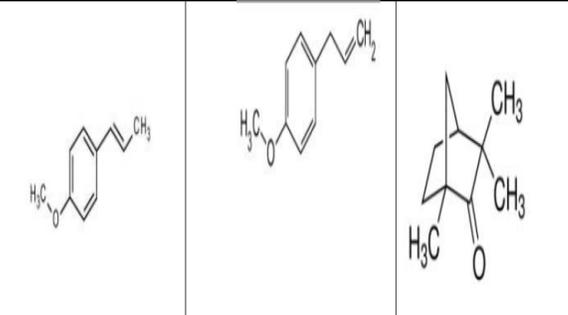
<p>Les déchets de <i>pas-tèque</i></p> <ul style="list-style-type: none"> -extrait de couenne (WMRE) -extrait de graine (WMSE) -extrait de pelure (WMPE) 		Acier doux	HCl 1M
<p>Remarque</p> <p>Tous les extraits ont inhibé la corrosion de l'acier doux induite par l'acide dans l'ordre WMSE > WMRE > WMPE. L'action inhibitrice des extraits pourrait être attribuée à l'adsorption des composants des extraits sur une surface en acier doux par un mécanisme de physisorption selon Langmuir. La valeur maximale de l'efficacité est de l'ordre de 86,08% obtenu par l'addition de 2 g/L en WMSE [94].</p>			
<p>extrait de feuille <i>Palmier dattier</i> (DPLE)</p>	 <p>i. Structure chimique de tannin hydrolysé</p> <p>de Benzoïque Acide Cinnamique</p> <p>ii.2. Structures chimiques de base d'acides phénoliques</p>	Acier au carbone	1M HCl
<p>Remarque</p> <p>Les résultats montrent que l'extrait présente de bonnes performances d'inhibition dans HCl 1 M. L'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur qui est d'une valeur 88.8% à la concentration 2 g/L, mais diminué avec l'augmentation de la température. L'action inhibitrice était due à l'adsorption des composants de la feuille de palmier dattier sur l'acier, ce qui était cohérent avec le Langmuir isotherme [95].</p>			

<p>dérivés de quino- léine Extrait des <i>Rutaceae</i> (<i>Ruta</i> <i>cées</i>)</p>		<p>Acier doux</p>	<p>HCl 1M</p>
<p>Remarque</p> <p>Parmi tous les enquêtés inhibiteurs, Q-4 a montré l'efficacité d'inhibition maximale de 98,09% à 150 mg /L [96].</p>			
<p>Gomme Acacia (poudre de GA)</p>	<p>Figure 1</p> 	<p>Acier doux</p>	<p>1M HCl</p>
<p>Remarque</p> <p>GA à une concentration allant de 0,125 g / L à 1 g / L avec une efficacité inhibitrice de 97% obtenu par la concentration 1 g/L, montre une bonne performance d'inhibition. L'étude révèle que GA agit comme un inhibiteur de type mixte qui supprime à la fois le processus anodique et cathodique par adsorption physique et chimique sur la surface de l'acier suivant le modèle d'adsorption de Langmuir [97].</p>			

<p>dérivés N-acylés de la <i>sarcosine</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> -Lauroyl- (L) - Myristoyl- (M) -Oleoylsarcosine (O), 		<p>Acier au Carbone (deux variant ;type 1, type2)</p>	<p>0,1 M NaCl</p>
---	--	---	-------------------

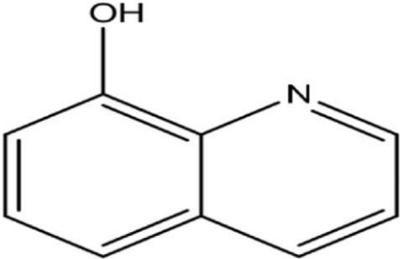
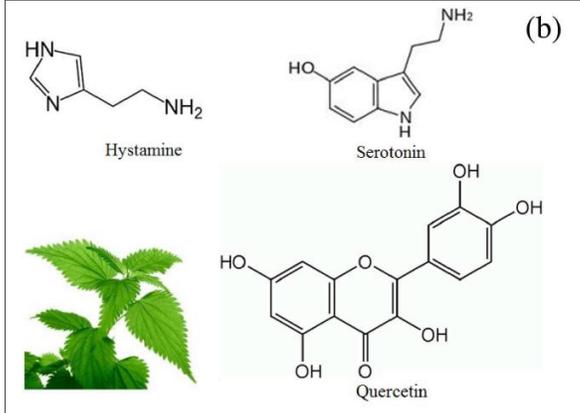
Remarque

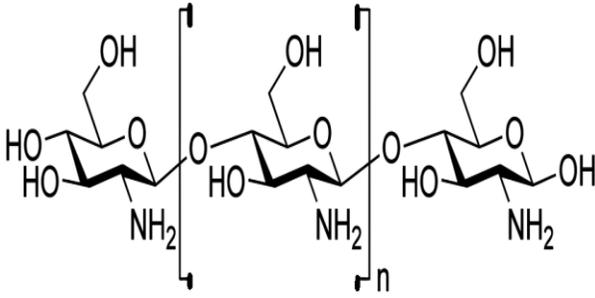
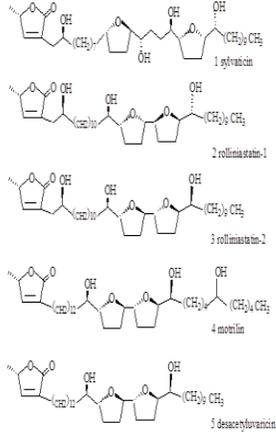
Une variation d'acier a montré une efficacité de 88,7% et le second jusqu'à 79,3% pour l'inhibiteur le plus efficace dans les mesures électrochimique. Un test d'endurance plus réaliste a été réalisé pendant 24 heures dans une chambre de corrosion spray. Le meilleur inhibiteur pour diminuer la corrosion des deux variations dans le système le plus réaliste était l'oléoylsarcosine (O) avec des rendements de 97,4% et 99,6% [98].

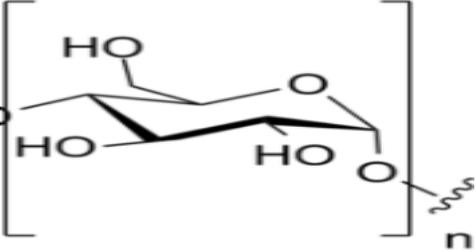
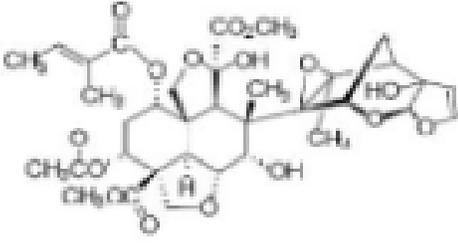
<p>Huile essentielle de "<i>Foeniculum vulgare</i>" FVS (<i>Transanethole, estragole, Fenchone</i>)</p>		<p>Acier doux</p>	<p>1.0 M HCl</p>
---	--	-------------------	------------------

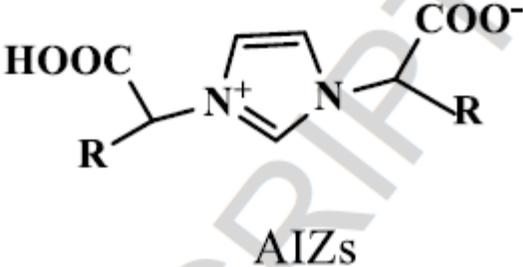
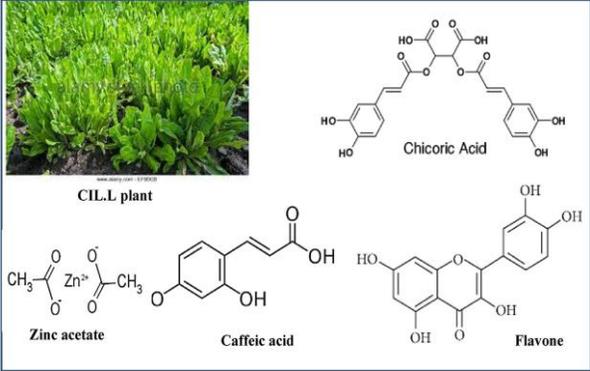
Remarque

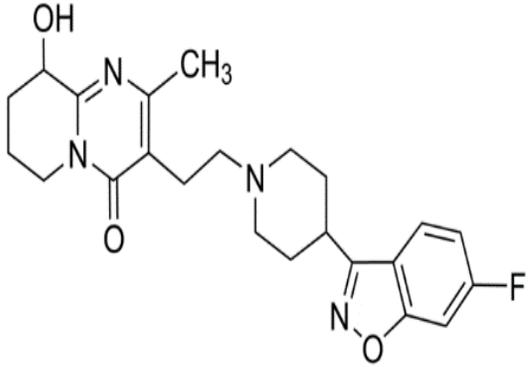
Le FVS agit comme un excellent inhibiteur sans modifier le mécanisme de réduction de l'FVS hydrogène; l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration accrue d'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 94% avec une concentration de 1,0 g / L dans une solution de HCl 1,0 M [99].

8-hydroxyquinoléine	 <p>Structures de la 8-hydroxyquinoline</p>	Acier au Carbone	1 M HCl
<p>Remarque</p> <p>Les résultats montrent une efficacité accrue de l'inhibiteur avec une augmentation de la concentration de 8-HQ justifier par un rendement de 61,47% a été atteint à une concentration de 0,4% en poids de l'inhibiteur seul, et ont été améliorés lorsque des ions iodure ont été ajoutés. La mesure de polarisation potentiodynamique illustre un comportement de type mixte de 8-HQ [100].</p>			
<p><i>Urtica Dioica (U.D)</i> (extrait de feuille)</p>	 <p>(b)</p>	Acier au carbone	3.5% NaCl
<p>Remarque</p> <p>Les propriétés d'inhibition de la corrosion de l'extrait GO-U.D ont été améliorées en présence de cations de zinc avec une efficacité inhibitrice de 57% à la concentration de 200 g/L [101].</p>			

<p><i>le chitosane</i></p>		<p>Acier doux</p>	<p>1M acide sulfa- mique</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p><i>chitosane</i> comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en 1 M sulfamique (milieu acide). En utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et d'analyse de surface. On constate que le <i>chitosane</i> présente une efficacité d'inhibition de 73,8% à une concentration de 200 ppm [102].</p>			
<p><i>Rollinia occidentalis</i> (extrait des graines) <i>Rolliniastatin -1</i> et <i>Motrilin</i></p>		<p>Acier au carbone</p>	<p>1 M HCl</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>Mesures de perte de poids effectuées à 298 ± 1 K dans des solutions de HCl 1 M avec concentration de 0,007 g/ L de l'une des deux acétogénines isolées a permis de déterminer Efficacité d'inhibition η (%) de 71,6% pour la Rolliniastatin -1 et de 68,9% pour la motriline [103].</p>			

<p><i>Polysaccharide de Plantago ovata</i></p>		<p>Acier au carbone</p>	<p>1M HCl</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température de la solution, ce qui indique un rôle majeur de l'adsorption chimique. l'efficacité Inhibitrice a atteint 93,54% à la concentration 1000 ppm [104].</p>			
<p>Extrait de <i>neem</i></p>		<p>Acier au carbone</p>	<p>Milieu hyper salin</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>la polarisation potentiodynamique et l'analyse d'impédance et de surface incluent la transformée de Fourier infrarouge spectroscopie (FT-IR) ont été utilisés pour examiner l'efficacité d'inhibition de la corrosion (IE) de AILE sur l'acier au carbone API 5LX, l'efficacité inhibitrice atteinte la valeur 81% [105].</p>			

<p>Zwitterions d'imidazolium à base d'acides aminés</p>		<p>Acier doux</p>	<p>HCl 1M</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>AIZ-3 a montré l'efficacité d'inhibition maximale (IE) de 96,08% à concentration aussi faible que 0,55 mM (200 ppm) [106].</p>			
<p>Acétate de zinc- <i>Cichorium intybus</i> Extrait de feuilles</p>		<p>Acier doux</p>	<p>HCl 1M</p>
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>Études de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et de polarisation dans une solution de NaCl à 3,5% en poids sur un substrat en acier doux montre que CIL.L-ZnA est la composante ayant la meilleure efficacité inhibitrice égale à 93% [107].</p>			

9- Hydroxyrisperidone (HRD)		Acier doux	1M HCl
<p style="text-align: center;">Remarque</p> <p>Les mesures de la perte de poids, polarisation de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et techniques de morphologie de surface. Des calculs chimiques quantiques ont également été effectués pour corroborer les résultats expérimentaux. Le composé testé est un inhibiteur de type mixte après l'isotherme d'adsorption de Langmuir et implique des mécanismes compétitifs de physisorption et de chimisorption. Les résultats des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique révèlent une augmentation de la résistance à la polarisation, et donne une efficacité de l'ordre de 87% à la concentration 10^{-4} (M) révèle par la méthode ECS [108].</p>			

Références bibliographiques

- [1] H. E. Waldrip, "Present Day Aspects of Condensate Well" Corrosion, (December 1948), Vol. 4, No. 12, PP. 611-618.
- [2] C. Vargel, "Corrosion de l'aluminium", Edition. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, (2002) Nombre de pages : PP. 528 .
- [4] J. Broomfield Corrosion inhibitors for steel in concrete, *Concr Int*, (1999). PP. 44.
- [5] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli, V. Grassi, "inhibition of a-C steel in acidic 5% NaCl solutions in the presence of thiosulphate", *Corrosion Science*, (2000), Vol. 42, PP. 505-515.
- [6] S. Varvara, et al, "Evaluation of some non-toxic thiadiazole derivatives as bronze corrosion inhibitors in aqueous solution", *Corrosion Science*, (2008), Vol. 50, PP. 2596-2604.
- [7] N. Haifa, "Évaluation de l'efficacité inhibitrice de Na₃PO₄ contre la corrosion des armatures du béton : Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion. Matériaux, Thèse doctorat, INSA de Lyon, Français.(2015).
- [8] S. Chakri, "Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique". Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français.(2015) .
- [9] E. P. Heitz, "4th European Symposium on Corrosion Inhibitors", *Ann, Univ. Ferrara, Italy*, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) PP. 432.
- [10] I. Ichchou, "Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38", mémoire magister, université de tlemcen algerie .(2011).
- [11] G. Trabanelli, Y. Marcel Dekker, F. Mansfield, , *Corrosion Mechanism*, (1987), PP. 119.
- [12] J.C. Scully, "The Fundamentals of Corrosion, International Series of Monographs on Materials Science and Technology", 2nd Ed. Pergamon International, Oxford, Vol. 17,(1975) .

[13] N. M'hiri , ” Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange ” Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone”,Thèse de Doctorat,I.N.A de Tunis et l'Université de Lorraine (2015) .

[14] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981) PP. 97–138.

[15] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).

[16] C.Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillissement, Vol. Cor 1005, (2006), PP. 1-14.

[17] P. Bommersbash, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, (Décembre 2005), PP. 15 – 24.

[18] M. S. Vukasovich and D. R. Robitaille ”Corrosion inhibition by sodium molybdate” Journal of the bed-Common Metals, 54 (1977) PP. 437 - 448.

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

[20] K. Abderrahim , Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de l'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux ,thèse de doctorat, université annaba(2017).

[21] J. P.Millet, - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, (2008).

[22] S.J.Ketcham, I.S.Shaffer, Exfoliation Corrosion of Aluminum Alloys, ASTM, STP 516, (1972). PP. 3-16.

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

- [24] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) PP. 453.
- [25] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) PP. 147.
- [26] A. Khadraoui. "Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier" thèse de doctorat, Université de Blida 1, (2014).
- [27] D. Landolt, "Corrosion et Chimie de Surface des Métaux", 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) PP. 489.
- [28] H. Hamani, "Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff" , Thèse doctorat , université ferhat Abbas – Setif-1 , (2015).
- [29] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, " Adsorption of nDecylamine on Solid Metal Electrodes " J. Electrochem. Soc. Volume 111, Issue 6, (1964) , PP. 736-743.
- [30] A. Khadraoui, A.Khelifa, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, "Inhibitive effect by extract of Mentha rotundifolia leaves on the corrosion of steel in 1 M HCl solution" Res. Chem. Intermed, Volume 40 (2014) PP. 961-972.
- [31] P.B Raja, M.G. Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review" Mater. Lett. materials letters . Volume 62 Issue 1, (15 January 2008) PP. 113-116.
- [32] F. Milcard, "Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M":, Thèse doctorat , Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [33] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, Proceedings from European Federation of corrosion (EU-ROCORR. '97). I (1997) PP. 186.

- [34] M.H.H. Nkunya, 'Natural chemicals for disease and insect management. Professorial inaugural lecture series No. 44'. University of Dar es salaam. Colour Print (T) Ltd, Dar es salaam; 2002, PP. 1-172.
- [35] A.M Abdel-Gaber, et al, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media" *Corrosion Science*, Volume 48, Issue 9, (September 2006), PP. 2765-2779 .
- [36], C. Marangoni, P. Stephanelli, *J. Chem.Soc.* 25 (1972) PP. 116.
- [37] A.Y. El-Etre, " Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract " *Corros. Sci.* Volume 45, Issue 11, November(2003), PP. 2485-2495.
- [38] S.J.Zakvi, G.N. Mehta, 'Acid corrosion of mild steel and its inhibition by Swertia Augustifolia – Study by electrochemical techniques', *Trans SAEST*, Vol 23, (1988) PP. 407-410.
- [39] S.A. Verma, 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', *Trans SAEST*, Vol 32, Issue 4., (1997) PP 89-93.
- [40] P. Sakthivel, et al " Corrosion inhibition of mild steel by extracts of Pongamia Glabra and Annona Squamosa in acidic media " , *Bulletin of Electrochemistry*, Vol 15, Issue 2, (1999) PP. 83-86.
- [41] S. A.Verma, G.N.Mehta, " Effect of Acid extracts of Acacia Arabica on acid corrosion of mild steel" , *Bulletin of Electrochemistry*, Vol 15, Issue 2, (1999) PP. 67-70.
- [42] S.Martinez, I. Stern, " Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions" , *Journal of Applied Electrochemistry* , Volume 31, Issue 9, (September2001) PP. 973-978.
- [43] M.G.Sethuraman, P. Vadivel, K.P. Vinod Kumar, "Tea wasters as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium" , *Journal Electrochemical Society of India*, Volume 50, Issue 3, (2001) PP. 143-147 .

- [44] B. Muller, "Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccharides " , Corrosion Science, Volume 44, Issue 7, (July 2002), PP 1583-1591.
- [45] O.A.Gregory, F.O. IGHO, " Inhibitive action of Vernonia amygdalina on the corrosion of aluminium alloys in acidic media" , Materials Letters; Volume 57, Issues 22–23, (July 2003), PP. 3705-3711.
- [46] K.S.Parikh, 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, Transactions of the SAEST" (Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology), Volume 39, (2004) ,Issues 1-2, PP. 29-35.
- [47] E.E. Oguzie, " Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Telfaria occidentalis* extract", Pigment & Resin Technology, Vol. 34 (2005) Issue: 6, PP.321-326 .
- [48] A. Y.El- Etre, " Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel", Applied Surface Science, Volume 252, Issue 24, (15 October 2006), PP. 8521-8525.
- [49] K. Orubite-Okorosaye, et al, "Synergistic Effect of Potassium Iodide on Corrosion Inhibition of Mild Steel in HCl Medium by Extracts of *Nypa Fruticans*' Wurmb" J. Appl. Sci. Environ. Manage. June,(2007) Vol. 11 Issue 2 PP. 27-31.
- [50] A.Y. El-Etre, "Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root" , Materials Chemistry and Physics, Volume 108, Issues 2–3, (15 April 2008), PP. 278-282.
- [51] K. P. V. Kumar, M. S. N.Pillai, G. R. Thusnavis, " Green corrosion inhibitor from seed extract of *Areca catechu* for mild steel in hydrochloric acid medium " J. Mater. Sci, Volume 46, Issue 15, (August2011),PP. 5208–5215.
- [52] K. P. V. Kumar, M. S. N. Pillai, G. R.J. Thusnavis, " Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid by the seed husk extract of *Jatropha curcas* " Mater. Environ. Sci., Volume 1 N ° 1 (2010) PP. 119-128.

- [53] S. L. A.Kumar, et al, "Corrosion Inhibition Studies of Ecbolium Viride Extracts on Mild Steel in HCl ", J. Mater. Environ. Sci., Volume 3 N ° 3 (2012) PP. 461-468.
- [54] K.S. Beenakumari, "Inhibitory effects of *Murraya koenigii* (curry leaf) leaf extract on the corrosion of mild steel in 1 M HCl " Green Chemistry Letters and Reviews, Volume 4, - Issue 2 (2011) PP. 117-120.
- [55] M. Gopiraman, P. Sakunthala, D. Kesavan, V. Alexramani, I. S. Kim, N.Sulochana, J. Coat. Technol. Res., 9 (2012) PP. 15–26.
- [56] M.S.Al-Otaibi, et al, " Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media" Arabian Journal of Chemistry, Volume 7, Issue 3, (July 2014), PP. 340-346.
- [57] T.Ibrahim, M. Habbab, " Corrosion Inhibition of Mild Steel in 2M HCl Using Aqueous Extract of Eggplant Peel", Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) PP. 5357 – 5371.
- [58] T. H. Ibrahim, M. Abou Zour, " Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution ", Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) PP. 6442 – 6455.
- [59] N. O. Eddy, et al, " Testing Natural compounds : *Argania spinosa* Kernels Extract and Cosmetic Oil as Ecofriendly Inhibitors for Steel Corrosion in 1 M HCl "., Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) PP. 5815–5829.
- [60] N. O. Eddy, et al, " Chemical Information From GC-MS Studies of Ethanol Extract of *Andrographis Paniculata* and Their Corrosion Inhibition Potentials on Mild Steel in HCl Solution " , Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) PP. 4316 – 4328.
- [61] N. O. Eddy, et al, " Inhibitive and adsorption properties of ethanol extract of *Hibiscus sabdariffacalyx* for the corrosion of mild steel in 0.1 M HCl" Green Chemistry Letters and Reviews, 5 (2012) PP. 43-53.
- [62] N. O. Eddy, F.Awe, E. E.Ebenso, " Adsorption and Inhibitive Properties of Ethanol Extracts of Leaves of *Solanum Melongena* for the Corrosion of Mild Steel in 0.1 M HCl" ,Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) PP. 1996 – 2011.

- [63] L. Li, et al, " Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel", Corrosion Science , Volume 63, (October 2012) , PP. 82-90.
- [64] H. Gerengi, H. I. Sahin, "Schinopsis lorentzii Extract As a Green Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution " , Ind. Eng. Chem. Res., Volume 51 N° 2 (2012) PP. 780 –787.
- [65] S. S. Pereira, et al, "Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution" Corrosion Science ,Volume 65, (December 2012), PP. 360-366.
- [66] A.El bribri, et al, " Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl solution by methanolic extract", J. Mater. Environ. Sci., Vol. 2 N° 2, (2011) PP. 156-165.
- [67] P. Kalaiselvi, et al, " Artemisia pallens as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium" Materials Chemistry and Physics, Volume 120, Issues 2–3, 15 (April 2010), PP. 643-648.
- [68] T. H. Ibrahim, Y. Chehade, M. Abou Zour, " Corrosion Inhibition of Mild Steel using Potato Peel Extract in 2M HCl Solution ", Int. J. Electrochem. Sci., VOL 6 (2011) PP. 6542 – 6556.
- [69] Subhashini, S., et al, " Corrosion Mitigating Effect of Cyamopsis Tetragonoloba Seed Extract on Mild Steel in Acid Medium" E-Journal of Chemistry, Volume 7 Issue 4, (2010), PP. 1133-1137.
- [70] N. Gunavathy, S. C., Murugavel, " Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel in Acid Medium Using Musa Acuminata Fruit Peel Extract, N. Gunavathy E-Journal of Chemistry, Volume 9 Issue 1, (2012), PP. 487-495.
- [71] R. Saratha, V.G. Vasudha, " Emblica Officinalis (Indian Gooseberry) Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1N HCl Medium", E-Journal of Chemistry , Volume 7, Issue 3 (2010), PP. 677-684 .
- [72] K.P.V. Kumar, M.S.N. Pillai, G. R. Thusnavis, " Pericarp of the Fruit of Garcinia Mangostana as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium " Portugaliae Electrochimica Acta , 28(6), (2010), PP. 373-383.

- [73] W.A.W. Elyn Amira, et al, " Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M HCl Solution by Xylopiya Ferruginea Leaves from Different Extract and Partitions "Int. J. Electrochem. Sci., 6(2011) PP. 2998-3016.
- [74] M. Behpour, et al, " The effect of two oleo-gum resin exudate from Ferula assa- foetida and Dorema ammoniacum on mild steel corrosion in acidic media" ,Corrosion Science, Volume 53, Issue 8, (August 2011), PP. 2489-2501.
- [75] M. H. Hussin, et al, " The effect of Tinospora crispa extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution" , Arabian Journal of Chemistry, Volume 9, Supplement 1, (September 2016) , PP. S616-S624.
- [76] A.K.Satapathy, et al, " Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution", Corrosion Science , Volume 51, Issue 12, (December 2009), PP. 2848-2856.
- [77] M. H. Hussin, M. J.Kassim, The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1M HCl , Materials Chemistry and Physics, Volume 125, Issue 3, (15 February 2011), PP 461-468.
- [78] M.Shyamala, P. K. Kasthuri, " The Inhibitory Action of the Extracts of Adathoda vasica, Eclipta alba, and Centella asiatica on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium: A Comparative Study" , International Journal of Corrosion, Volume 2012 (2012), ID 852827, PP. 13.
- [79] U. Garg, R. K.Tak, " Inhibition of the Corrosion of Mild Steel in Acid Media by Naturally Occurring Acacia Senegal", E-Journal of Chemistry, Volume 7 (2010), Issue 4, PP. 1220-1229.
- [80] Y. Abboud, et al, " Punica granatum leave extract as green corrosion inhibitor for mild steel in Hydrochloric acid " , MATEC Web of Conferences , Volume 5 (2013) - PP.3 .
- [81] P. Mourya , S. Banerjee, M.M. Singh , "Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor" Corrosion Science , Volume 85 (2014) PP. 352–363.

[82] N. M'hiri, et al, "Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds" *Corrosion Science* , Volume 102, (January 2016), PP. 55-62.

[83] S. Aribo , et al, " Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment" , *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* ,Volume 24,(October 2017) , PP. 34-38 .

[84] S. Kherraf, E. Zouaoui, M. S. Medjram, "Corrosion inhibition of Monel 400 in hydrochloric solution by some green leaves", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 64 Issue: 3, (2017) PP.347-354 .

[85] A. Al-moubaraki, "Potential of borage flowers aqueous extract, *Borago officinalis* L., against the corrosion of mild steel in phosphoric acid", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 65 Issue: 1, (2018) PP.53-65.

[86] O. L.Riggs, Jr., in C.C. Nathan (Ed.), "Corrosion Inhibitors", NACE, Houston, TX, (1973) ,PP.11.

[87] A. N.Ibrahim, A. A. Ibrahim, "UAE *Rhazya Stricta* Decne extract as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 61 Iss 4, (2014), PP. 261 – 266 .

[88] R. Suarez-Hernandez Jose G. et al, "Use of *Opuntia ficus* extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 61 Iss 4(2014), PP. 224 – 231.

[89] F. Aouinti, et al, " Plants as a source of green corrosion inhibitors on mild steel in hydrochloric acid: The case of oil extract of leaves of *Pistacia lentiscus* from Saidia Morocco " , *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* , 6(7) (2014), PP. 10-23.

[90] P.C. Okafor , E.A. Apebende , "Corrosion inhibition characteristics of *Thymus vulgaris*, *Xylopia aethiopica* and *Zingiber officinale* extracts on mild steel in H₂SO₄ solutions", *Pigment & Resin Technology*, Vol. 43 Iss 6 (2014) PP. 357 – 364.

[91] J. Bhawsar , et al “ Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium” , Alexandria Engineering Journal Volume 54, Issue 3,(September 2015), PP. 769-775 .

[92] M. Solomon, A. Saviour “ Umoren,Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface” , Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 3, Issue 3, (September 2015), PP. 1812-1826 .

[93] M. Saadawy,“ An important world crop – barley – as a new green inhibitor for acid corrosion of steel ”,Anti-Corrosion Methods and Materials,Volume 62 · Number 4 (2015) · PP. 220–228 .

[94] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, “ Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution ” ,Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 3 Number 1(2015) PP. 286-296.

[95] S.A. Umoren, Z.M. Gasem and I.B. Obot, “ Date palm (Phoenix dactylifera) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution” , Anti-Corrosion Methods and Materials, Volume 62 · Number 1 (2015) PP. 19–28.

[96] P. Singh,et al , “ Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies” , Journal of Molecular Liquids, Volume 216, (April 2016), PP. 164-173.

[97] K. Azzaoui, et al, “ Eco Friendly Green Inhibitor Gum Arabic (GA) for the Corrosion Control of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium” , Corrosion Science , Volume 129, (December 2017), PP. 70-81.

[98] S. E. Kaskah , et al , “ Surface protection of low carbon steel with N-acyl sarcosine derivatives as green corrosion inhibitors“ , Surfaces and Interfaces Volume 9, (December 2017), PP. 70-78.

- [99] A. Bouoidina, et al, “ Essential oil of “*Foeniculum vulgare*”: antioxidant and corrosion inhibitor on mild steel immersed in hydrochloric medium”, *Anti-Corrosion Methods and Materials* , Vol. 64 Issue: 5, (2017), PP.563-572.
- [100] I.B. Obot , N.K. Ankah, A.A. Sorour, Z.M. Gasem, K. Harunac“ 8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor“ *Sustainable Materials and Technologies* Volume 14, (December 2017), PP. 1-10 .
- [101] B. Nikpour, , et al, “ Synthesis of graphene oxide nanosheets functionalized by green corrosion, inhibitive compounds to fabricate a protective system“ ,*Corrosion Science*, Volume 127,(October 2017), PP. 240-259 .
- [102] N. K. Gupta, et al, “ Chitosan: A macromolecule as green Corrosion Inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry” , *International Journal of Biological Macromolecules* ,Volume 106,(January 2018), PP. 704-711 .
- [103] Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh,“ Active corrosion protection of mild steel by an epoxy ester coating reinforced with hybrid organic/inorganic green inhibitive pigment“, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 728, 25(December 2017), PP. 1289-1304 .
- [104] M .Mohammad, M. Rizvi, “ Polysaccharide from *Plantago* as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1M HCl Solution” , *Carbohydrate Polymers*, Volume 160, (15 March 2017), PP. 172-183.
- [105] J. Narenkumar, et al, “ Neem extract as a green inhibitor for microbiologically influenced corrosion of carbon steel API 5LX in a hypersaline environments” , *Journal of Molecular Liquids* , Volume 240, (August 2017), PP. 121-127.
- [106] V. Srivastava, et al , “Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies” ,*Journal of Molecular Liquids* ,Volume 244, (October 2017), PP. 340-352.
- [107] Z. Sanaei , T. Shahrabi , B. Ramezanzadeh , “Synthesis and characterization of an effective green corrosion inhibitive hybrid pigment based on zinc acetate-*Cichorium intybus* L leaves extract (ZnA-CIL.L): Electrochemical investigations on the synergistic corrosion inhibition of

mild steel in aqueous chloride solutions”, *Dyes and Pigments* , Volume 139, (April 2017), PP. 218-232.

[108] H. Lgaz, R. Salghi, Ismat H. Ali , “Corrosion Inhibition Behavior of 9-Hydroxyrisperidone as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Electrochemical, DFT and MD Simulations Studies”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) PP. 250 – 264.

CHAPITRE III

Méthodes et Conditions expérimentales

III. Méthodes expérimentales

Cette partie a pour but de présenter les méthodes expérimentales électrochimiques, Stationnaires et non stationnaires utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, des électrolytes, et des montages effectués permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Les méthodes électrochimiques sont, à leur tour, présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibiteur.

III.1. Les méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

III.1.1. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la 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 à la solution, un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation [1,2].

Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point

par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaire [3,4].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

III.1.1.1 Cinétique d'activation pure (transfert de charge) :

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de mole d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$I = zFv \quad (\text{III .1})$$

Avec **I** : densité de courant de transfert de charges (A.m^{-2})

z : valence du métal

v : vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

En utilisant le modèle du complexe activé on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension η de l'électrode et de paramètres cinétique I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert).

Cette expression est connue sous le nom de la relation de **Butler-Volmer** [5].

$$I = I_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha).z.F.\eta}{R.T} - \exp \frac{-\alpha.z.F.\eta}{R.T} \right] \quad (\text{III .2})$$

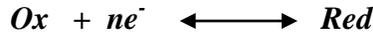
I : intensité globale correspondante à la surtension

η : $E - E_{\text{eq}}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α : coefficient de transfert

T : température absolue.

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.



Les calculs ont montré que, pour un potentiel appliqué supérieur de 100 mV par rapport à E_{eq} , nous ne commettons qu'une erreur de 2% en considérant, soit le processus cathodique est favorisé, soit le processus anodique.

$$I = I_0 \exp \frac{-\alpha \cdot Z \cdot F \cdot n_c}{R \cdot T} = K \cdot \exp \frac{1}{B_c} E \quad (\text{III .3})$$

$$\text{Où} \quad \frac{1}{B_c} = \frac{-\alpha \cdot Z \cdot F}{R \cdot T} \quad E = n_c + E_{ep}$$

Si nous prenons le logarithme de cette expression, nous obtenons la relation bien connue de *Tafel* :

$$E = a + B_c \text{ Ln} I \quad (\text{III .4})$$

a est une constante

B_c coefficient de Tafel.

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité (I).

Remarquons que pour $E = E_{eq}$ ($\eta = 0$), on a $I = I_0$: l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre donne le courant d'échange I_0

De même façon, pour $E = E_{corr}$ l'extrapolation fournit I_{corr} voir *figure III.1* [5].

Dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes au sein de la solution et à la surface de l'électrode, ce qui signifie que les transferts de matières électro-active dans la solution ne sont pas les étapes limitant des réactions interraciales, l'équation de Butler-Volmer peut être écrite sous la forme :

$$I = I_0 \left(e^{\frac{n}{B_a}} - e^{\frac{-n}{B_c}} \right) \quad (\text{III .5})$$

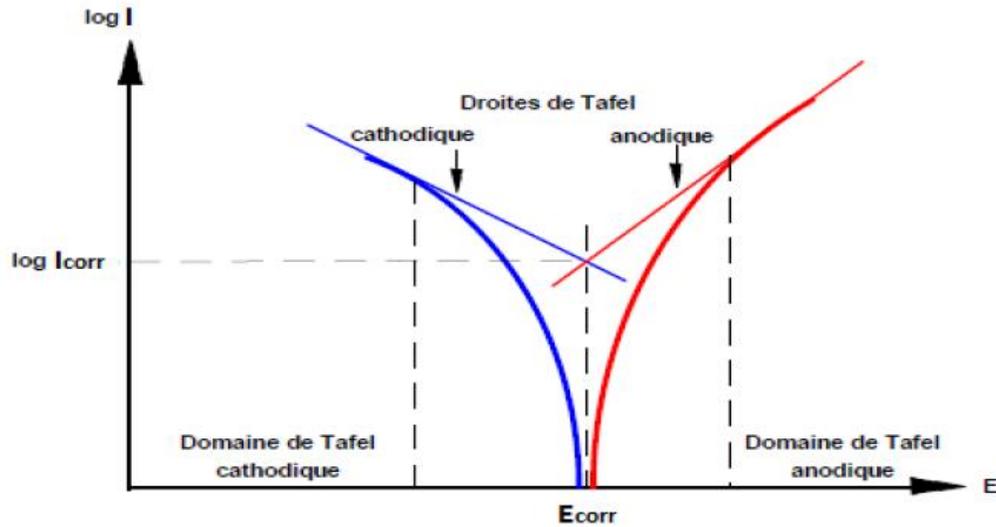


Figure III. 1. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure [5].

Lorsque l'un des deux courants devient négligeable par rapport à l'autre, l'équation précédente s'exprime alors par :

$$\ln I = \ln I_0 + B_a \eta \quad (\text{pour la partie anodique}) \quad (\text{III .6})$$

$$\ln I = \ln I_0 + B_c \eta \quad (\text{pour la partie cathodique}) \quad (\text{III .7})$$

III.1.1.2 Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) :

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (*figure III.2a*) [6]. La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou par la rotation de l'électrode.

III.1.1.3 Contrôle mixte :

La *figure III.2b* [7] représente un processus électrochimique de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau de la partie ascendante de la courbe cathodique.

On voit que la considération de I_L conduisant à une valeur par excès de I_0 ; d'autre part du fait de l'influence de la diffusion, aucune droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique.

Néanmoins, on arrive à faire apparaître le plus souvent la droite de Tafel en effectuant une correction de la diffusion par application de la formule bien connue [6,7].

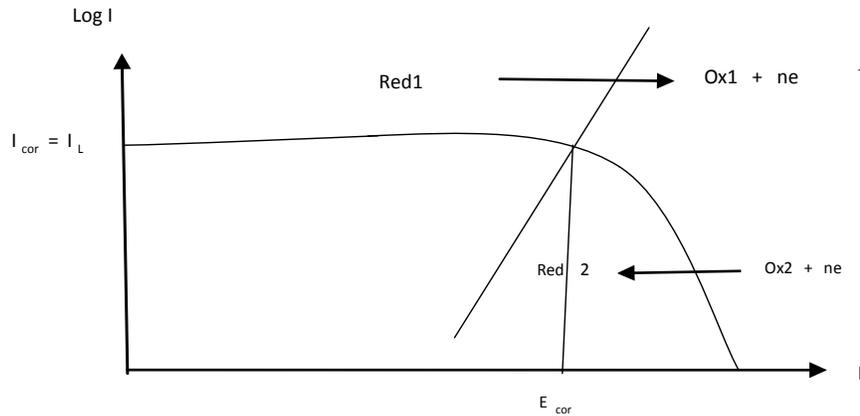


Figure III.2a : Représentation schématique d'un contrôle diffusionnel pur en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} = I_L$) [6].

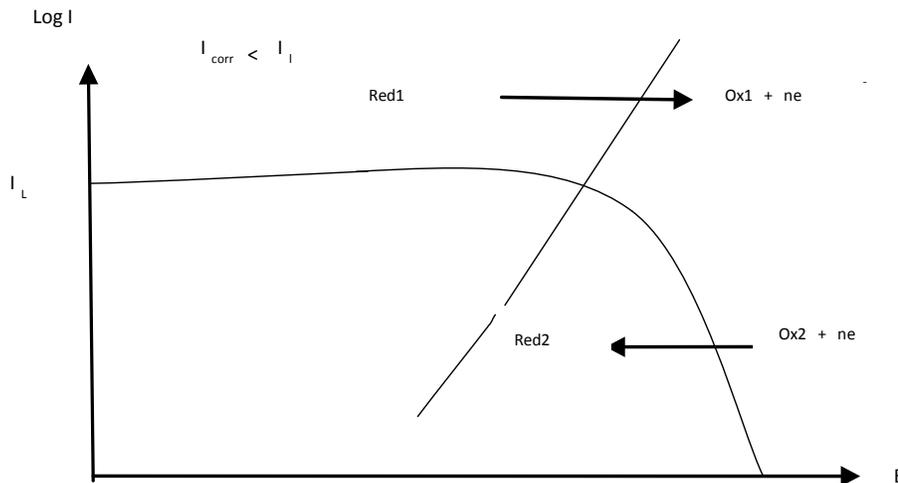


Figure III.2b : Représentation schématique d'un contrôle mixte (transfert de charge-diffusion) en terme de courbes individuelles ($I_{\text{corr}} < I_L$) [7].

III.1.1.4 Avantages et inconvénients de la technique :

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion :

- Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion ;

- Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

- Néanmoins, il faut noter que son principe repose 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.

III.1.2. Résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant I correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_P (inverse de la pente). Au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 10\text{mV}$ autour de E_{corr}), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques, et par suite assimiler la courbe courant tension globale à une droite dont la pente est égale à R_P (**Figure III.3**).

En appliquant la relation (**III.8**) au potentiel de corrosion, on obtient :

$$E_{\text{corr}} = a + B_C \ln I_{\text{corr}} \quad (\text{III .8})$$

La différence $E - E_{\text{corr}} = \Delta E$ donne :

$$\Delta E = B_C \ln \left(\frac{I}{I_{\text{corr}}} \right) \quad (\text{III .9})$$

Pour le sens cathodique

$$\frac{I_C}{I_{\text{corr}}} = \exp \left(\frac{\Delta E}{B_C} \right) \quad (\text{III .10})$$

Pour le sens anodique :

$$I = \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{B_c}\right) - \exp\left(\frac{\Delta E}{B_a}\right) \right] \times I_{corr} \quad (\text{III.11})$$

Pour des valeurs très faibles de E , un développement au premier ordre des termes exponentiels donne :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{B_a \times B_c}{(B_a + B_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} = \frac{K}{I_{corr}} \quad (\text{III.12})$$

L'expression (III.12) est la relation établie par Stern et Geary. La figure III.3 [8] illustre la méthode graphique de calcul du rapport $\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)$.

Dans le cas particulier, si la réaction cathodique est sous contrôle diffusionnel pur, B_a tend vers l'infini et l'équation (III.12) devient :

$$R_p = B_c \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{III.13})$$

même, pour la relation anodique :

$$R_p = B_a \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{III.14})$$

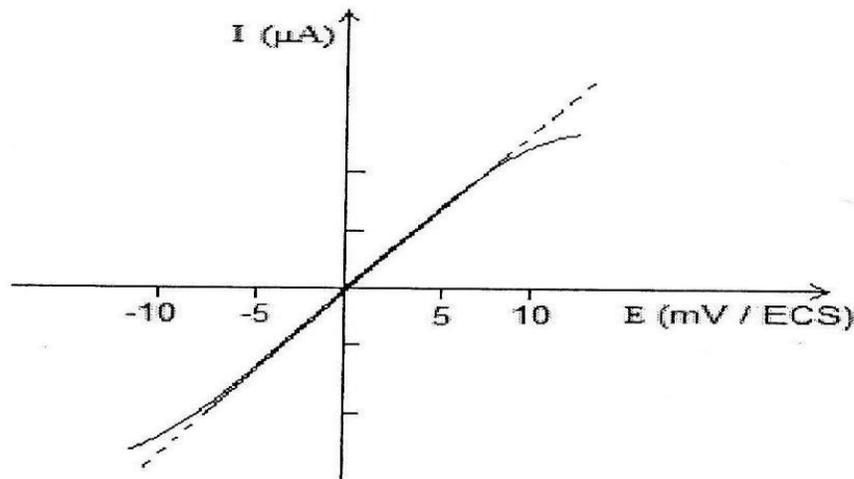


Figure III.3. Détermination graphique de la résistance de polarisation [8].

Bien que la polarisation linéaire soit une méthode classique pour la mesure de R_p , dans quelques circonstances elle s'est avérée incertaine. Plusieurs chercheurs ont pu démontrer qu'une large erreur peut être enregistrée lors de l'estimation de la vitesse de corrosion par la polarisation

linéaire [9,10]. La raison principale de cette erreur, est que la valeur expérimentale de R_p contient la contribution des résistances ohmiques, tels que la résistance entre le capillaire de Luggin et l'électrode testé, la résistance du film inhibiteur, etc...

L'extrapolation des droites de Tafel, de même que la détermination de la résistance de polarisation R_p , reposent essentiellement sur l'hypothèse que les réactions anodique et cathodique occupent chacune l'ensemble de la surface, c'est-à-dire à l'assimilation du courant de corrosion à courant d'échange.

Cette hypothèse est fautive car le potentiel de corrosion est un potentiel mixte qui n'est pas un potentiel d'équilibre redox puisque ce n'est pas la même espèce qui s'oxyde ou qui se réduit.

Par comparaison aux deux autres méthodes (l'extrapolation des droites de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation) la spectroscopie d'impédance électrochimique est une meilleure technique, car elle est supposée capable de séparer les différents processus électrochimiques de corrosion, et aussi d'éliminer les erreurs de mesures dues à la résistance de la solution et à la résistance du film inhibiteur.

III.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans le cadre des études des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe des techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la voltampérométrie, ... ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie [11,12].

La force de la technique de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) par rapport aux précédentes 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, il y apparaîtra la contribution des étapes les plus lentes comme par exemple les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [1,13].

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique globale [14]. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdal de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

III.1.3.1 Définition et principes

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une «boite noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quant il est soumis à une perturbation $x(t)$ (**Figure III.4**) [1]. Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(w)$ telle que $Y(w)= H(w).X(w)$, $X(w)$ et $Y(w)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

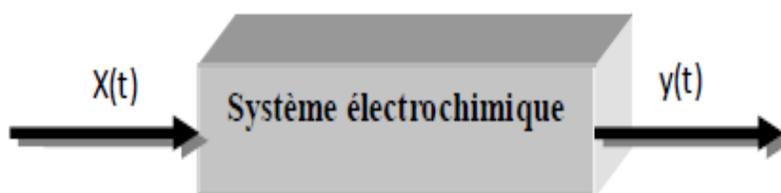


Figure.III.4. Schéma d'une fonction de transfert [1] .

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t)=A\sin(\omega t)$ et la réponse du système est

$$y(t)=B\sin(\omega t+\varphi)$$

avec une fréquence f , une pulsation $\omega=2\pi f$ et un déphasage φ .

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III. 15})$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (**Figure III.5**). Il est possible d'utiliser le mode galvanostatique, dans ce cas, c'est une perturbation en courant faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée.

La fonction de transfert est définie en termes d'impédance à condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps.

Dans l'étude de la corrosion par la SIE, la réponse de l'interface est analysée au voisinage d'un point de fonctionnement (généralement le potentiel de corrosion) en utilisant un signal faible amplitude de l'ordre de 5 à 10 mV.

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{jq(\omega)} \quad \text{où}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{III. 16})$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = |Z_r|^2 + |Z_j|^2 \quad Z_r = |Z| \cos \varphi \text{ et } Z_j = |Z| \sin \varphi \text{ ou } \varphi = \arctan \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{III. 17})$$

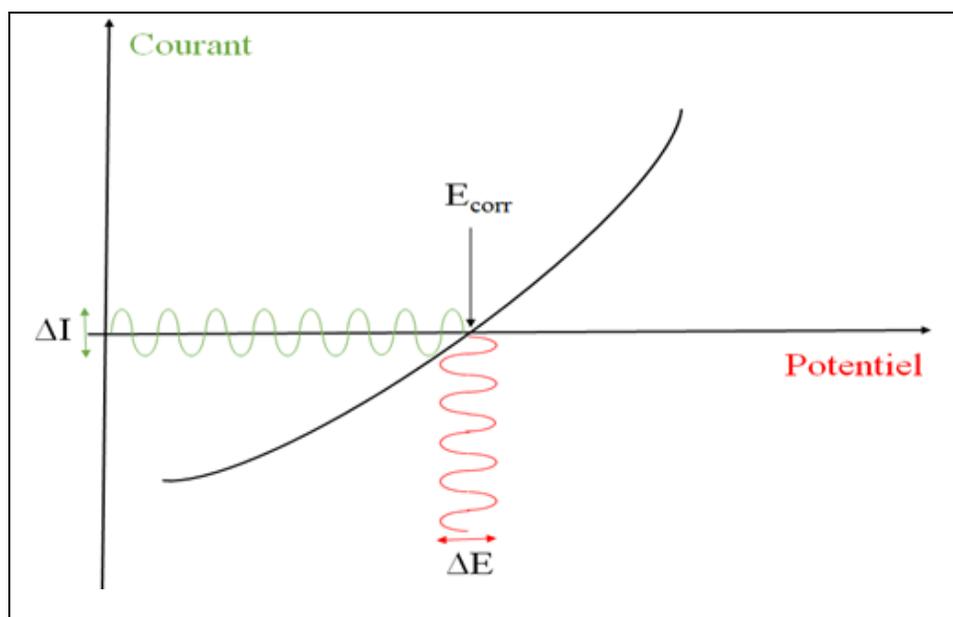


Figure III.5 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à E_{corr} avec $I_0=0$.

La représentation des deux composantes polaires, $|Z|$ et φ , en fonction de la fréquence w est appelée diagramme de Bode (**Figure III.6**), par contre la représentation dans le plan complexe (Z_r vs. Z_j) prend le nom de diagramme de Nyquist. L'analyse du diagramme d'impédance associé au système électrochimique apporte des informations, sous la forme de capacités et de résistances, as sociées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface

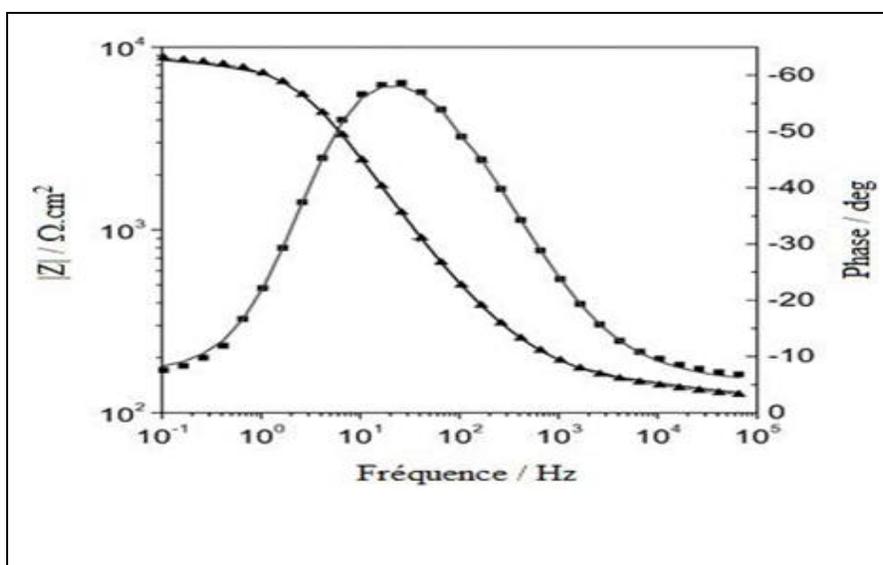


Figure III.6 : Exemple de diagrammes de Bode.

Selon le circuit équivalent auquel l'interface électrochimique correspond l'on obtiendra un diagramme de Nyquist différent dont les profils principaux sont résumés dans la *figure III.7*. Dans cette figure sont montrés les profils des courbes d'impédance attendus pour des circuits équivalents différents. Pour un circuit équivalent composé d'une résistance en série avec un condensateur, le spectre d'impédance, exprimé sous la forme de Nyquist, aura le profil décrit sur la *figure III.7a*. Dans le cas d'un circuit équivalent où une résistance est en parallèle avec un condensateur, l'on observera le diagramme de Nyquist schématisé à la *figure III.7b*. Encore plus complexe est le circuit équivalent de Randles, c'est-à-dire un circuit semblable à celui de la (*figure III.7c*), mais dans la quel une impédance, dite de Warburg, est en série avec la résistance du circuit en parallèle interne (*figure III.7d*). L'impédance de Warburg observée aux basses fréquences est l'impédance associée aux processus de diffusion lente des espèces ioniques à partir de l'interface électrode/électrolyte vers la solution.

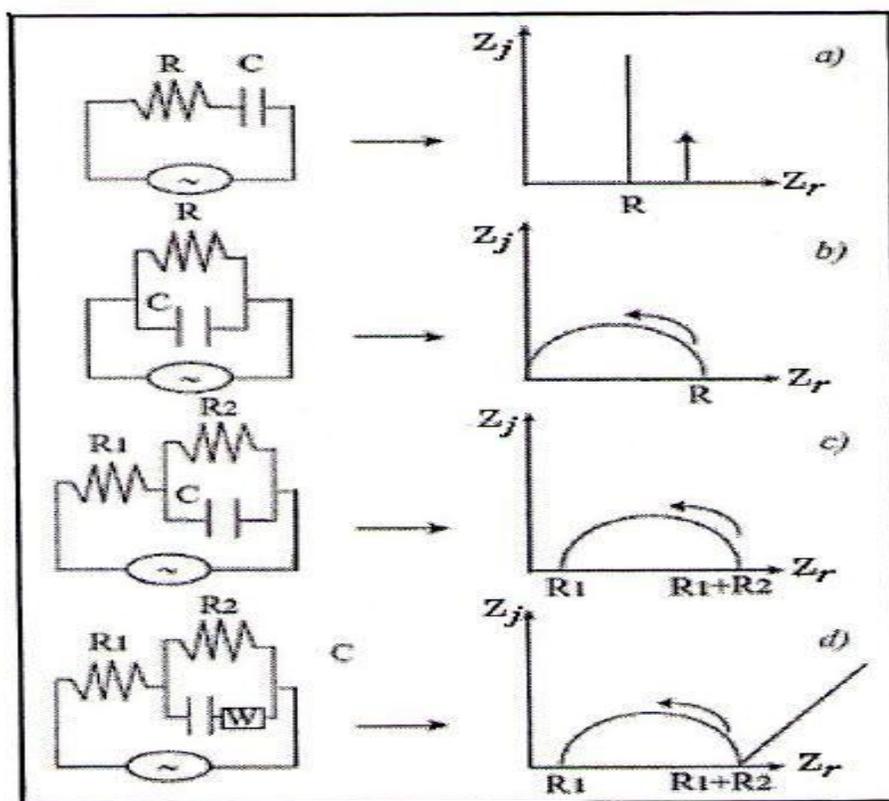


Figure III.7. Représentation des courbes d'impédance sous la forme de diagramme de Nyquist (à droite) attendues pour les circuits électriques schématisés à gauche.

III.1.3.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist

III.1.3.2 .1 Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_c$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (*figure III.8*) [15,16].

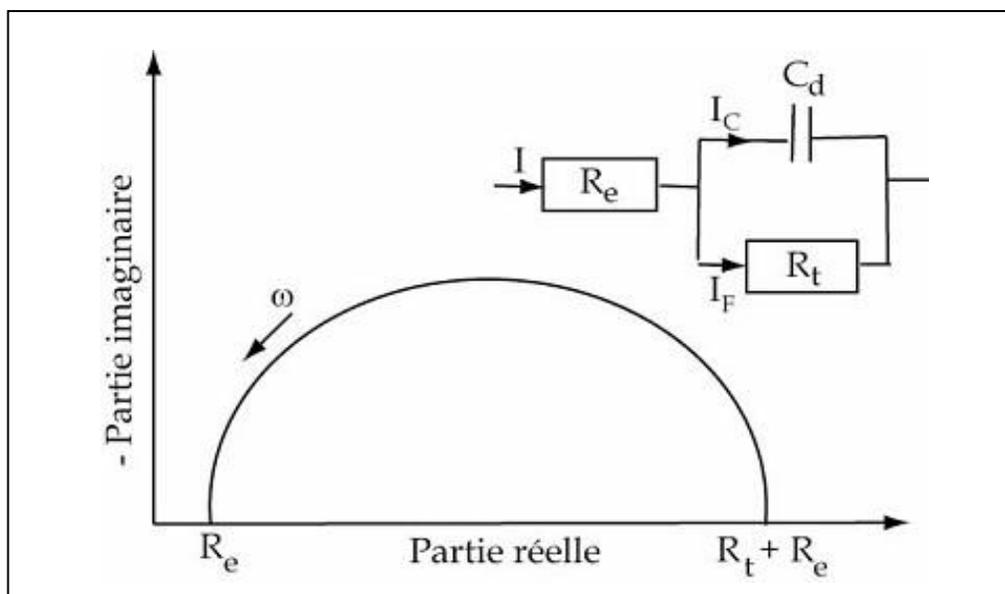


Figure III.8 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [17].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de R_e faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phéno-

mène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_{ct} est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

III.1.3.2 .2 Hétérogénéités de surface.

Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (*figure III.9*) [18].

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur de n . Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [19,20].

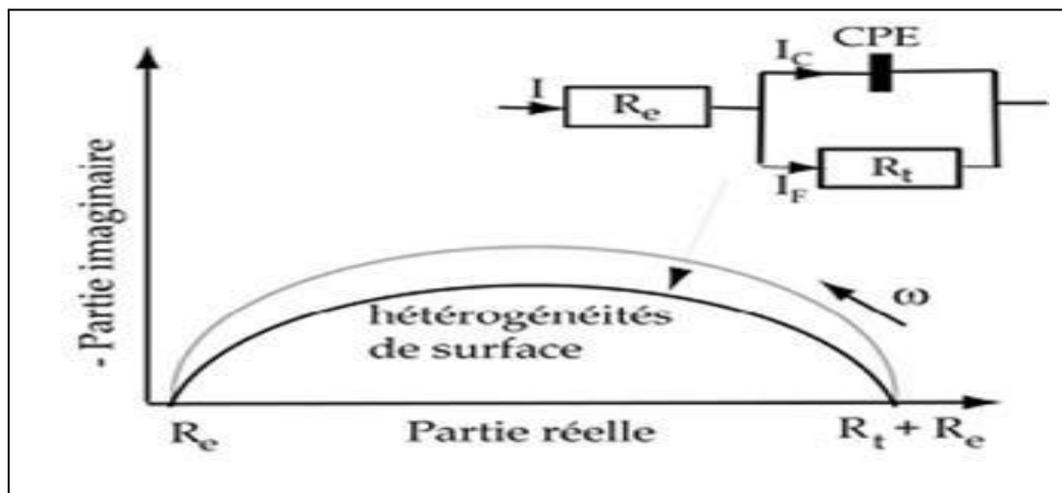


Figure III. 9 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [21].

III.1.3.2.3 Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (*figure III.10*). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t

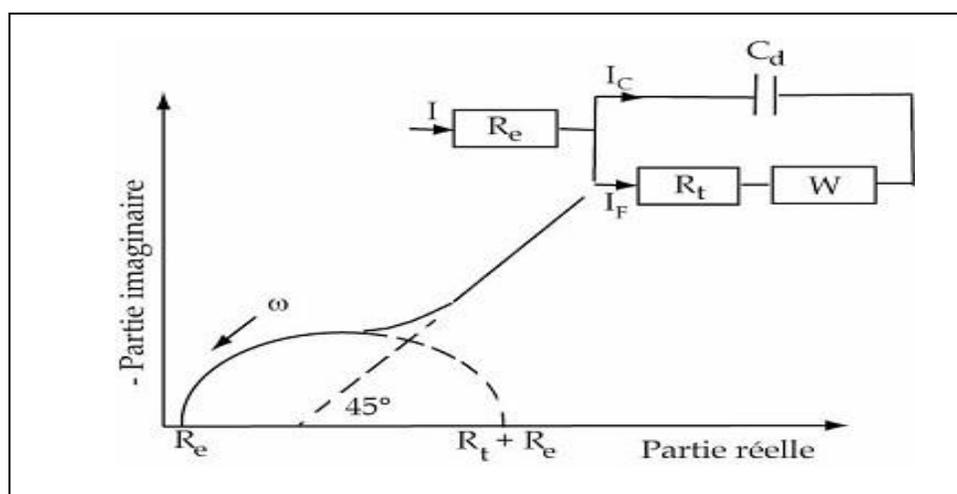


Figure III. 10 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [22].

III.1.3.2.4 Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (*figure III.11*) [23].

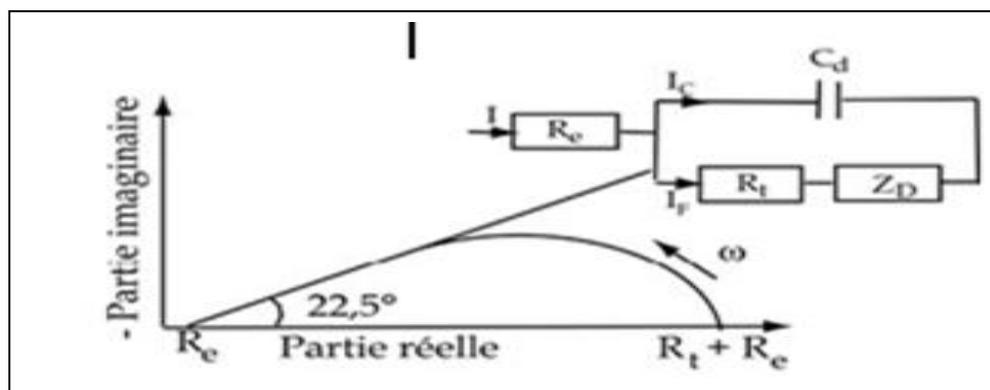


Figure III. 11 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent [23].

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [24]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

III.1.3.2.5 Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (*figure III.12*) [25]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [26].

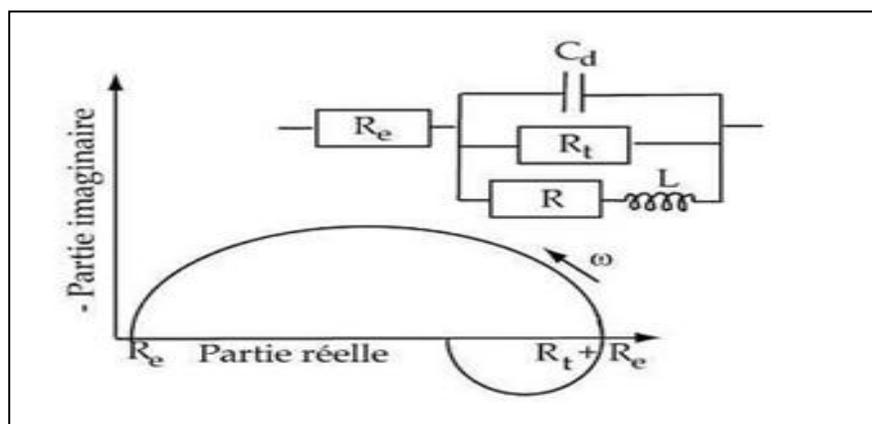


Figure III. 12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [27].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion [28].

III.2. Préparation de l'électrode et de l'électrolyte.

III.2.1. Electrode de travail.

Le matériau utilisé pour les essais de corrosion dans ce travail est l'acier au carbone A106 Gr B selon la norme ASTM. L'échantillon est prélevé sur une conduite située à l'unité de polyéthylène au niveau de l'usine pétrochimique de Skikda (CP2K) en Algérie. La composition chimique nominale (pour cent en poids) est montrée au *tableau III. 1* [29] Les résultats de caractérisation ont montré que l'acier au carbone A106 Gr B est composé de deux phases, la ferrite et la perlite [29,30].

III.2.1.1.Composition chimique.

La composition chimique de l'acier au carbone A 106 Gr B est donnée dans le *tableau III.1* :

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier au carbone A 106 Gr B [29].

Elements	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	V
% Weight	0,27	0,26	0,86	0,013	0,022	0,12	0,04	0,15	0,21	0,044	0,001

II.2.1.3. Caractéristiques mécaniques.

Tableau III.2 : Caractéristiques mécaniques de l'acier au carbone A 106 Gr B [31].

Propriété	Limite élastique MPa	Résistance à la rupture MPa	Allongement à la rupture %
Valeur	290	415	25

Les colonies de perlite sont distribuées principalement sur les coins de grain de ferrite. L'échantillon est prélevé dans la zone la plus corrodée du tube 605 (*Figure III.13*).

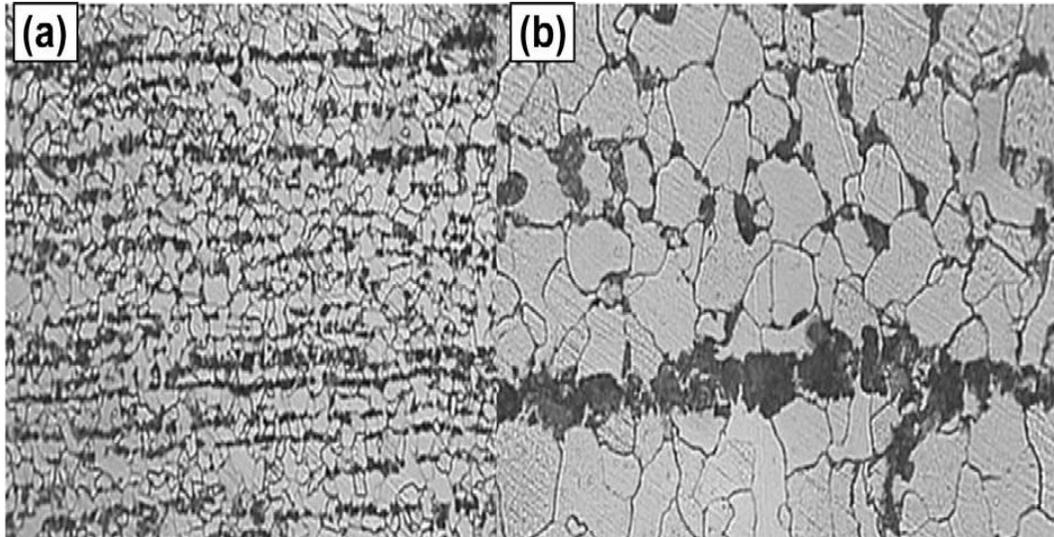


Figure III.13. Microstructures optiques du tube en acier au carbone A 106 Gr B à deux grossissements différents, (a) à un grossissement de 100 et (b) à un grossissement de 400 [32].

III.2.1.3. Elaboration de l'électrode de travail.

Le subjectile est un carré de 1cm^2 de surface utile. Il est lié à un fil conducteur et enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (**Figure III.14**). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface aérée de l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (Grit 600, 800, 1000, 1200, 2400) sous un jet d'eau suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée sous air pulsé.

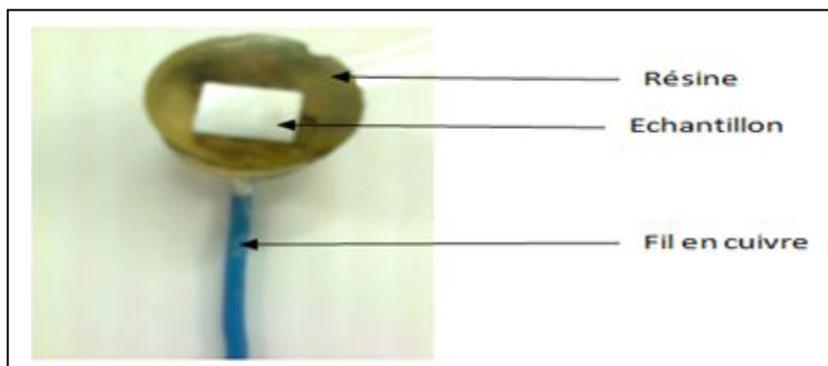


Figure III.14: Electrode de travail.

II.3.2. Electrolyte.

Dans ce travail, les mesures électrochimiques sont faites en deux grandes parties selon le milieu d'étude.

- Le premier milieu est l'NaCl, qui est préparé au niveau de laboratoire par la dissolution de 30 gramme des cristaux du sel 'NaCl' dans un litre d'eau distillée. Le pH est approximativement basique et la température des essais est celle du milieu ambiant. Les caractéristiques physicochimiques de l'NaCl sont représentée dans le *Tableau III.3*.

Tableau III.3 : Caractéristiques physicochimiques de NaCl [33]

Paramètre	M (g/mol)	T _{fus.} (°C)	T _{eb.} (°C)	ρ à 20°C (g/cm ³)	Visc. (mpa/s)	Indice refrac. (n)	ΔH^0 solide (kJ/mol)	Structure	Maille a (Å)
valeur	58.44	801	1461	2.17	1.93	1,54	-411.12	Cubique	5.642

III.2.3 Inhibiteur testé

Deux inhibiteurs ont été testés dans ce milieu, Le curcuma et le safran sont des substances naturelles très utilisées dans divers domaines tels que la gastronomie, la pharmacologie et la cosmétique ..., en raison de leurs caractéristiques remarquables et bénéfiques provenant de leurs composantes tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins.... . Le curcuma et le safran testés dans ce travail sont deux épices commerciaux sous forme poudre le premier de couleur jaune orangé et le deuxième rouge brique.

L'efficacité inhibitrice de ces composés contre la corrosion est l'objectif de ce travail, nous avons préparé des solutions de l'environnement corrosif avec l'addition séparée de différentes concentrations en g / L de chaque produit (0,005, 0,01, 0,02,0.04), comme aussi nous avons calculés l'efficacité inhibitrice de chaque substrat aux différentes températures (298 ; 313 ; 323 ; 333) pour la concentration 0,04 g/L

-Le deuxième milieu agressif est l'acide hydrochlorique HCl 1M, qu'est préparé par dilution de HCl 35-37% analytique dans l'eau distillée, le PH est inférieure à 1. Le **Tableau VI.4** représente les caractéristique de HCl

Tableau VI.4 : Caractéristiques physicochimiques de HCl.

Paramètre	M (g/mol)	T _{fus.} (°C)	T _{eb.} (°C)	ρ à 20°C (g/cm ³)	Visc. (mpa/s)	Indice refrac. (n)	ΔH^0 solide (kJ/mol)	Solubilité dans l'eau	Densité
valeur	36,47	-30	108,6	1,19	1,53 mPa·s à 25 °C	-6,3 ¹	-92,31	Soluble	1,18 à 20 °C

Thapsia garganica est la plante choisi dans cette partie pour tester l'efficacité inhibitrice des deux extraits sur la corrosion de l'acier au carbone A 106 Gr B.

Thapsia garganica. (Apiaceae) est une plante Contienne des tanins condensés, anthocyanes, flavonoïdes, phénoliques totaux, entre autres composés. Ces composants comprennent des structures riches en N, S, O et en anneau aromatique [34], qui ont tous justifié le choix de **Thapsia garganica** [35]. Les extraits de plante rendent la recherche des propriétés inhibitrices très importantes et bénéfiques dans la période actuelle pour trouver des inhibiteurs appropriés qui sont respectueux de l'environnement, biodégradable, facilement disponible et moins coûteux [36]. Les feuilles de **Thapsia garganica** ont été collectées dans la région de Guelma, située au nord- Est de l'Algérie en mars 2016.

La procédure d'extraction a été réalisée selon les travaux de [35] .

- Fraction méthanolique (extrait I): Les feuilles de **Thapsia garganica** (1 g) ont été séché puis broyées en petits morceaux et macérées dans le méthanol (20 ml) à température ambiante pendant 48 h. L'extrait a ensuite été séparé du résidu par filtration sur le papier filtre Whatman 0,45 um. Le solvant a été évaporé sous vide à 60 ° C à l'aide d'un rota vapeur (**Figure III.15** .) Le résidu a été pesé et dissous dans du méthanol (3 ml) pour une analyse ultérieure. Finalement, les solutions ont été stockées à -20 ° C.

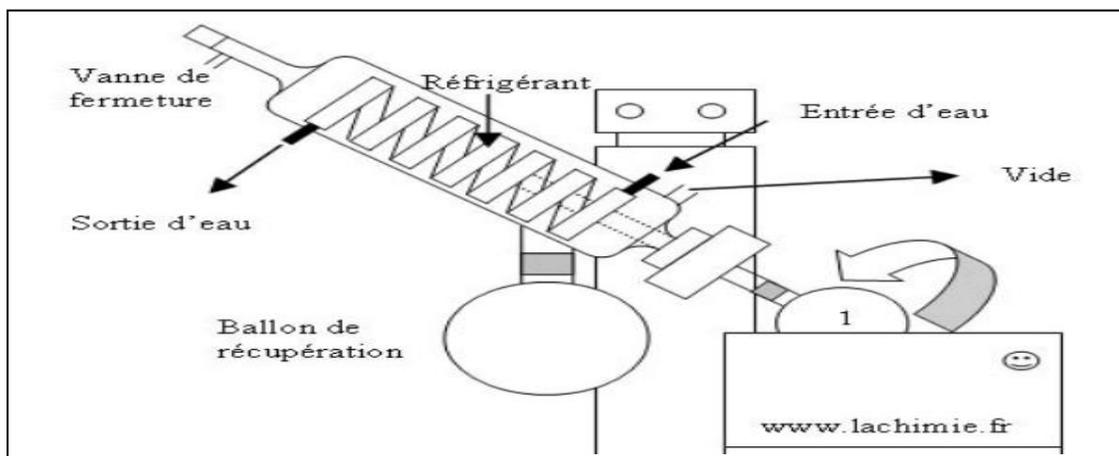


Figure.III.15 : schéma d'un rota vapeur.

Fraction d'acétate d'éthyle (extrait II) [35]. Les mêmes étapes ont été répétées mais seulement dans ce cas la macération se fait par l'acétate d'éthyle aux mêmes conditions précédentes.

Les extraits de feuilles ont été stockés séparément dans des bouteilles propres et ont été utilisés comme inhibiteurs dans les expériences électrochimiques.

Les mesures de cette partie ont été faites dans un environnement de HCl en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur (0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 g/L), après 30 minutes d'immersion, et à une température de 298 K. L'évaluation de l'effet de température a été effectuée à différentes températures (298 ; 313 ; 323 ; 333) pour la concentration 0,04 g/L

III.2.4 Appareillage et conditions de travail

Les mesures électrochimiques, y compris les courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées à l'aide de l'appareil Volta-lab 40, muni de l'unité Potentiostat (PGZ 301) équipée d'un ordinateur, ce qui permet l'acquisition des données. Ces derniers sont traités et enregistrés automatiquement grâce au logiciel "Volta-Master 4" (*Figure. III.16*).

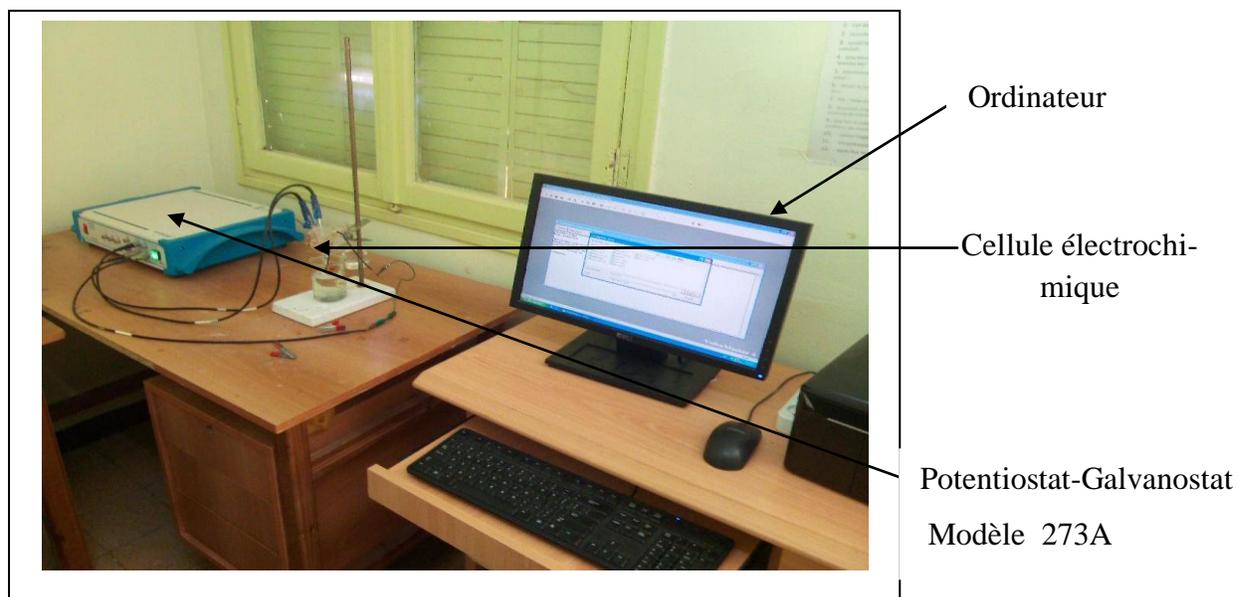


Figure III.16. : Potentiostat piloté par ordinateur.

Les résultats ont été réalisés dans une cellule à trois électrodes, l'électrode de travail qui porte l'échantillon de métal étudié, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode de référence en calomel saturée (SCE) (**Figure III.17**).

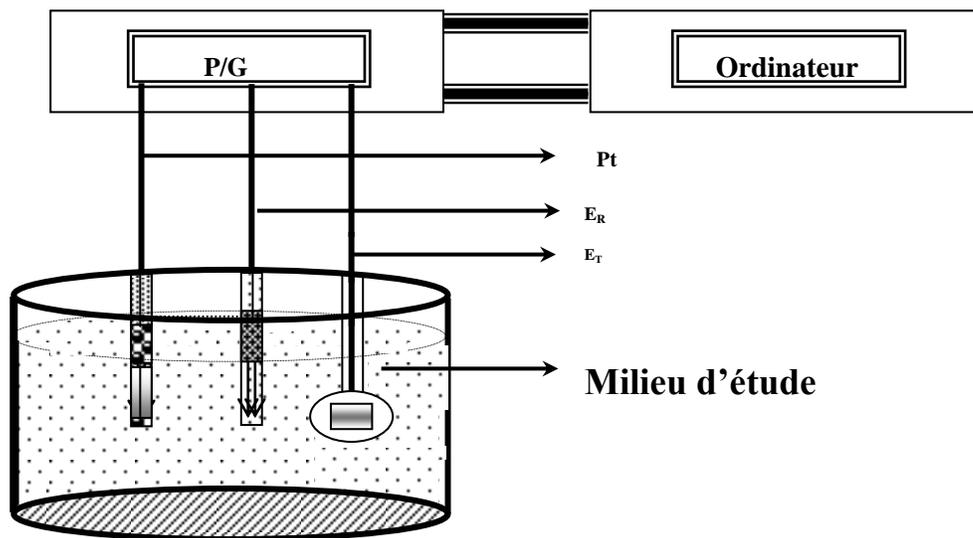


Figure III.17: Montage électrochimique

Après avoir atteint l'état d'équilibre, l'étude de polarisation anodique et cathodique ont été menées en utilisant l'analyseur électrochimique, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en g/L, dans le milieu agressif à une température de 298 K. Des essais de corrosion électrochimique ont été effectués sur des électrodes découpées en acier au carbone. La solution corrosive sans et avec l'addition des différentes concentrations de l'inhibiteur ont été placés dans un bécher de capacité 500 ml.

Ces tests électrochimiques ont été effectués après 30 minutes d'immersion. Les mesures ont été faites au potentiel de corrosion (E_{corr}) sur une gamme de fréquences de 100 kHz à 100 mHz, avec une perturbation de l'amplitude du signal de 5 mV. Les données ont été interprétées après un traitement à l'aide des logiciels suivants : Zview, Ec-labe, l'origine 08 et d'autres ont été réalisés par l'Excel. L'étude de polarisation portait sur un potentiel cathodique de -1200 mV et à un potentiel anodique de +200 mV par rapport au potentiel de corrosion, une vitesse de balayage de 10 mV / min. Les segments linéaires anodiques et cathodiques de Tafel ont été extrapolés au potentiel de corrosion pour obtenir les densités de courant de corrosion (i_{corr}).

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil puissant et bien établi dans l'étude de la corrosion. Les propriétés de surface, la cinétique des électrodes et les informations mécanistiques peuvent être obtenues à partir des diagrammes d'impédance [37].

Références bibliographiques

- [1] L. Larabi, These de Doctorat d'état, Université de Tlemcen (2004), Algerie .
- [2] B. Assouli, Thèse de Doctorat, Université Ibn Toafail, Kenitra (2002), Maroc.
- [3] W. Neil, C. Garrard, " The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chlorid" ,Corrosion Science, Volume 36, N. 5, (May 1994) , PP. 837-851.
- [4] C.B. Breslin, L.P. Friery, W.M. Carrol, "the electrochemical behaviour of al-zn-in and al-zn-hg alloys in aqueous halide solutions", Corrosion Science , Volume 36, Issue 1, (January 1994), PP. 85-97.
- [5] M..Dupart, F.Dabosi, 5 th Europ. Symp. Corro. Inh., Ferrara (1970) PP. 81.
- [6] D. Landolt, " Corrosion et Chimie de Surface des Métaux", 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).
- [7] A. Bonnel,et al " Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques", J. Electrochem. Soc.,130 (1983) PP. 735.
- [8] M. Stern, A.L. Geary "Electrochemical Polarization: I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves", J. Electrochem. Soc. volume 104, issue 1, (1957) , PP. 56-63.
- [9] W.Lorenz et F.Mansfeld, "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods ", Corrosion Science, Volume 21, Issues 9–10, (1981), PP. 647-672 .
- [10] Y.T.Tan, B.Kinella et S.Bailey, "An experimental comparaison of corrosion rate measurement techniques : weight loss measurment,linear polarisation, électrochimical impedance spectroscopy and électrochimical noise analysis", Corrosion and Prevention 95, Australian corrosion Association, perth,(1995).
- [11] O.Benali, These de Doctorat d'état, Université de Tlemcen (2006), Algerie.
- [12] P. Boumersbach, Thèse de Doctorat, (2005), INSA, Lyon-France.

- [13] E. Schashl, " Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitors, In:Ed. By C. C. Nathan", Nace Houston, (1973) 28.
- [14] N. Hackerman et H. R. Schimidts, *Corrosion*, 5 (1949) PP. 237.
- [15] Y. Surme, A.A. Gurten, E.Bayol et E. Ersoy, " Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: Dependence of alloy composition", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485, (2009) PP. 98-103.
- [16] B. Trachli, "Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université IBN Tofail (Maroc), (2001).
- [17] K. Rahmouni, " Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005).
- [18] P. Bommersbach , "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques", Thèse de doctorat ,L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [19] B.A. Boukamp, den Otter M.W. et H.J.M. Bouwmeester , " Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis", *Journal of Solid State Electrochemistry*", Vol. 8, (2004) PP. 592-598.
- [20] M. Li , et al , "Heterostructured Ni(OH)₂–Co(OH)₂ composites on 3D ordered Ni–Co nanoparticles fabricated on microchannel plates for advanced miniature supercapacitor", *Journal of Alloys and Compounds* vol 589 (2014) PP. 364–371.

- [21] P. Zoltowski, Journal of Electroanalytical Chemistry, " On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour" Vol. 443, (1998) ,PP. 149-154.
- [22] K. Rahmouni, " Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce", Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université IBN Tofail (Maroc) (2005).
- [23] L.M. Gausa, et al " Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 20, (1990) PP. 677-685.
- [24] O.E. Barcia, et al " Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes", Electrochimica Acta, Vol. 47, (2002) PP. 2109-2116.
- [25] C. Gabrielli, M. Keddam "Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics", Electrochimica Acta, Vol. 41, (1996)PP. 957-965.
- [26] M. Jafarian, et al, "Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻ ", Electrochimica Acta , Vol. 53, (2008) PP. 4528-4536.
- [27] P., Li, T.C. Tan et J.Y.Lee, "Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid" ,Corrosion Science, Vol. 38, (1996).PP. 1935-1955.
- [28] H.Marmi , "Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs", Thèse de Doctorat , Université mohamed khider-biskra (2017).
- [29] Z.Liangfu, S. Naser, M. James, L. Gerald, A. T. Kunlei, Liu. " CO₂ loading-dependent corrosion of carbon steel and formation of corrosion products in anoxic 30 wt.% monoethanolamine-based solutions" ,Corrosion Science, vol .102 , (2016) , PP. 44–54.
- [30] Z.Liangfu, J. Landon, N. Matin, Z. Li, G. Liu, K. Qi, "Corrosion behavior of carbonsteel in piperazine solutions for post-combustion CO₂capturee" , ECS Trans. vol. 61 No. 20, (2014), PP. 81–95.

- [31] M . A .Bounafa , A. Dadou, "étude comparative des propriétés mécaniques et microstructurales des soudures homogènes et hétérogènes des duplex 2205 et Acier au carbone A106" , Mémoire de fin d'études ingénieur , ensmm-annaba, (2016) .
- [32] K .Ranjbar , A. Abasi b , "Failure assessment of crude oil preheating tubes in mono ethylene glycol–water mixture solution", *Engineering Failure Analysis* 31 (2013)PP. 161–167.
- [33] L. Babouri " Comportement à la corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface "Thèse Doctorat en Sciences Université 20 Août 1955-Skikda (2015).
- [34] B. A. Trine, Q. Carmen, L. M.Tom, M. aren, and T. S. Henrik," Thapsigargin From Thapsia L. to Mipsagargin", *Molecules* , Vol20 N 4, (2015) PP. 6113-6127.
- [35] K. Athmouni , T. Belghith, K. Bellassouad, A . EL feki, H. Ayadi, "Effect of solvent polarity on the content of biomolecules and antioxidant activity of Thapsia garganica (Apiaceae) ", *Algerian J. Nat. Products*, 3:3 (2015)PP. 194-208.
- [36] P.C. Okafor, V.I. Osabor, 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 Issue: 5(2007) PP. 299-305.
- [37] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, "Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies" , *Corrosion Science*, vol .92 , (March 2015),PP. 287–300.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement.

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales le développement de technologies vertes est durable et hautement souhaitable à cause de la prise de conscience écologique croissante et de réglementations environnementales strictes.

Des recherches récentes basé sur cette technologie vertes, nous nous somme intéressé dans notre étude à l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par quelque inhibiteurs naturelles le *curcuma*, le *safran* et le *Thapsia garaganica*, qui présentent des propriétés intrinsèque très importantes.

IV.2. Données botaniques :

IV.2.1 *Le curcuma* :

Le curcuma, encore appelé "safran des Indes", est décrit et utilisé depuis au moins 4000 ans dans le système médical populaire traditionnel indien où il se nomme *Haridra* ou *Haldi* en ancien Sanskrit. Elle était, et est toujours, une des pièces centrales de la médecine ayurvédique, considérée comme symbole de prospérité et de bonne santé. La médecine ayurvédique utilise abondamment cette plante dans les cas d'arthrite et autres inflammations, de même que pour les problèmes de vision. Elle a aussi une longue tradition dans la médecine chinoise [1].

IV.2.1.1 Classification de la plante *curcuma longa*

Règne : plante

Division : Magnoliophyta

Classe : monocotylédones
Ordre : zingibérales
Famille : Zingiberaceae
Genre : *Curcuma longa*



Figure IV.1 : La plante *curcuma longa*.

IV.2.1.2 Description

Curcuma longa L. est une plante vivace atteignant un mètre, pérenne par son rhizome (**figure IV.1**). Les rhizomes principaux de forme ovoïde fournissent le curcuma rond et les secondaires le curcuma long. Epais, écailleux, se ridant par dessiccation, ces rhizomes sont d'une couleur jaune orangé en section, gris brunâtre en surface. Une odeur aromatique se dégage après section du rhizome [2]. Ses feuilles, très longues, oblongues à elliptiques, engainantes, possèdent une puissante nervure axiale et des nervures secondaires parallèles [3].

Les gaines des feuilles forment une pseudo tige courte, les limbes sont vert foncé au-dessus, vert très clair en dessous, criblés de points translucides. Au sein des feuilles s'élèvent l'inflorescence constituée d'un épi cylindrique atteignant 20 cm de long. Celui-ci est formé de bractées imbriquées vert foncé et stériles, à l'aisselle desquelles naissent les fleurs blanches ou

jaunâtres, une pour chaque bractée. Seules les bractées sommitales, roses, sont de plus bel effet.

Les fleurs possèdent :

- un calice tubulaire, court, présentant 3 dents inégales ;
- une corolle tubulaire à sa base, puis divisée en 3 lobes jaunes inégaux ;
- des étamines dont une seule fertile, bifide, l'anthère présentant un large éperon courbé à la base ;

- un ovaire infère, triloculaire, surmonté d'un style terminé par un stigmate simple et en crochet. Le fruit, rarement produit, est une capsule à trois loges, contenant de nombreuses graines arillées ;

Le rhizome, séché puis réduit en poudre, était utilisé comme épice priseuse qui s'appelle le curcuma, dans le domaine gastronomique et aussi pour le traitement des voies respiratoires (asthme, allergie, hyperactivité bronchique, problèmes pulmonaires), des troubles hépatiques et de vésicule biliaire (jaunisse), ses propriétés carminatives, les douleurs abdominales, l'anorexie. Au cours des vingt dernières années l'efficacité du curcuma dans le traitement des troubles digestifs et hépatiques a été confirmée par les études scientifiques [4].



Figure IV.2: curcuma est une épice précieuse.

La curcumine, est le principe actif de plusieurs curcumas. La curcumine présente un grand nombre de propriétés pharmacologiques remarquables. Faisant l'objet d'une attention particu-

lière de la communauté scientifique internationale, la curcumine donne lieu à des travaux de pharmacomodulation et de formulation, visant à améliorer son efficacité et sa biodisponibilité. Il s'agissait donc ici d'étudier la curcumine d'un point de vue chimique (réactivité et synthèse d'analogues) et biologique [5].

IV.2.1.3 Propriétés

La curcumine possède une large gamme d'activités pharmacologiques y compris des activités anti-inflammatoires [6,7], anticancéreuses [8], antioxydants [9], cicatrisantes [10], des effets antimicrobiens [11] et antiparasitaires [12,13,14]. Le mécanisme d'action est complexe et probablement multifactoriel. Nombre de ces effets biologiques de la curcumine sont illustrés dans la *Figure IV.3*.

Beaucoup des études ne discutent que les activités de la curcumine dues à sa forte activité antioxydant. La curcumine est en effet un bon antioxydant (la curcumine est dix fois plus antioxydant que la vitamine E), et inhibe la peroxydation lipidique qui joue un rôle important dans l'inflammation, les maladies cardiovasculaires et le cancer.

Aussi, la curcumine agit comme un piègeur de radicaux libres. Elle protège l'hémoglobine de l'oxydation *in vitro*, la curcumine peut inhiber significativement la génération des espèces réactives de l'oxygène (ERO), comme les anions super oxyde, le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. La curcumine peut aussi diminuer la production d'ERO *in vivo*.

Le mécanisme antioxydant de la curcumine est attribué à sa structure, incluant les phénols méthoxylés et la forme énol de la β dicétone (*Figure IV.4*).

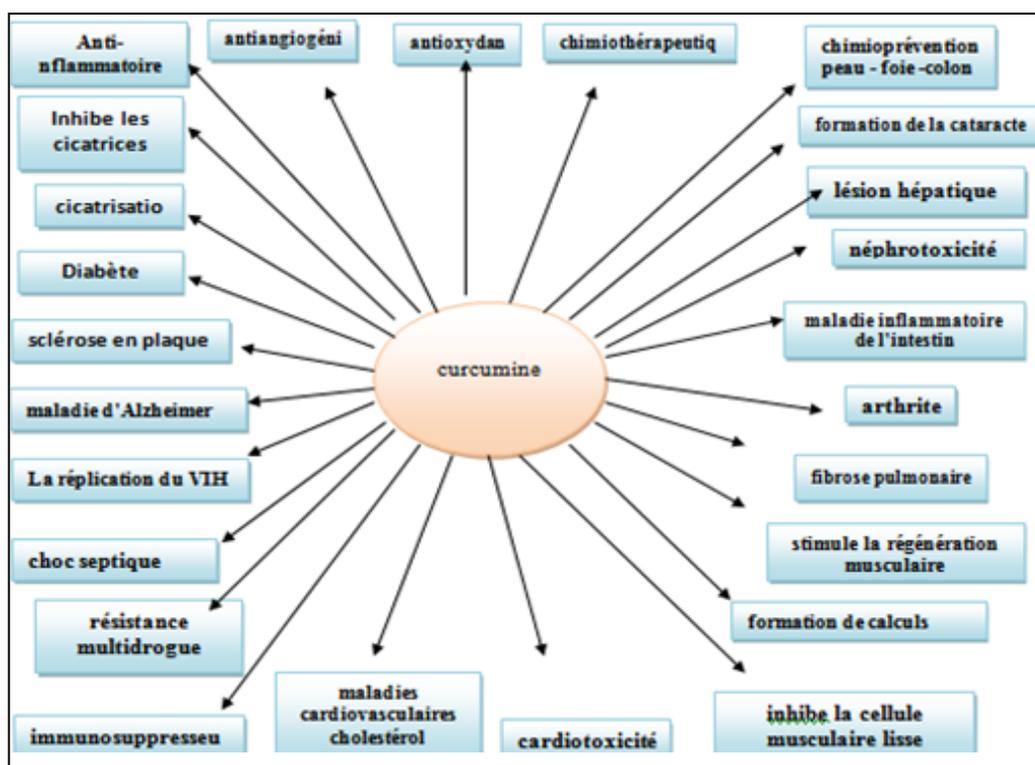


Figure IV.3-. Effets potentiels de la curcumine sur de nombreuses affections [15].

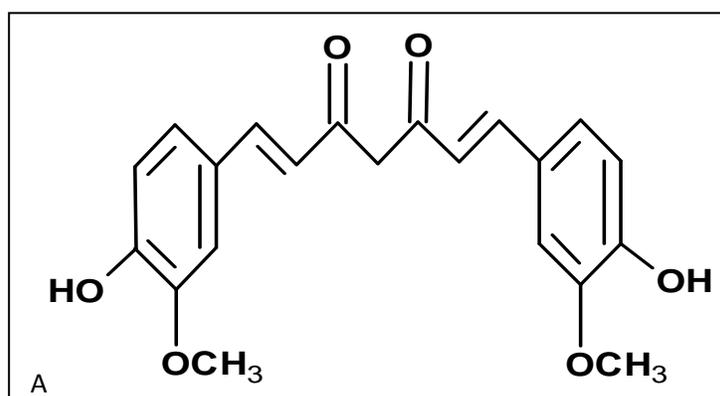


Figure IV.4: structure chimique de la curcumine [15].

IV.2.2. Le safran :

Le *safran* est une épice utilisée depuis plus de 3 000 ans. *Crocus sativus L.*, plante dont est extrait le safran, a parcouru les siècles et essaimé dans les différentes régions du globe. Il ne s'agit pas d'une plante sauvage car elle doit tout à la main de l'homme qui a su la cultiver, la choyer, et l'importer tout autour du bassin méditerranéen. Le safran est également désigné par

l'appellation « or rouge ». Cette épice historique, réputée depuis l'Antiquité pour son usage culinaire, est bien moins connue du grand public pour son emploi dans les domaines de la médecine et de la pharmacie. Pourtant, les anciens (égyptiens, perses, grecs et romains) n'ont cessé de l'utiliser, de la cultiver pour ses nombreuses vertus pharmaceutiques.

L'histoire du safran, que ce soit au niveau de sa culture ou de son usage, remonte à plus de 3 500 ans et travers plusieurs sociétés, continents et civilisations.

Il existe un mystère sur l'origine du safran. Il serait né quelque part entre la Turquie et l'Inde, se propageant ensuite autour du bassin méditerranéen oriental.

Crocus sativus, espèce triploïde stérile apparue en Crète. Dans l'Irak d'aujourd'hui, ont été découvertes des peintures préhistoriques âgées de 50 000 ans à base de pigments de safran. Cette épice, qui a parcouru différentes époques et contrées du monde.

Le safran est constitué par les stigmates séchés de la fleur de *Crocus sativus*.

IV.2.2.1 Classification de la plante *Crocus sativus*

Règne : végétal

- Embranchement : Spermatophyte
- Sous-embranchement : Angiospermes (Magnoliophyta)
- Classe : Monocotylédones (Liliopsida)
- Sous-classe : Liliidae
- Ordre : Liliales
- Famille : Iridaceae
- Sous-famille : Crocoïdeae
- Genre : *Crocus*
- Espèce : *Crocus sativus*



Figure IV .5 : la plante *Crocus sativus*.

IV.2.2.2 description

La plante herbacée est pourvue d'une sorte de bulbe nommé cormus qui correspond à un rhizome court et vertical ayant environ 4 cm d'épaisseur et 3 cm de diamètre. La partie blanchâtre et charnue à l'intérieur est riche en amidon, la partie extérieure, quant à elle, est composée de plusieurs tuniques brunes, à fibres réticulées ayant un rôle de protection et aussi de genèse des futures feuilles et fleurs. Six à dix feuilles émergent verticalement de chaque cormus, elles apparaissent au moment de la survenue des fleurs ou après la floraison et persistent tout l'hiver pour finalement disparaître vers la fin du mois d'avril en s'étalant puis en se desséchant. Ces feuilles vertes pâles, dressées et étroites (maximum 3 mm de large) prennent naissance dans une gaine membraneuse au départ de la corne. Contienne aussi des fleurs d'une gaine blanche, translucide nommée spathe sortira un bouton floral d'une couleur pourpre, Le périanthe Longueusement tubuleux, environ 15 cm de long, le périanthe est constitué de six divisions ovales similaires appelées tépales , L'androcée et Le gynécée qu'est composé de trois carpelles soudés formant « l'ovaire » cet ovaire est surmonté d'un style jaune et filiforme qui se divise en trois stigmates rouge vif, fortement odorants, mesurant 2,5 à 3,5 cm et prenant une forme de cornet suite à l'enroulement sur eux-mêmes. Chaque stigmate se termine par une extrémité renflée et denticulée sur les bords. Une fois séchés, ces stigmates ne mesureront plus que 2 cm et donneront ce parfum et cette saveur si subtile à cette épice bien connue nommée « safran » ont une couleur rouge brique [16] (*Figure IV.6*).



Figure IV.6 : l'épice du safran [16].

Diverses études analytiques ont été conduites pour caractériser un grand nombre de composés biologiquement actifs trouvés dans le safran. Les quatre principaux composés biologiquement actifs sont :

- la crocine et la crocétine qui sont deux pigments caroténoïdes responsables de la couleur jaune-orangée de l'épice ;
- la picrocrocine, apportant au safran sa saveur et son goût amer ;
- le safranal, un composé volatil responsable de l'arôme et de l'odeur si spécifique au safran. Ainsi, ces principaux constituants contribuent non seulement au profil sensoriel du safran (couleur, goût, arôme) mais aussi aux propriétés intéressantes pour la santé (*Figure IV.7*) [17].

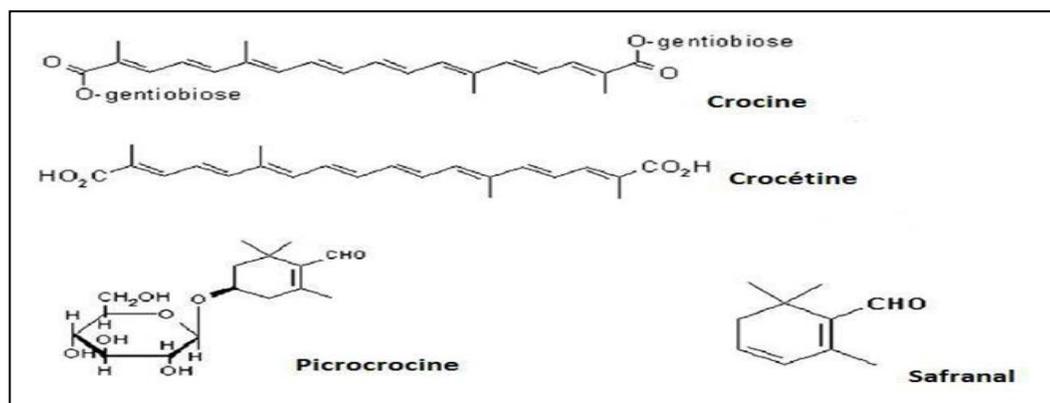


Figure IV.7 : structures moléculaires des quatre métabolites secondaires du safran [17].

IV.2.2.3 Propriétés

Les caroténoïdes, dont font partie de la crocine et la crocétine, jouent un rôle important sur la santé en agissant en tant qu'antioxydants naturels. Ils protègent les cellules et les tissus des effets préjudiciables des radicaux libres et des espèces réactives de l'oxygène (EROs) telles que le peroxyde d'hydrogène, l'anion superoxyde, les radicaux peroxy et hydroxyle, qui sont les facteurs les plus importants des dommages oxydatifs dans le corps humain. Les EROs sont capables d'oxyder l'acide désoxyribonucléique (ADN), les protéines et les membranes des cellules par une attaque des lipides constitutifs (peroxydation lipidique). Ce sont ces réactions d'oxydation qui mènent au vieillissement prématuré de notre organisme (Phénomène de sénescence).

La crocine est le principe actif le plus étudié en ce qui concerne les propriétés antioxydantes du safran. Cependant, elle n'agit pas seule mais grâce à une synergie avec les autres composants comme le safranal, la diméthyl-crocétine et les flavonoïdes [18].

IV.2.3 *Thapsia garganica*.

(Apiaceae) est une plante ombellifère qui pousse dans la région méditerranéenne. Les vertus médicinales de cette plante sont connues depuis l'antiquité : Hippocrate, le « Père de la médecine grecque » a décrit les effets irritants des racines vers 400 av. J.-C [19]. D'autres grands botanistes et naturalistes tels le grec Théophraste (372-287 av. J.-C.) et le romain Pline l'Ancien ont fait mention dans leurs ouvrages. Les racines et les graines de *Thapsia Garganica L.* sont depuis lors utilisées en médecine traditionnelle en Europe et dans certains pays arabes de la côte méditerranéenne : des onguents sont ainsi préparés dans le but de soulager des rhumatismes ou certains maux pulmonaires [20,21]. On peut constater que l'activité irritante de la plante (celle-ci l'est particulièrement pour la peau) peut avoir des applications variées en médecine traditionnelle.

L'étude des constituants chimiques principaux à l'origine de la propriété irritante de *Thapsia Garaganica L.* a conduit l'équipe danoise de Christensen à l'isolement en 1978 de deux molécules : la thapsigargine (Tg) et la thapsigargicine (*Figure IV.8*) [22].

IV.2.3.2 Description de la plante

Thapsia garganica est une plante vivace, de la famille des Apiaceae (ombellifères), à tige florifère dressée, peu ramifiée, haute environ de 1,50 m. Elle a de grandes feuilles en touffe, très découpées, à divisions linéaires, pourvues d'un pétiole en gaine à la base. Les feuilles supérieures sont réduites à une gaine large et épaisse, d'un vert grisâtre comme la tige. Les fruits sont ovales et longs de plus de deux centimètres, et largement ailés. La racine est volumineuse, noirâtre à l'extérieur et blanche à l'intérieur. La résine extraite de la souche a des propriétés vésicantes. Les racines contiennent principalement des constituants volatils et des lactones sesquiterpènes.

IV.2.3.3 Propriétés

Ali et al, ont montré que la thapsigargine (principal actif) est capable d'induire la libération d'histamine de diverses cellules (classées par ordre de sensibilité : mésentère, poumon et cœur) [23]. Cette propriété est à l'origine du caractère vésicant, Elle inhibe les protéines membranaires qui pompent le calcium à l'intérieur du réticulum endoplasmique. Couplée à un peptide, c'est une prodrogue qui peut cibler les cellules du cancer de la prostate et, après activation de la molécule, les tuer par apoptose [24].

En outre, Cette plante verte contient des tanins condensés, anthocyanes, flavonoïdes, phénoliques totaux, entre autres composés. Ces composants comprennent des structures riches en N, S, O et en anneau aromatique comme le montre *la figure IV.8* [25] qui ont tous justifié le choix de *Thapsia garganica* [26]. Les extraits rendent la recherche de leurs propriétés inhibitrices significative dans la vague actuelle de trouver des inhibiteurs appropriés qui sont respectueux de l'environnement, biodégradable, facilement disponible et moins coûteux [27].

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1 Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A106 Gr B par le curcuma et le safran dans NaCl 3%

Dans cette partie de notre travail, deux produits commerciaux (Safran, Curcuma) sont testés leurs effet inhibitrice sur la corrosion de l'acier au carbone A 106 Gr B dans un milieu NaCl

3%, nous avons utilisé deux techniques expérimentales, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode de polarisation potentiodynamique.

IV.3.1.1 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées pour l'acier au carbone A106 Gr B dans l'environnement NaCl 3% en absence et en présence des différentes concentrations de Curcuma et de safran. Ces mesures ont été prises à une température de 298 K, représenté dans la (figure IV.10).

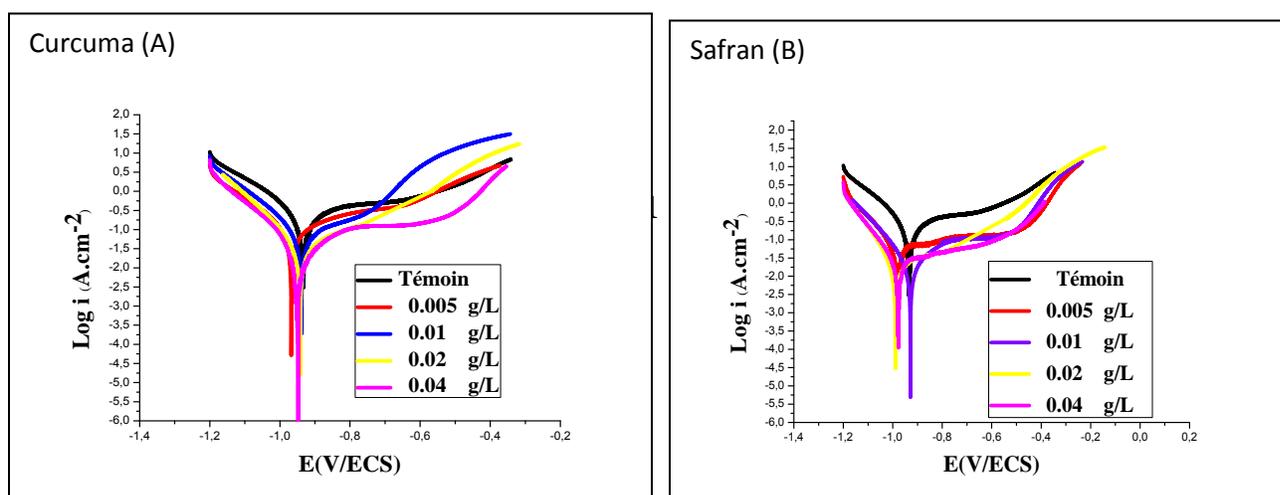


Figure IV.10 : Courbes de polarisation de l'acier enregistrées après 30 min d'immersion, à 298 K dans NaCl 3% contenant différentes concentrations (A) curcuma ; (B) safran.

Le potentiel de corrosion (E_{cor}), les densités de courant de corrosion (I_{cor}), les paramètres cinétiques de corrosion (β_a , β_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel) et l'efficacité inhibitrice ($E\%$) obtenue à partir de l'équation (IV.1) :

$$(E\%) = \frac{I_0 - I_{\text{inb}}}{I_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Où I_0 et I_{inb} Représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques sont énumérés dans le *tableau IV.1*.

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de l'acier au carbone dans NaCl 3% à diverses concentrations de (A) curcuma; (B) safran

	Concentration g/L	E(i=0) (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)	E%	θ
NaCl3%	Témoin	-934.5	0.3246	-199.1	1083.3	-	-
curcuma (A)	0.005	-967.	0.1059	-166.5	426.0	67	0.67
	0.01	-938.2	0.0938	-148.3	417.7	72	0.72
	0.02	-957.5	0.0806	-136.0	557.5	75	0.75
	0.04	-949.0	0.0444	-140.0	397.2	77	0.77
safran (B)	0.005	-980.3	0.0714	-153.0	496.0	78	0.78
	0.01	-930.4	0.0514	-147.3	455.83	84	0.84
	0.02	-987.0	0.0321	-132.0	623.6	92	0.92
	0.04	-978.1	0.0193	-112.8	430.0	94	0.94

D'après la **Figure IV.10** et dans le cas sans inhibiteurs, nous avons remarqués l'apparition d'un palier de diffusion dans le domaine anodique, par contre dans le domaine cathodique rien n'y apparaissait.

Selon les résultats du **Tableau IV.1**, nous avons remarqué que l'augmentation des concentrations des deux inhibiteurs, diminue la densité de courant de corrosion (i_{corr}) jusqu'à atteindre la valeur minimale 0.0444 (mA/cm²) et 0.0193 (mA/cm²) avec la concentration de 0,04 g /L (concentration optimale) respectivement pour le Curcuma et le safran, par conséquent de cette diminution de (i_{corr}), l'efficacité inhibitrice augmente et atteint respectivement 94% et 77%. Cet accroissement suggère que les molécules inhibitrices forment une couche adsorbée sur la surface de l'acier au carbone bloquant le processus de corrosion, son effet est progressivement élevé avec l'addition de l'inhibiteur.

Il est clair que l'étape de passivation observée dans la branche anodique ou lorsque cette couche contient des oxydes de fer préalablement induite par le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone dans la solution agressive (solution témoin). En général, les réactions anodique et cathodique d'un alliage de fer (acier au carbone) dans une solution neutre aérée sont caractérisées par l'oxydation du fer et par la réduction de l'oxygène dissous dans le milieu selon :

-Réaction anodique selon la réaction **(I.1)**.

-Réaction cathodique selon la réaction **(I.2)**.

Ainsi, l'oxygène dissous diffuse vers la surface où il génère des ions hydroxyde qui sont utilisés pour former l'hydroxyde de fer, sous l'effet de l'oxydation et qui se transforme en oxyde de fer [28].

En présence des inhibiteurs, le film de passivation s'explique par une adsorption probable des molécules inhibitrices / ions fer (Fe^{+}), qui sont fortement adsorbés sur la surface métallique par un processus d'oxydoréduction, dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde et hydroxyde [29].

L'ajout d'inhibiteur ne provoque pas de valeur significative en E_{corr} . Il a été rapporté que [30,31], si le déplacement en potentiel de corrosion est supérieur à ± 85 mV par rapport au potentiel de corrosion de la solution témoin, l'inhibiteur peut être considéré comme un type cathodique ou anodique. Le déplacement maximal dans la présente étude est inférieur à 52,5 mV, ce qui indique que les deux inhibiteurs curcuma et safran sont des inhibiteurs de type mixte.

Le léger décalage de E_{corr} indique que l'inhibition est très probablement causée par un effet de blocage géométrique de l'espèce inhibitrice adsorbée sur la surface du métal corrodé [27, 31].

IV.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus à partir des mesures EIS pour l'acier au carbone A106 Gr B dans l'environnement 3% de NaCl en absence et en présence de l'inhibiteurs à 298 K sont présentés sur la *figure IV.11(A,B)* et la *figure IV.12(a,b)* respectivement.

Les diagrammes de Nyquist sont presque similaires dans tous les cas et sont caractérisées par une seule boucle capacitive incomplète qui propose que la dissolution du métal soit principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [32,33].

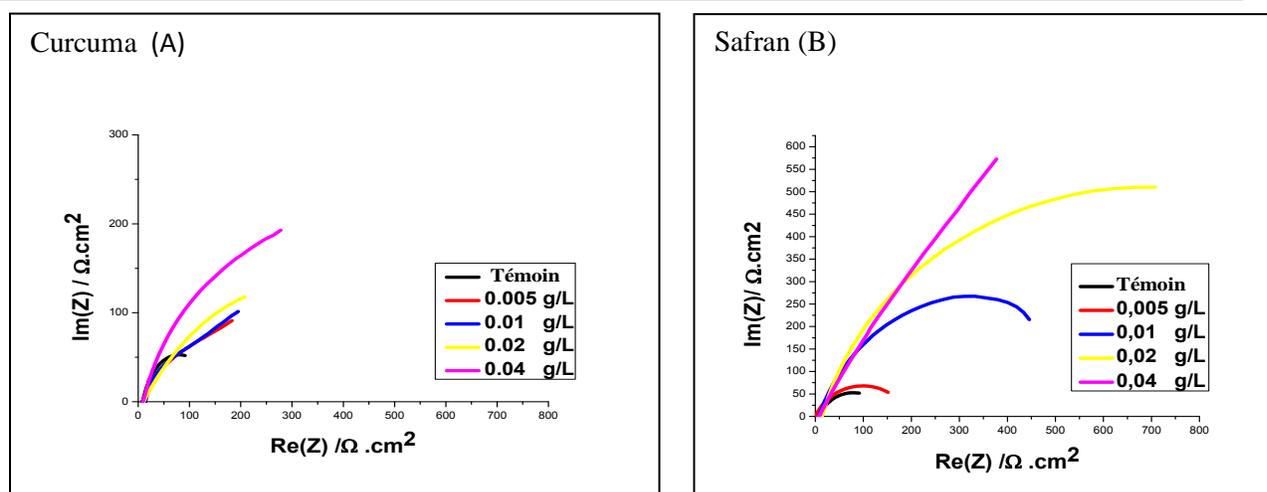


Figure IV.11: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone 106 Gr B dans NaCl 3% en absence et en présence des différentes concentrations de (A) curcuma ;(B) safran.

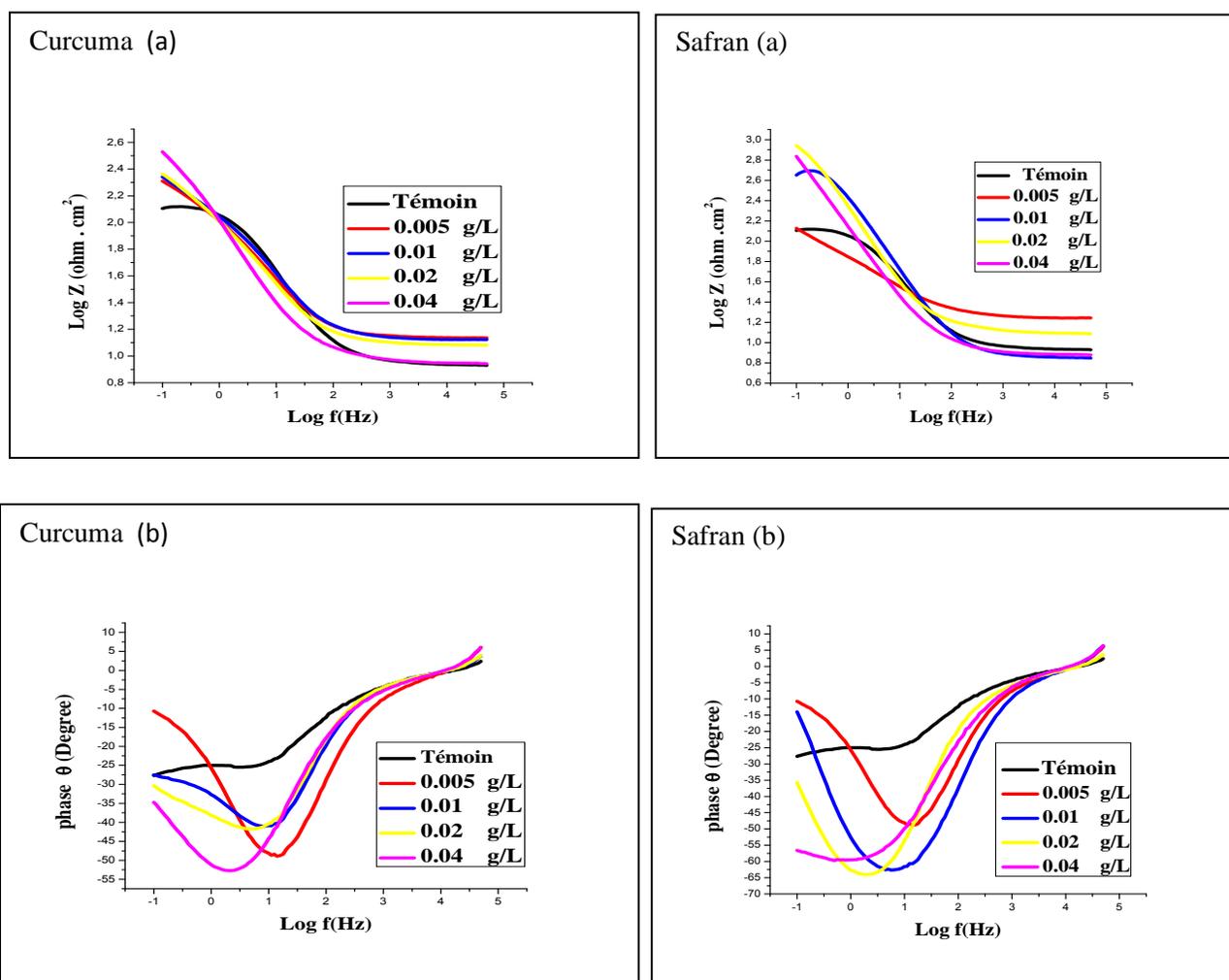


Figure IV.12 : Diagrammes d'impédance représente Bode pour l'interface de l'acier A 106 Gr B dans une solution NaCl 3% en présence des inhibiteurs (a) représente le module, (b) représente l'angle de déphasage

Les diagrammes de Nyquist montrent clairement que les boucles capacitives ne sont pas parfaites; ceci peut être attribué à la grossièreté et à l'inhomogénéité de la surface en acier au carbone. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [32].

En revanche, l'introduction progressive de deux inhibiteurs dans la solution agressive a provoqué une augmentation de la taille des boucles capacitives en demi-cercle. Ce dernier est reflété par la capacité de double couche et la résistance de transfert (R_{ct}).

De plus, on peut voir que les deux inhibiteurs à des concentrations différentes agissent par le même mécanisme d'inhibition.

Selon la *figure IV. 11 (A, B)*, nous remarquons que la taille des demi-cercles incomplets augmente graduellement, il était donc clair que les valeurs de R_{ct} sont plus grandes dans la solution inhibée que dans la solution Témoin. Par la suite, la résistance de transfert de charge continue d'augmenter avec l'accroissement des concentrations des deux inhibiteurs jusqu'à ce que la valeur maximale soit atteinte avec la concentration de 0,04 g / L pour les deux inhibiteurs.

Une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (*Figure. IV.12*), cela peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale.

Les diagrammes de Nyquist peuvent être modélisés en utilisant un circuit équivalent simple, où R_s est la résistance de la solution et R_{ct} représente la résistance de transfert de charge dont la valeur est inversement proportionnelle au taux de corrosion, positionné en parallèle à un élément de phase constante (CPE) utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dl}) pour rendre compte des inhomogénéités de surface (*Figure IV.13*) [34,35].

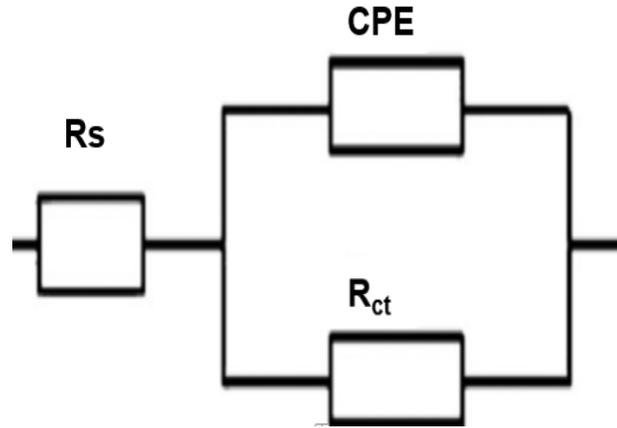


Figure IV.13: circuits équivalents

Le CPE caractérise un condensateur idéal lorsque $n = 1$. Le facteur n est un exposant empirique qui mesure l'écart par rapport au comportement capacitif idéal, et la valeur de n varie généralement entre 0 et 1 [36,37]. Le CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, ce qui correspond à une homogénéité de surface nulle. L'impédance d'un CPE peut être définie comme l'équation (IV.2):

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (\text{IV.2})$$

Où Y_0 est la constante de CPE, j est le nombre imaginaire $(-1)^{1/2}$, n est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface et $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale

$$C_{\text{dl}} = Y_0 (\omega_{\text{max}})^{n-1} \quad (\text{IV.3})$$

Où $\omega_{\text{max}} = 2\pi f_{\text{max}}$, et f_{max} est la fréquence à laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

Les valeurs des paramètres électrochimiques provenant des diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone dans la solution de NaCl 3% en absence et en présence de Curcuma et de safran sont données dans le **Tableau IV.2**, L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur a été calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge en utilisant l'équation (IV 4) [38] :

$$E\% = \frac{R_{\text{ct}}(\text{inb}) - R_{\text{ct}0}}{R_{\text{ct}}(\text{inb})} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

Tableau IV.2: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans NaCl 3% contenant différentes concentrations d'inhibiteur (A, B) à 298 K.

	Concentration g/L	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dt} (F. cm^2)	n	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	E%	θ
NaCl 3%	Témoin	7,724	4,023e-3	0.738 1	141,5	-	-
Curcuma (A)	0.005	10,43	3,805 e-3	0.614 3	432	67	0.67
	0.01	9,365	3,693 e-3	0.622 7	511,5	72	0.72
	0.02	10,02	3,105e-3	0.659 7	589,1	76	0.76
	0.04	8,332	2,657 e-3	0,686 2	634,5	78	0.78
Safran (B)	0,005	6,131	3,903e-3	0,589 3	620,6	77	0.77
	0,01	7,195	2,683e-3	0,674 8	799,9	82	0.82
	0,02	12,73	1,747e-3	0,798 6	1 403	90	0.90
	0,04	6,959	1,364e-3	0,964 1	4 425	96	0.96

Où R_{ct0} et $R_{ct (inb)}$ sont respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur optimale de 96% à 0,04g / L du safran et de 78% à 0,04g /L de Curcuma, que des tendances similaires ont été observées à partir de la représentation de polarisation, ce qui confirme les mêmes résultats et le même processus d'inhibition (formation d'une couche protectrice agisse par adsorption sur la surface métallique).

L'efficacité inhibitrice d'un composé est lié aux plusieurs facteurs tels que le nombre de centre actif d'adsorption, le mode d'interaction avec la surface métallique et la taille moléculaire [39].

La capacité de la double couche (C_{dl}) a une valeur réductrice considérable, elle s'exprime généralement par la réduction de la constante diélectrique du milieu (ϵ) et / ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche (d) [34,40], cette diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz .

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon}{d} S \quad (\text{IV. 5})$$

d : L'épaisseur du dépôt

S : Surface de l'électrode

ε° : Permittivité du milieu

ε : Constante diélectrique.

La valeur du coefficient n est augmentée d'une concentration à l'autre contrairement à la valeur de C_{dl} , ce qui indique une réduction de l'hétérogénéité de la surface d'acier, probablement exprimée par l'adsorption d'une grande quantité des molécules inhibitrices (concernant les deux inhibiteurs) à la surface d'acier au carbone, cette couche protectrice à une tendance d'être plus complète avec des concentrations croissantes, Par conséquent, la surface devient plus homogène.

IV.3.1.3 Etude comparative

La comparaison entre les deux méthodes utilisées dans cette étude est représentée par l'histogramme ci-dessous.

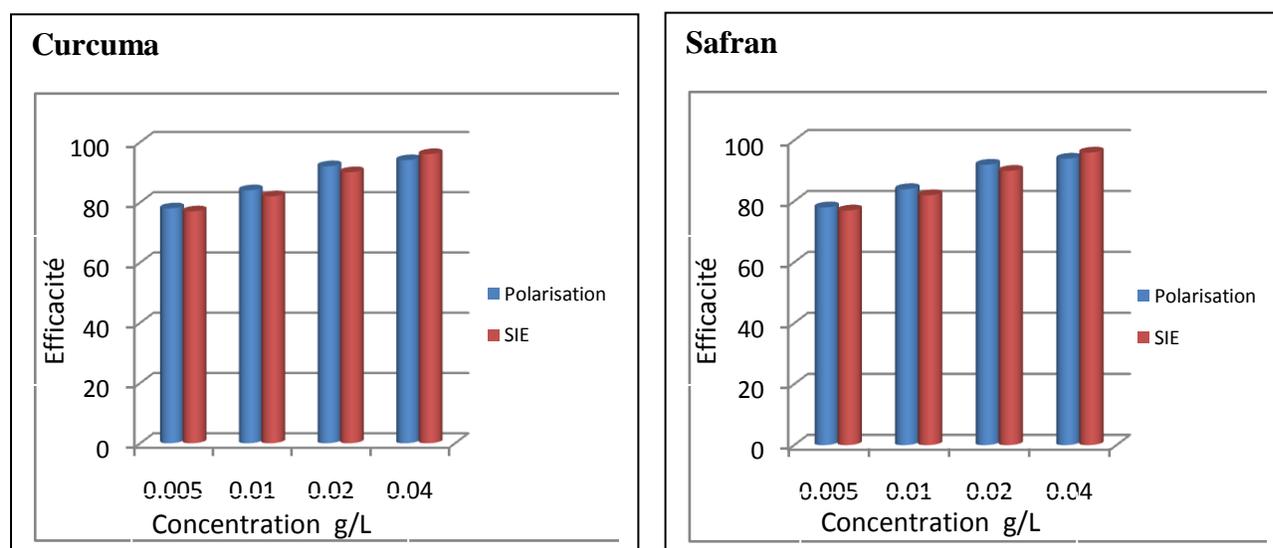


Figure IV.14 : Histogramme comparatif entre l'efficacité obtenu par les mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance, (A) curcuma, (B) safran.

Selon la **Figure IV.14** qui présente les histogrammes des résultats de l'efficacité inhibitrice obtenus pour les deux substances curcuma et safran, Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par Les mesures de polarisation et celles issues des SIE.

IV.3.1.4 Isotherme d'adsorption

L'adsorption de molécules organiques fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées elles-mêmes ainsi que leur interaction avec la surface de l'électrode. Des mesures ont été effectuées pour connaître le type d'adsorption de l'inhibiteur. Dans la littérature il existe une gamme de modèles d'isothermes tels que Langmuir, Temkin, Frumkin etc.

Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de molécules inhibitrices dans NaCl 3% a été calculé à partir de l'équation suivante [29,41].

$$\theta = \frac{R_{ct(inb)} - R_0}{R_{ct(inb)}} \quad (IV.6)$$

Selon les résultats obtenus dans le **Tableau IV.2**, la valeur de (θ) augmente avec l'addition de Curcuma et de safran. Les données ont été testées sous forme graphique par ajustement avec l'isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin correspondantes aux **Figures IV.15 (a,b,c)**.

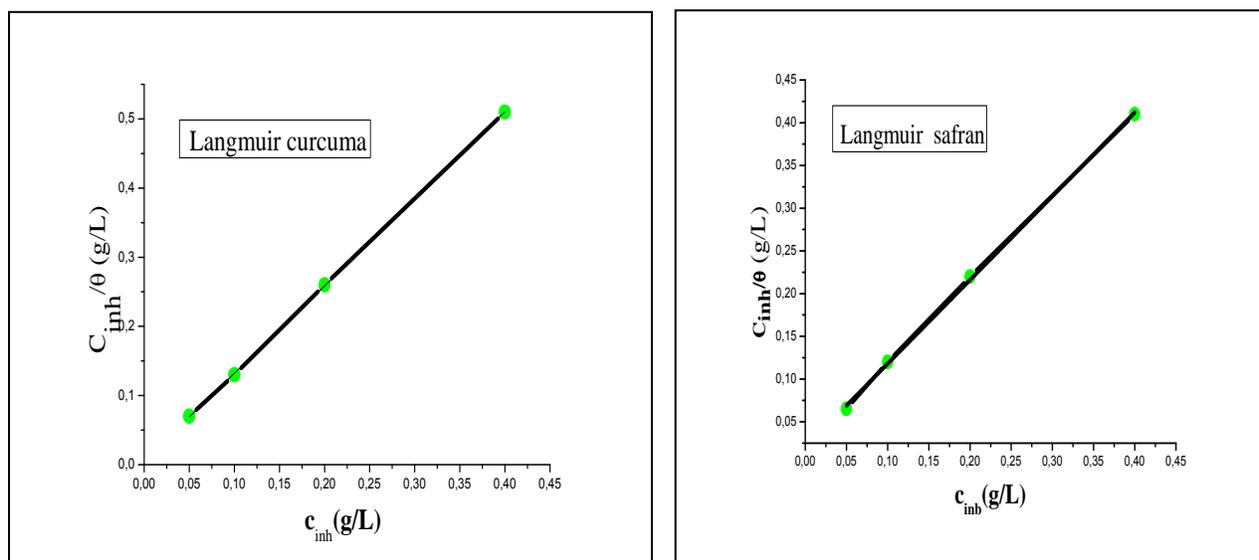


Figure IV. 15a: Isothermes d'adsorption de Langmuir pour (A) curcuma ; (B) safran sur l'acier au carbone dans NaCl 3% à différentes concentrations.

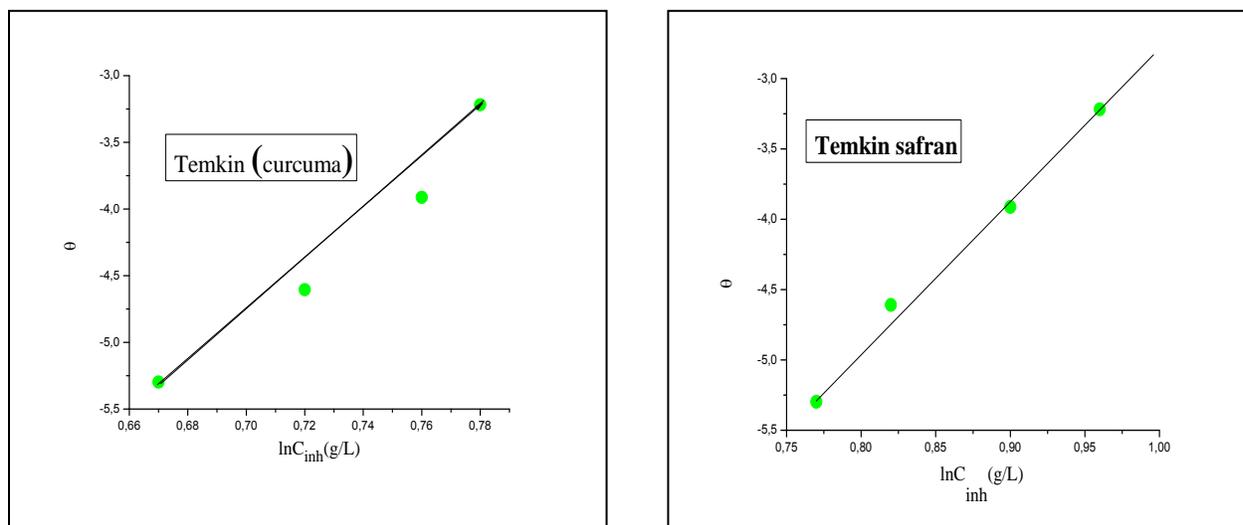


Figure IV.15b: Isothermes d'adsorption de Temkin pour (A) curcuma ;(B) safran sur l'acier au carbone dans NaCl 3% à différentes concentrations.

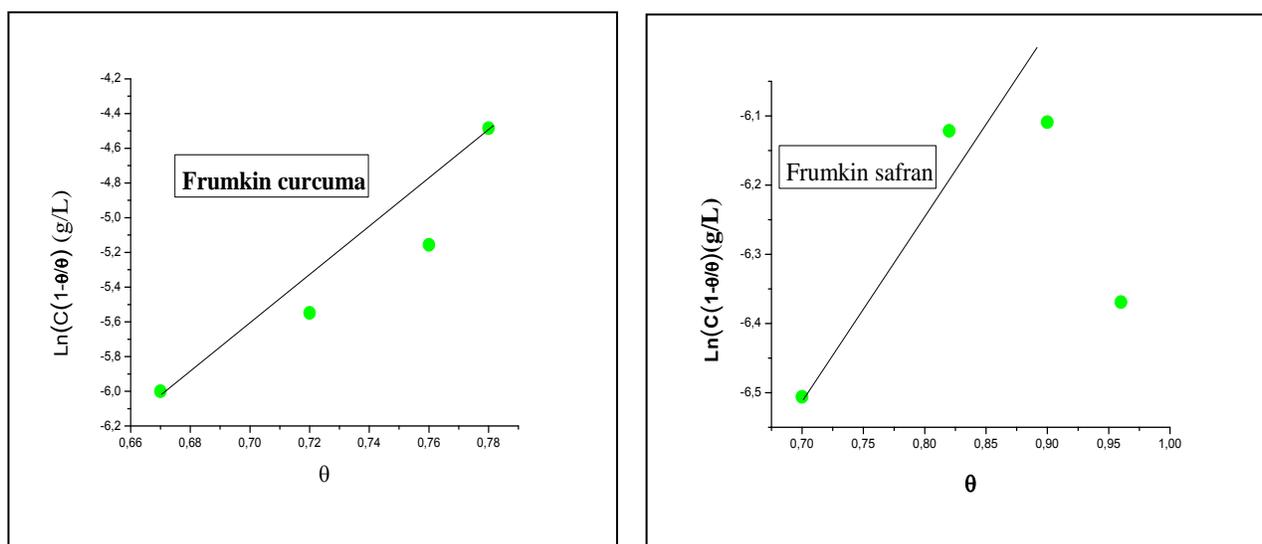


Figure IV.15c: Isothermes d'adsorption de Frumkin pour (A) curcuma; (B) safran sur l'acier au carbone dans NaCl 3% à différentes concentrations.

Sont donnée par les équations suivantes [42]:

$$\frac{C_{inb}}{\theta} = C_{inb} + \frac{1}{K_{ads}} \quad (IV.7) \text{ Langmuir}$$

$$C.K_{ads} = \exp(-2a\theta) \quad (IV.8) \text{ Temkin}$$

$$C.K_{ads} = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) \quad (IV.9) \text{ Frumkin}$$

Où (θ) est le taux de recouvrement fractionnaire; C_{inb} la concentration d'inhibiteur; K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption-désorption.

Tableau IV.3 : Les valeurs de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes

Inhibiteur \ R ²	Langmuir	Temkin	Frumkin
Safran	0.999	0.996	0.183
Curcuma	0.9999	0.983	0.95

D'après les résultats du **Tableau IV.3**, nous avons observées un coefficient de corrélation (R^2) jusqu'à 0.999 pour le safran et 0.9999 pour le curcuma, la pente est très proche de l'unité. Ces résultats suggèrent que les données expérimentales sont bien décrites et meilleure par l'isotherme de Langmuir. Cet isotherme implique l'hypothèse, que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que les liaisons des particules se produisent indépendamment des sites proches qu'ils sont occupés ou non [38,43], par conséquent, les molécules inhibitrices sont adsorbées à la surface métallique pour former un film qui isole la surface de l'acier.

L'énergie libre d'adsorption standard ΔG_{ads} (kJ / mol) est évaluée à partir de l'équation suivante:

$$K_{\text{ads}} = \left(\frac{1}{55.55}\right) \exp((- \Delta G_{\text{ads}}) / RT) \quad (\text{IV.10})$$

Où :

R est la constante de gaz parfait (8.314 J. mol⁻¹. K⁻¹), T est la température absolue, et la valeur 55.5 est la concentration d'eau en solution exprimée en M.

Généralement, pour des valeurs de ΔG_{ads} d'adsorption autour de -20 Kj.mol⁻¹, le type d'adsorption est considéré comme une physisorption; ceux autour de -40 Kj. mol⁻¹ ou plus négatifs sont associés à des chimisorptions [43].

Tableau IV. 4 : Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour l'acier au carbone dans NaCl 3% contenant du curcuma et du safran à différentes concentrations.

	Safran	Curcuma
ΔG_{ads} (kJ/mol)	-20.19	-22.57
Pente	0.98	1.26
Intersection	0.02	0.006
R ²	0.999	0.9999

D'après les résultats obtenus dans le *Tableau IV. 4*, la valeur de ΔG_{ads} est égale à -22,57 (kJ / mol) pour le Curcuma et -20,19 (kJ / mol) pour le safran. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} pour les systèmes étudiés impliquent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone était spontanée, et le film² adsorbé sur la surface métallique est stable.

Dans ce cas, nous avons remarqués que les valeurs de ΔG_{ads} d'adsorption sont autour de -20 kJ/ mol, ceci correspond aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées ainsi les charges du métal (physisorption). L'ajustement de coefficient de corrélation par une droite nous donne une pente de 0.98 ce qui suggère que chaque molécule du safran occupe environ 98% des sites d'adsorption sur la surface du métal.

Selon D. SEIFZADEH le mécanisme d'adsorption est physique [44]. Il est supposé que l'anion Cl^- adsorbe d'abord à la surface métallique chargée positivement par attraction physique et ensuite les molécules inhibitrices s'adsorbent par des interactions électrostatiques entre les molécules chargées positivement et la surface métallique chargée négativement. Les molécules du safran et du curcuma s'adsorbent également sur les sites cathodiques en compétition avec les ions hydrogène, qui vont se réduire par le mécanisme suivant [44].



En conséquence, la polarisation d'activation de la réaction cathodique augmente, conduisant à la réduction du courant associé.

IV.3.1.5 Effet de la température

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif. Les composés organiques peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente.

L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice du safran et du curcuma, nous avons réalisé des mesures potentiodynamique pour les différentes températures (298, 313, 323 et 333)K.

Dans notre travail, l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice a été étudié à partir des trois solutions suivantes:

- Solution Témoin.
- Solution de NaCl 3% contenant 0,04 g / L de Curcuma.
- Solution de NaCl 3% contenant 0,04 g / L de safran.

Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues aux différentes températures sont représentées sur la *Figure IV.16* pour la solution témoin et la *Figure IV.17* concernant la solution en présence d'inhibiteurs.

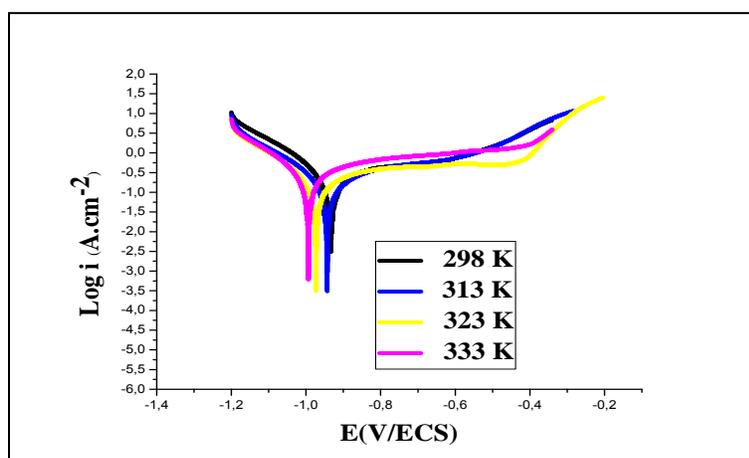


Figure IV.16: Courbes de polarisation pour l'acier au carbone A106 Gr B dans NaCl 3% à différentes températures.

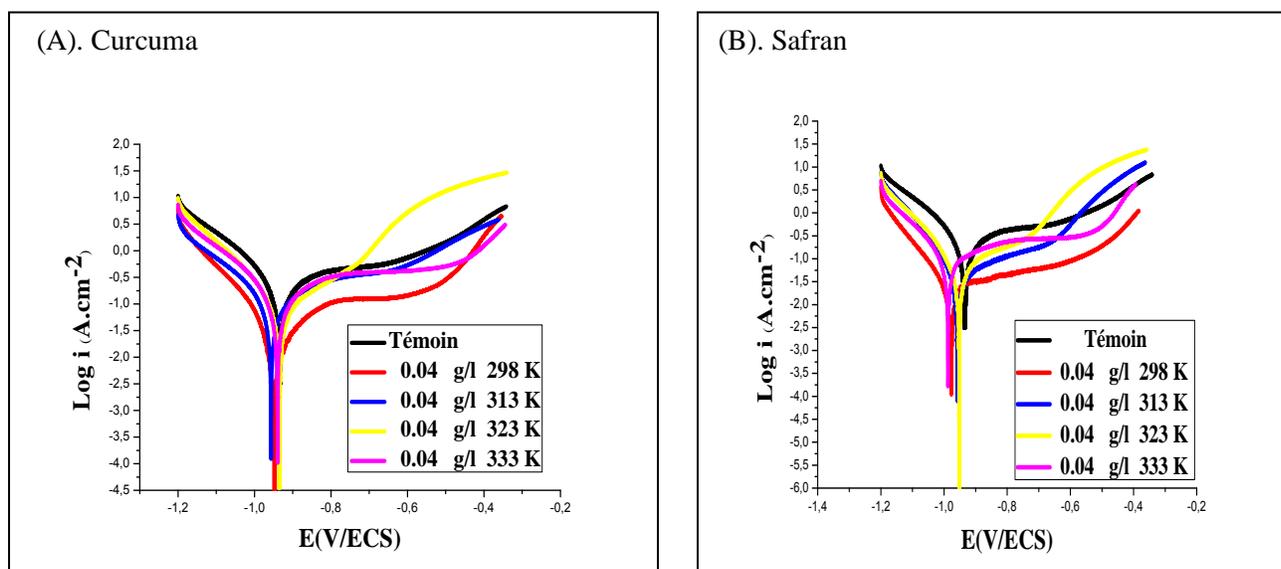


Figure IV.17: Courbes de polarisation pour l'acier au carbone, dans NaCl 3% contenant la concentration optimale (A). Curcuma ; (B). Safran à différentes températures.

D'après la *Figure IV.16* et la *Figure IV.17*, nous avons constatés que la variation de la température ne change pas la forme globale des courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur, cela montre que l'augmentation de la température n'affecte pas le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone.

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques en absence et en présence de la concentration optimale de Curcuma (A); safran (B) dans NaCl 3% pour les différentes températures.

Concentration 0.04 g/L	T (K)	$E(i=0)$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)	E%
Témoin	298	-934.5	0.3246	-199.1	1083.3	-
	313	-943,1	0.3529	-241,5	1 059,1	-
	323	972,9	0.4110	-236,5	3 326,3	-
	333	-993,6	0.4327	-206,2	787,1	-
Curcuma	298	-949.0	0.0444	-140.0	397.2	77
	313	-956.6	0.1257	-189.2	445.0	64
	323	-933.6	0.1371	-158.1	305.4	66
	333	-939.0	0.1779	-192.8	540.6	58
Safran	298	-978.1	0.0193	-112.8	430.0	94
	313	-957.8	0.0848	-138.1	703.9	77
	323	-952.1	0.0933	-151.2	481.3	76
	333	-987.9	0.1135	-155.7	586.3	73

Les paramètres E_{corr} , I_{corr} , β_a , β_c et l'efficacité inhibitrice sont indiqués dans le *Tableau IV.5*, et révèlent que la valeur de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) augmente avec l'augmentation de la température dans les solutions non inhibée et inhibées, ce qui indique une augmentation des cinétique de corrosion de l'acier au carbone. En revanche, l'élévation de la température accélère le processus de dissolution métallique.

De même, l'efficacité d'inhibition correspondante à la concentration optimale d'inhibiteurs diminue d'une façon significative au fur et à mesure avec l'augmentation de la température, probablement en raison de la détérioration de la couche adsorbée physiquement sur la surface de l'acier.

A la température ambiante (298K), le safran présente un pouvoir protecteur avec une meilleure efficacité de 94%; elle est de l'ordre de 76% à 313 K, puis continuez à diminuer jusqu'à ce

qu'il arrive à la valeur minimale de 73% pour la température 333 K. Concernant le curcuma, le même phénomène ont été observé sur toutes la gamme des températures, où nous avons obtenu une meilleur efficacité à la température ambiante égale à 77%, et une efficacité minimale à la température 333 K de 58%.

L'adsorption physique (physisorption) est due aux faibles forces de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur, qui disparaît à des températures élevées. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur du safran et du curcuma [45,46].

La variation de température n'influe pas directement les valeurs d' E_{corr} ; Cependant, il n'y a pas de relation spécifique entre la température et le potentiel de corrosion.

Pour calculer les paramètres d'activation du processus de corrosion, l'équation d'Arrhenius a été utilisée [47,38].

$$I_{\text{corr}} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.11})$$

Où E_a est l'énergie d'activation apparente de corrosion ;

R est la constante de gaz universelle ;

k est la constante pré-exponentielle d'Arrhenius.

La valeur de l'énergie d'activation a été calculée selon l'équation d'Arrhenius:

$$\ln I_{\text{corr}} = \frac{-E_a}{RT} + \ln K \quad (\text{IV.12})$$

La **Figure IV.18**, montre les diagrammes d'Arrhenius du logarithme de la densité de courant par rapport à $1 / T \cdot 10^3$ pour l'acier au carbone dans le milieu corrosif sans et avec l'addition de safran et de Curcuma. Les droites sont obtenues avec une pente de $(-E_a / R)$.

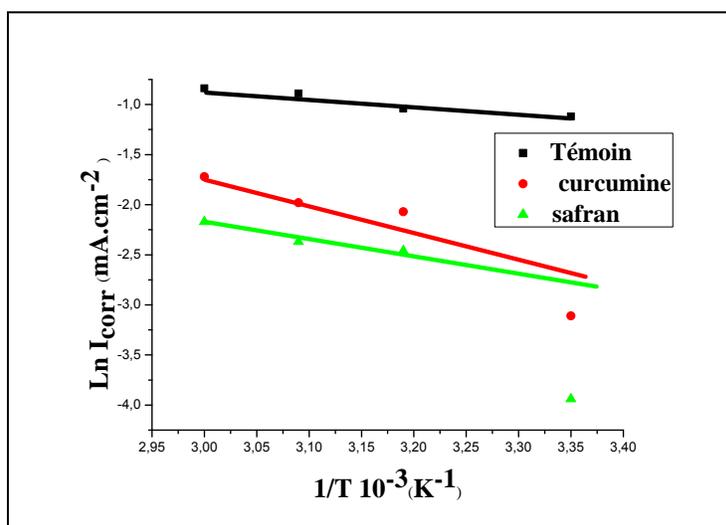


Figure IV.18 : Diagramme d'Arrhenius de $\ln(I_{\text{corr}})$ versus $1/T \cdot 10^{-3}$ pour la corrosion de l'acier au carbone dans 3% de NaCl en absence et en présence de curcuma et de safran

Les paramètres d'activations obtenus à partir de ce diagramme sont énumérés dans le **Tableau IV.6**.

Tableau IV.6. Paramètres thermodynamique de l'acier au carbone dans la solution NaCl 3% en absence et en présence de la concentration optimale du curcuma et du safran.

	$E_a \text{ (kJ / mol)}$	$\Delta H_a \text{ (kJ / mol)}$	$\Delta S_a \text{ (kJ / mol)}$
NaCl	6,56	14,66	-281,74
0,04 g /L curcuma	32,27	30,85	-127,66
0,04 g/L safran	41,48	38,25	-76,56

Il ressort du **Tableau IV.6** que la valeur de E_a en présence de la concentration optimale du safran est supérieure à celle de Curcuma, et les deux sont supérieures à la valeur de l'énergie d'activation pour la solution témoin. La valeur a augmenté de 6,56 kJ / mol pour la solution témoin à une valeur moyenne de 41,48 kJ / mol et de 32,27 kJ / mol pour le safran et le curcuma respectivement.

Cet accroissement de l'énergie d'activation peut signifier que l'introduction des inhibiteurs ralentit le processus de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 3% en raison de l'adsorption des molécules inhibitrices sur les sites actifs du métal. Ce résultat soutient également le mécanisme d'adsorption physique proposé ci-dessus [38, 48].

Les paramètres thermodynamiques du processus de corrosion tels que l'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a) ont été calculés en utilisant l'équation d'état de transition (IV.13) :

$$I_{\text{corr}} = \left\{ \left(\frac{RT}{Nh} \right) \exp \left(\frac{\Delta S_a}{R} \right) \exp \left(\frac{\Delta H_a}{RT} \right) \right\} \quad (\text{IV.13})$$

Où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔS_a est l'entropie de l'activation, ΔH_a est le changement d'enthalpie, T est la température absolue et R est la constante de gaz universelle.

La variation de $\ln (I_{\text{corr}} / T)$ en fonction de l'inverse de la température présentée dans la **Figure IV.19** est une droite linéaires, avec une pente de $(- \Delta H_a / R.2,303)$ et l'ordonnée à l'origine de $\ln (R / Nh) + (\Delta S_a / 2.303R)$.

D'où les valeurs de ΔH_a , ΔS_a , respectivement ont été calculées et énumérés dans le **Tableau IV.6**.

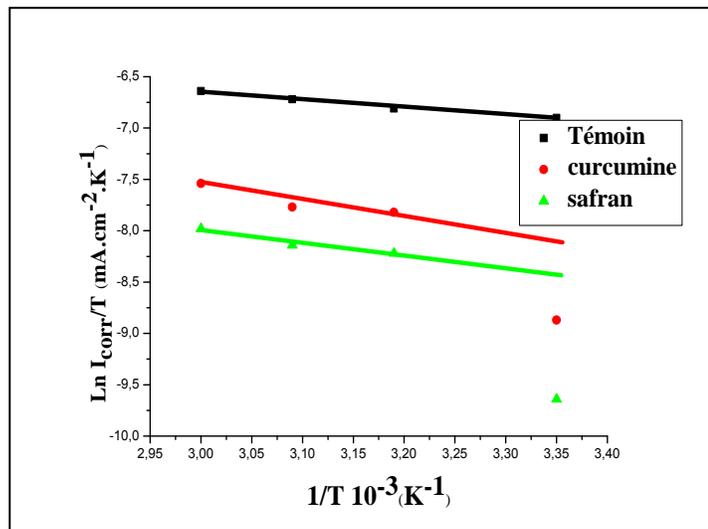


Figure IV.19: Tracé d'Arrhenius de $\ln (I_{\text{corr}} / T)$ versus $1 / T.10^{-3}$ pour la corrosion de l'acier au carbone dans 3% de NaCl en absence et en présence du curcuma et du safran.

Les signes positifs de ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone. La valeur de ΔS_a est plus faible pour la solution non inhibée que pour la solution inhibée. Les grandes valeurs négatives des entropies indiquent que le complexe activé dans l'étape de détermination de la vitesse est une étape d'association plutôt que de dissociation, ce qui signifie qu'une diminution du désordre a lieu entre les réactifs et le complexe activé [49].

IV.3.2 Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A 106 Gr B par les extraits de *Thapsia garganica* dans l'acide chlorhydrique 1 M

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieux acides par les composés organiques ou naturels. La plupart des substances étudiées ont manifestés une meilleure efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés.

Cette partie est consacré à l'étude de l'effet d'inhibition des deux extraits du plante *Thapsia garganica* (extrait méthanolique ou extrait (I), et extrait de l'acétate d'éthyle ou extrait (II) contre la corrosion de l'acier au carbone A 106 Gr B en milieu HCl 1M. .

Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux méthodes électrochimiques, à savoir le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour élucider le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution (K_{ads} , ΔG , E_a , ΔH_a et ΔS_a).

IV.3.2.1 Courbes de polarisation potentiodynamique

Les tracés des courbes de polarisation fait à partir des techniques les plus couramment utilisées en électrochimie pour déterminer la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion. Les tracés de Tafel nous permettent d'accéder directement aux valeurs des densités de courant de corrosion.

Ces courbes ont été effectuées sur l'acier au carbone A 106 Gr B en absence et en présence des inhibiteurs, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 298 K sont présentées sur la *Figure IV.20*.

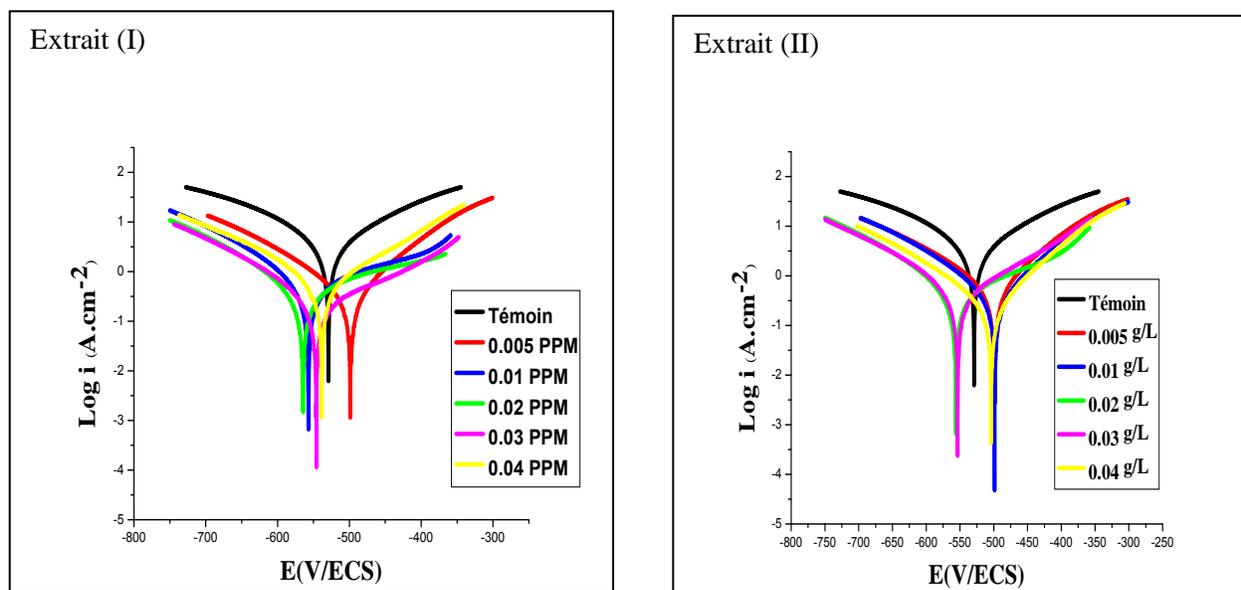


Figure IV.20. Courbes de polarisation de l'acier au carbone enregistrées après 30 min d'immersion, à 298 K dans HCl 1 M en absence et en présence des différentes concentrations d'extrait (I) et (II).

Le **Tableau IV.7** rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion calculée à partir de l'équation (IV.1) illustrer dans la partie précédente

Tableau IV.7: Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone A 106 Gr B dans HCl 1M sans et avec les différentes concentrations d'extrait (I); (II).

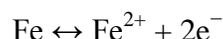
	Concentration (g/L)	$\Xi(i=0)$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)	v (mm/an)	θ	E%
HCl 1M	Témoin	-529.2	8.9669	-263.5	241.9	104.8	-	-
Extrait (I)	0.005	-498.6	0.8613	-166.2	122.5	10.07	0,90	90
	0.01	-557.0	0.7118	-133.7	206.6	8.325	0,92	92
	0.02	-564.8	0.5580	-140.4	358.7	6.526	0,93	93
	0.03	-546.4	0.4227	-147.1	166.3	4.944	0,95	95
	0.04	-538.6	0.3237	-84.8	105.6	3.785	0,96	96
Extrait (II)	0.005	-499.3	1.1216	-178.2	122.4	13.11	0,87	87
	0.01	-498.3	0.9942	-169.8	127.8	11.62	0,89	89
	0.02	-556.3	0.7378	-146.8	239.2	8.629	0,91	91
	0.03	-553.2	0.7148	-152.7	138.0	8.360	0,92	92
	0.04	-503.6	0.4395	-144.6	102.2	5.141	0,95	95

- D'après la **Figure IV.20**, Nous avons observés l'allure de la courbe dans les domaines cathodiques et anodiques en présence d'inhibiteurs à différentes concentrations n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence d'inhibiteur, donc, les deux extraits n'influencent pas

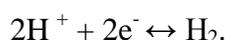
les réactions de réduction cathodique et d'oxydation anodique, mais il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif [50].

- Les densités de courant de corrosion ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion (E_{corr}) diminue d'une façon progressive en présence des différentes concentrations des deux extraits par rapport à la solution témoin, ce qui suggère que les extraits jouent le rôle d'inhibiteurs par un mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier

- L'analyse des courbes de polarisation montre, que l'ajout de l'inhibiteur en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction :



et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton :



- les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. Dans ce domaine, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant. La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en absence et en présence des deux extraits montrent que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur. Les deux extraits de *Thapsia garganica* semblent s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans plusieurs travaux concernant l'acier et le milieu HCl [51,52,53,54,55].

- De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, la différence de potentiel de corrosion est inférieure à 85 mV [56,57], Cette observation confirme le caractère mixte des inhibiteurs et montrent clairement que les extraits (I) et (II) réduisent la vitesse de dissolution anodique de l'acier [58].

- Les valeurs du taux de corrosion de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étant proportionnelle à la densité de courant de corrosion, ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont inversement proportionnelle aux valeurs de (i_{corr}).

- L'efficacité inhibitrice (E%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximum de 96% et 95%, à 0.04 g/L pour les extraits (I) et (II). Ces résultats nous permettent de constater que le pouvoir inhibiteur contre la corrosion de l'acier des deux extraits est meilleur, et que l'extrait (I) présente une efficacité supérieure à celle de l'extrait (II). Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode.

IV.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les méthodes électrochimiques transitoires et en particulier la spectroscopie d'impédance électrochimique permettent de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à l'interface métal/solution en fonction de leur cinétique [59,60].

Des travaux antérieurs [61,62] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver 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. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés [63].

Dans notre travail, l'étude de l'action inhibitrice des extraits de *Thapsia garganica* (extraits (I) et (II)) sur la corrosion de l'acier après 30 minutes d'immersion en milieu HCl 1M par spectroscopie d'impédance électrochimique a été mise en évidence à la température 298 K.

La **Figure IV.21** et la **Figure IV.22** représentent les diagrammes de Nyquist et de bode de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans HCl 1M en absence et en présence des deux extraits à différentes concentrations.

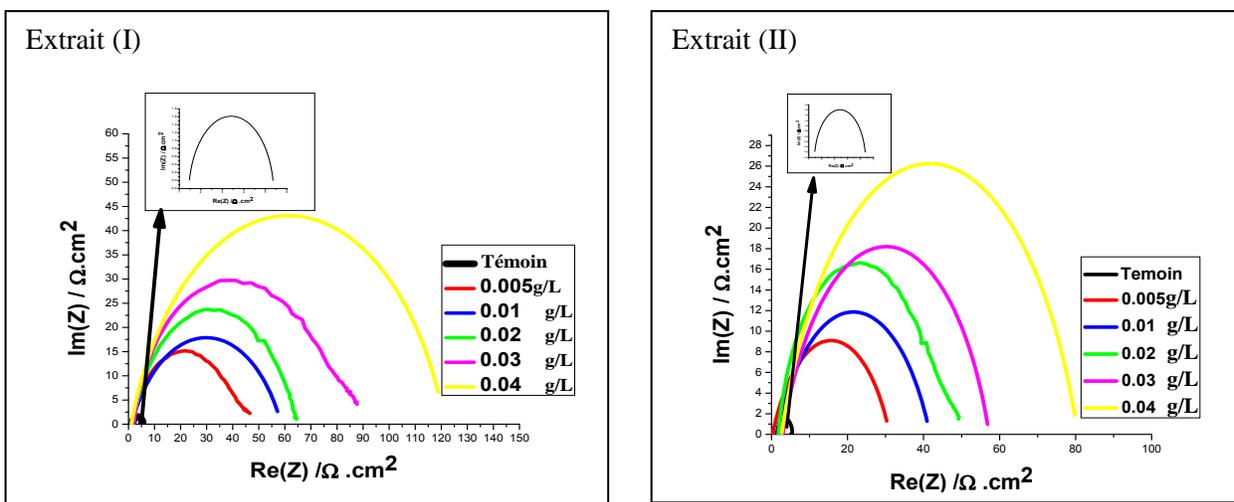


Figure IV.21: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone avec différentes concentrations des extraits.

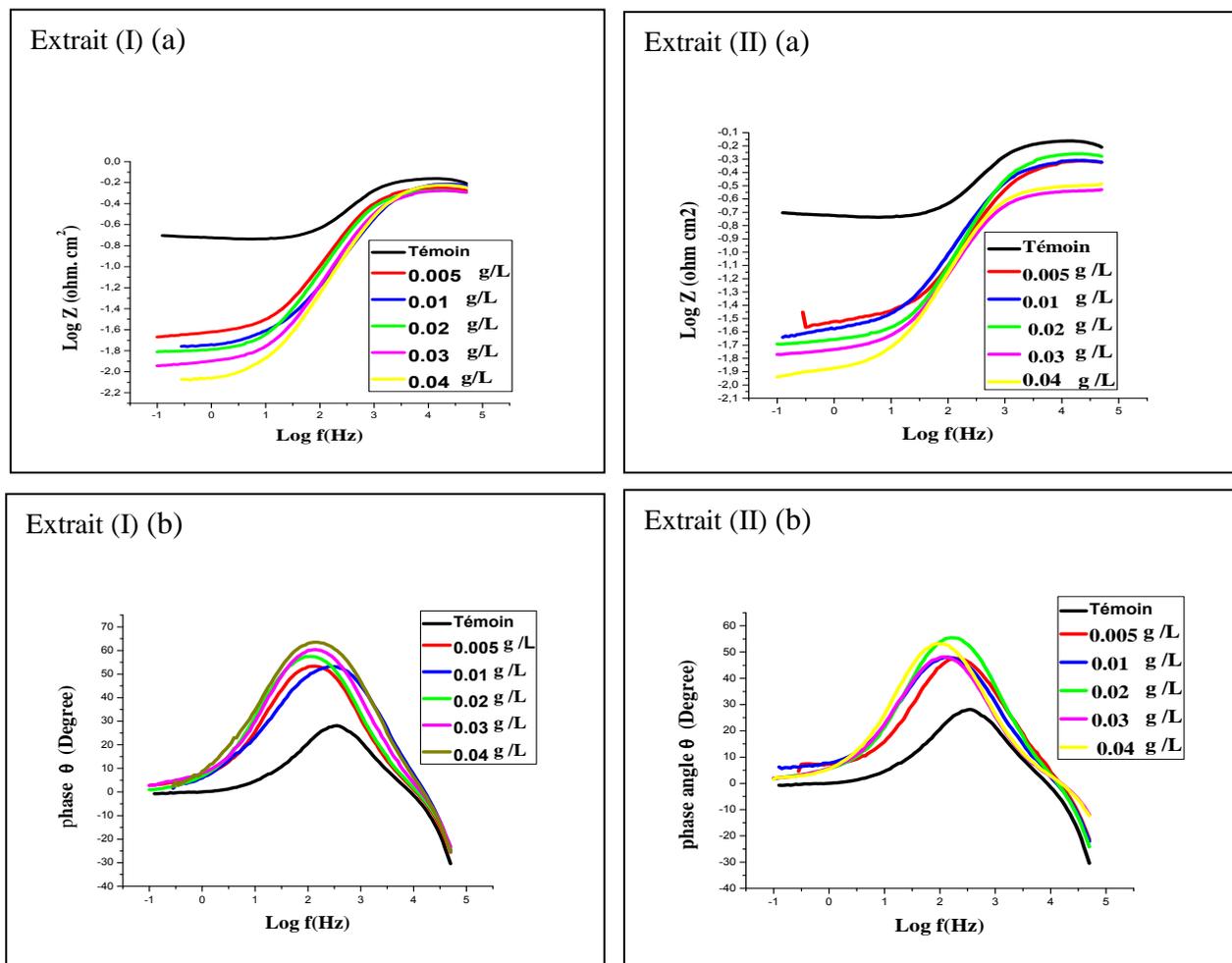


Figure IV.22. : Diagrammes d'impédance en représentation de Bode pour l'acier A 106 Gr B dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs (a) le module, (b) l'angle de déphasage

Nous remarquons, pour toutes les concentrations, la présence d'une seule boucle capacitive bien centrée sur l'axe des réels. Le rayon de ces boucles augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène.

Il est évident que l'on ne puisse pas décrire la dépression observée du demi-cercle capacitive à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à hétérogénéité de surface est qui engendre une distribution de la fréquence. Cette hétérogénéité résulte de la rugosité, des impuretés, des dislocations de l'adsorption de l'inhibiteur et/ou de la formation des couches poreuses [64]. L'approche la plus simple exige que $Z(\omega)$ soit représenté par un circuit dont la capacité de la double couche (C_{dl}), et la résistance de transfert de charges (R_{ct}) est introduite en parallèles et la résistance de la solution électrolytique (R_s) est introduite en série dans le circuit. Cette approche classique du modèle convient aux systèmes homogènes, et ne peut pas être appliquée aux systèmes hétérogènes [65].

La plupart des résultats expérimentaux montrent une dispersion de fréquence qui nécessite la présence d'un élément modulant cette dispersion, c'est par un élément à phase constante (CPE) utilisé à la place de la capacité de la double couche (C_{dl}) qui rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n [64]. La CPE, est déterminée à partir de la relation (IV.2)

Dans le cas idéal d'uniformité de surface active, le coefficient n égale à 1.

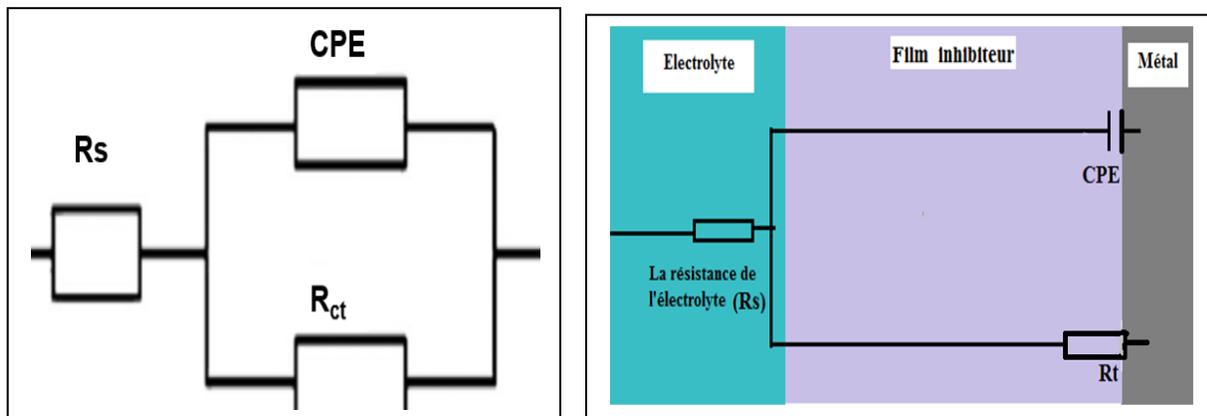


Figure IV.23. Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Les paramètres d'impédance, issus de cette étude en appliquant le modèle proposé avec la CPE, et l'efficacité inhibitrice (E%) à différentes concentrations des extraits (I) et(II) sont donnés dans le **Tableau IV.8**.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon l'équation (**IV.4**).

Tableau IV.8: paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans HCl 1 M en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur (I, II) à 298 K.

	Concentration (g/L)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dt} (F. cm^2)	n	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	θ	E%
1M HCl	Témoin	1,463	0,531 e-3	0,895 7	3,869	-	-
Extrait (I)	0.005	1,748	0,501 e-3	0,831 7	41,49	0,90	90
	0.01	1,543	0,399 e-3	0,789 5	53,58	0,92	92
	0.02	1,85	0,381 e-3	0,847 8	61,39	0,93	93
	0.03	1,856	0,285 e-3	0,849 2	80,13	0,95	95
	0.04	1,628	0,238 e-3	0,850 3	114,6	0,96	96
Extrait(II)	0.005	1,463	0,514 e-3	0,802 6	30,96	0,87	87
	0.01	2,017	0,437 e-3	0,783	37,25	0,89	89
	0.02	1,981	0,328 e-3	0,849	44,33	0,91	91
	0.03	1,787	0,305 e-3	0,752 4	54,27	0,92	92
	0.04	1,981	0,237 e-3	0,754 6	77,96	0,95	95

L'analyse des résultats du (**Tableau IV.8**) concernant les extraits nous permet de constater que :

- Lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas de la solution référentielle est plus faible que celles obtenues avec les deux inhibiteurs. Ce résultat traduit l'influence de la présence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface métal/solution [64].

- Les valeurs de résistance de transfert de charge (R_{ct}) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs qui atteint une valeur maximale de 114,6($\Omega.cm^2$) pour l'extrait (I) et 77,96 ($\Omega.cm^2$) pour l'extrait (II) à 0.04g/L. L'augmentation de

la résistance de transfert R_{ct} est due à la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.

- L'efficacité inhibitrice évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et prennent une valeur optimale de 96% pour l'extrait (I) et 95% pour l'extrait (II) à la concentration 0.04g/L. Il a été montré que l'inhibition est associée à un effet de blocage géométrique qui atteint un rendement élevé.

- Selon Tang [66], le changement des valeurs de R_{ct} est dû à un remplacement progressif des molécules d'eau, par les molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'acier par l'intermédiaire des anions chlorures.

- Avec l'addition des extraits, Le caractère capacitif de la double couche diminue de 0,531 e^{-3} (F. cm^2) pour la référence, à 0,238 e^{-3} et 0,237 e^{-3} (F. cm^2) pour 0.04g/L de l'extrait (I) et l'extrait (II) respectivement. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression donnée par le modèle d'Helmhotz . La diminution de C_{dl} est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique [65,67,68] .

- Les valeurs de n sont proches de 1 ce qui signifie que la surface n'est pas vraiment hétérogène.

- De plus, d'après la **Figure IV.22** qui représente le spectre d'impédance dans le plan de Bode nous remarquons l'existence d'une seule constante de temps illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine de fréquence intermédiaire.

- Des tendances similaires ont été observées à partir de la représentation de polarisation, confirmant les mêmes résultats et le même processus d'inhibition.

IV.3.3. Etude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques

Les variations de E(%) déterminées par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des deux extraits de la plante *Thapsia garganica*, sont représentées sous forme d'Histogrammes sur la **Figure IV.24**. Nous constatons qu'il ya accord raisonnable entre les valeurs de E(%) déterminées par les différentes techniques.

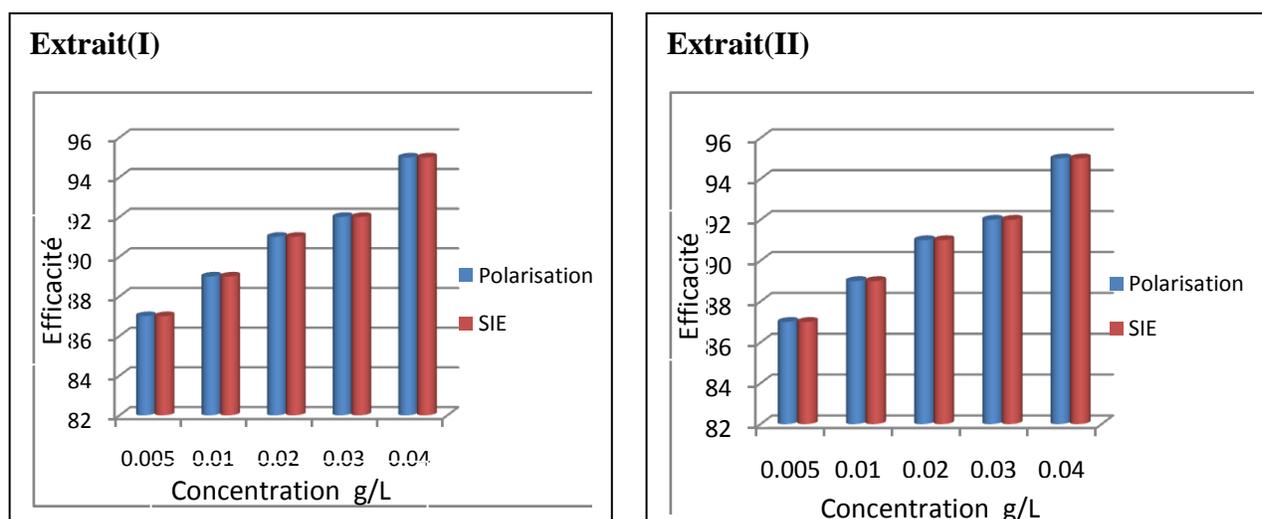


Figure IV.24. : Histogramme comparatif entre l'efficacité obtenu par les mesures de polarisation et de la spectroscopie d'impédance pour l'extrait (I), extrait (II).

IV.3.2.4 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Le taux de recouvrement (θ) ont été utilisé pour déterminer le meilleur isotherme qui décrit le procédé d'adsorption des extraits étudiées à la température ambiante. Ce taux de recouvrement de la surface métallique pour chacun des extraits a été calculée par l'équation (IV.6) à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et sont énumérées dans **Tableau IV.8**.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les *figures IV 25(a,b,c)* représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 298 K.

Généralement, « l'isotherme de Langmuir » est le plus répondu pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqué dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement. L'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par l'équation(*IV.7*) .

Les autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Temkin ou de Frumkin permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations (*IV.8*) et (*IV.9*).

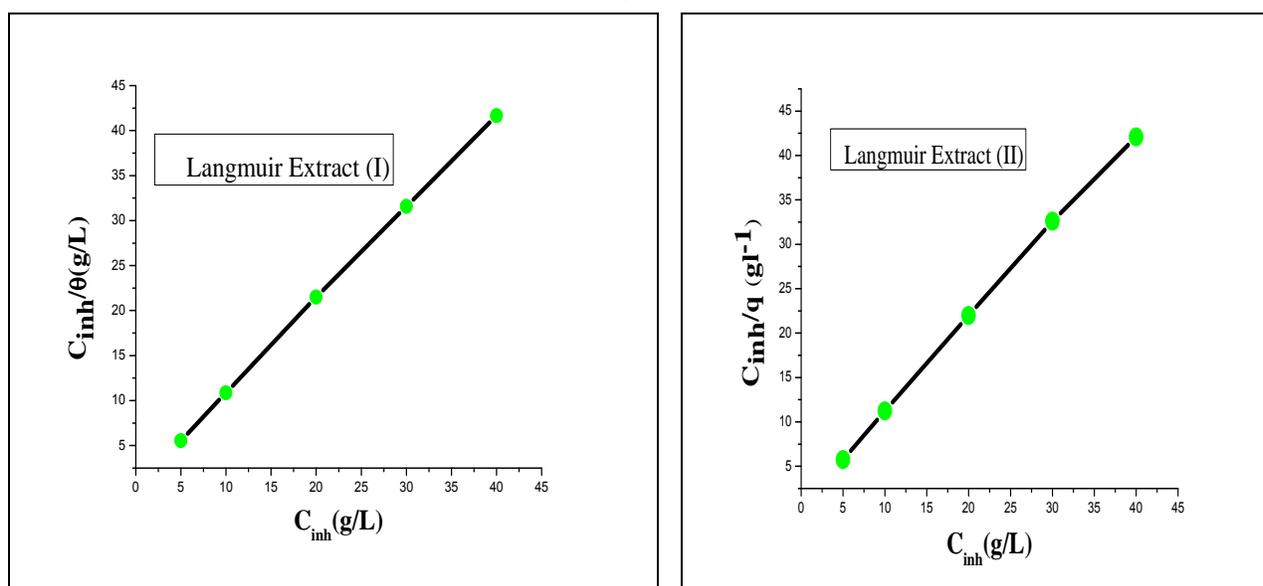


Figure IV.25a: Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'extrait (I), extrait (II) sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations

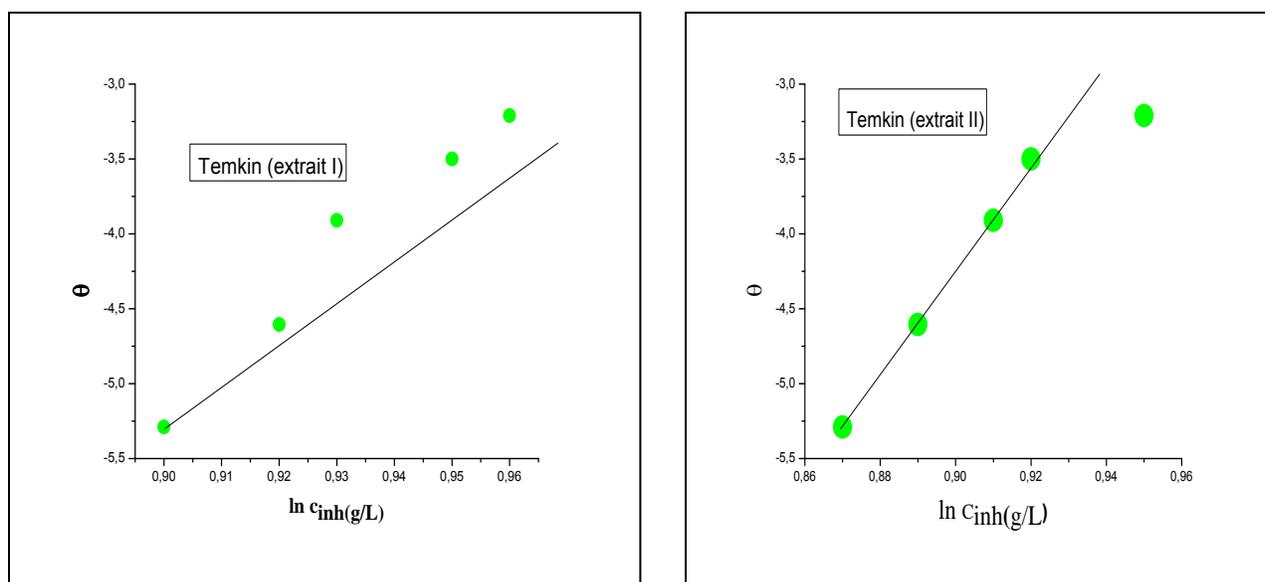


Figure IV.25b: Isothermes d'adsorption de Temkin pour l'extrait (I), extrait (II) sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations.

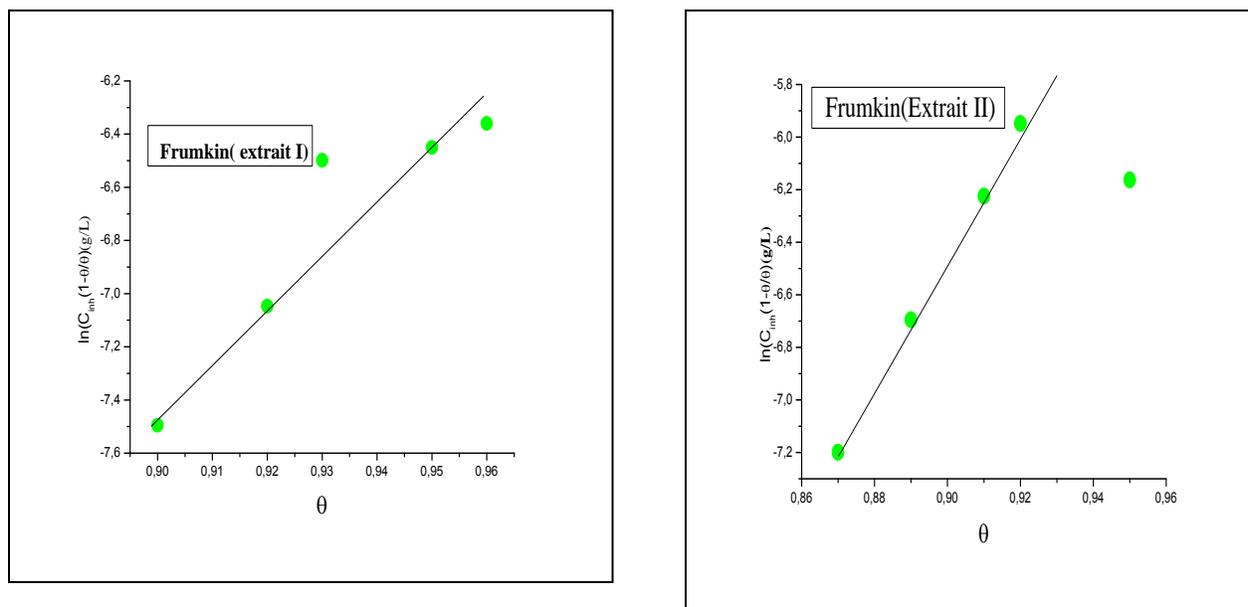


Figure IV.25c: Isothermes d'adsorption de Frumkin pour l'extrait (I), extrait (II) sur l'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations

Tableau IV.9 : La valeur de coefficient de corrélation pour les différentes isothermes

Inhibiteur \ R2	Langmuir	Temkin	Frumkin
Extrait (I)	0.9999	0.9848	0.9302
Extrait (II)	0.999	0.9677	0.8448

L'analyse des figures montre que pour les deux extraits la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Les coefficients de corrélation (R^2) présentés dans le **Tableau IV.9** sont tous proches de 1 ($>0,999$) pour les deux extraits, confirmant la validité du modèle choisi.

Le modèle de Langmuir suppose que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (IV.14)$$

Où C est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, K_{ads} la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation (IV.10.) L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) peut donc être calculée.

Les données d'adsorption obtenues pour les deux extraits, en utilisant l'isotherme de Langmuir sont regroupées dans le **tableau IV.10** suivant :

Tableau IV.10 : Paramètres adsorption relatifs à l'adsorption des deux extraits sur l'acier au carbone A 106 Gr B dans HCl 1M.

	Extract (I)	Extract (II)
$\Delta G_{ads}(\text{kJ/mol})$	-11.36	-10.47
Pente	1.03	1.04
Intersection	0.56	0.80
R^2	0.9999	0.9996

La valeur négative de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption des deux extraits, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [69].

Dans notre cas et d'après le **Tableau IV.10**, les valeurs de ΔG_{ads} , pour les deux extraits sont négatives et inférieures à la valeur 20 kJ/mol, ce qui indique que les molécules testées s'adsorbent à la surface métallique par des interactions physique spontanée (un mécanisme de physisorption). La valeur absolue de l'énergie d'adsorption pour l'extrait (I) est supérieure à celle de l'extrait (II), ceci suggère que les molécules de l'extrait (I) sont les plus fortement adsorbées à la surface métallique, assurant ainsi une meilleure protection contre la corrosion de l'acier.

Popova et Al, ont annoncé que la charge superficielle de l'acier au potentiel de corrosion E_{corr} dans un milieu HCl est positive, permettant tout d'abord aux anions de s'adsorber, ce qui crée un excès de charges négatives à la surface de l'acier qui à son tour facilite l'adsorption physique des cations de l'inhibiteur [70]. En conséquence, les ions Cl^- s'adsorbent et la surface se charge négativement. Ce processus facilite l'adsorption des molécules inhibitrices, par des liaisons électrostatiques sur la surface de l'acier au carbone. Ces molécules s'adsorbent aussi à la surface de l'acier par des électrons non appariés des atomes d'azote et d'oxygène à l'aide des électrons π des doubles liaisons de ses structures chimiques [70].

IV.3.2.4 L'effet de la température

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [70].

Gomma a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés, pour la protection de l'acier (par les acides tartrique et /ou malique en présence dans

l'intervalle 35-55 °C) [71]. Ces études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et Al, ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique [72] et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion des alliages de fer [73] en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80 °C.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_{ai}) ou non (E_a) [74]. Il distingue :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [75].

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 [76].

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

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur des extraits étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température (298-333) K à l'aide des mesures de polarisation potentiodynamique.

Nous avons choisi la concentration 0.04 g/L des inhibiteurs car la valeur de l'efficacité est maximale à cette concentration. Les résultats sont présentés dans les *Figure IV.26* et *Figure IV.27*.

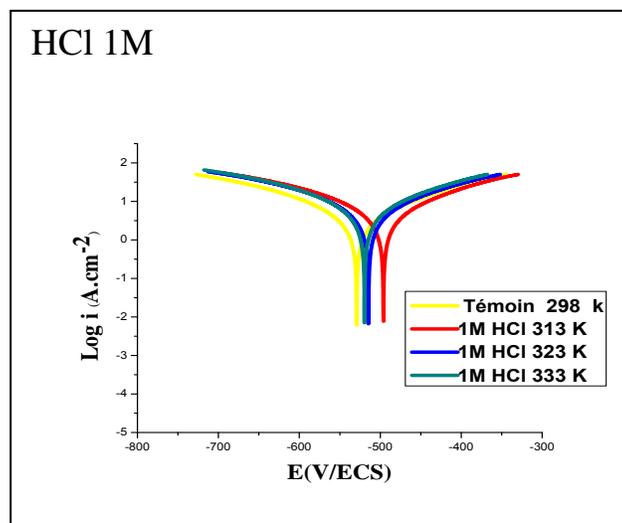


Figure IV.26 : Courbes de polarisation pour l'acier au carbone A106 Gr B dans HCl 1M à différentes températures.

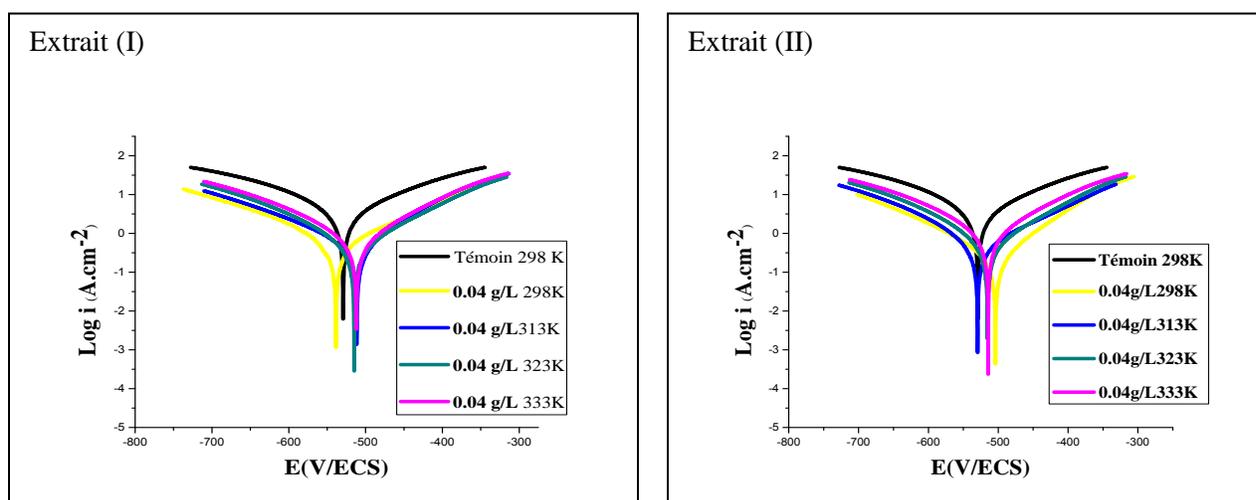


Figure IV.27: Courbes de polarisation de l'acier au carbone, dans HCl 1M avec la concentration optimale à différentes températures de l'extrait (I) et de l'extrait (II).

Les valeurs des densités du courant de corrosion (I_{corr}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), la vitesse de corrosion v_{corr} et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur en fonction de la température sont données dans le *Tableau IV.11*.

Tableau IV.11. Paramètres électrochimiques en absence et en présence de la concentration optimale de l'extrait (I); et l'extrait (II) dans HCl 1M pour les différentes températures.

Concentration 0.04 g/L	T (K)	E(i=0) (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)	v_{corr} (mm/an)	θ	E%
Témoin	298	-529.2	8.9669	-263.5	241.9	104.8	-	-
	313	-496.1	11.7983	-296.3	253.8	137.9	-	-
1 M HCl	323	-514.5	12.4426	-290.6	252.1	145.5	-	-
	333	-519.5	13.3543	-284.7	237.8	156.1	-	-
Extrait (I)	298	-538.6	0.3237	-84.8	105.6	3.785	0.96	96
	313	-511.6	0.7641	-163.0	108.0	8.937	0.93	93
	323	-514.3	1.2137	-165.6	144.0	14.19	0.90	90
	333	-512.0	1.6739	176.6	145.9	19.57	0.87	87
Extrait (II)	298	-503.6	0.4395	-144.6	102.2	5.141	0.95	95
	313	-529.5	0.8784	-144.8	145.8	10.27	0.92	92
	323	-515.3	1.3231	-163.3	146.9	15.47	0.89	89
	333	-514.3	1.7927	-168.4	148.5	20.96	0.86	86

D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- De manière générale, les valeurs des densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 298 à 333 K, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution témoin, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température.

- Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est très peu modifié par l'accroissement de la température de 298 à 333 K dans HCl 1M sans et avec inhibiteur.

- De façon générale, l'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs de I_{corr} dans tout le domaine de température étudié. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

- En présence de l'extrait (I) et (II), la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement diminue montrant un phénomène de désorption.

- Détermination de l'énergie d'activation (E_a)

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, entre la densité de courant de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation pour la concentration optimale des deux extraits.

La **figure IV.28** illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\ln I_{\text{corr}} = f(1/T)$ est une droite pour la solution HCl 1M sans et avec la concentration optimale (0.04g/L) d'inhibiteurs. A partir de la relation d'Arrhenius (**IV.12**), nous pouvons donc calculer les énergies d'activation des deux extraits.

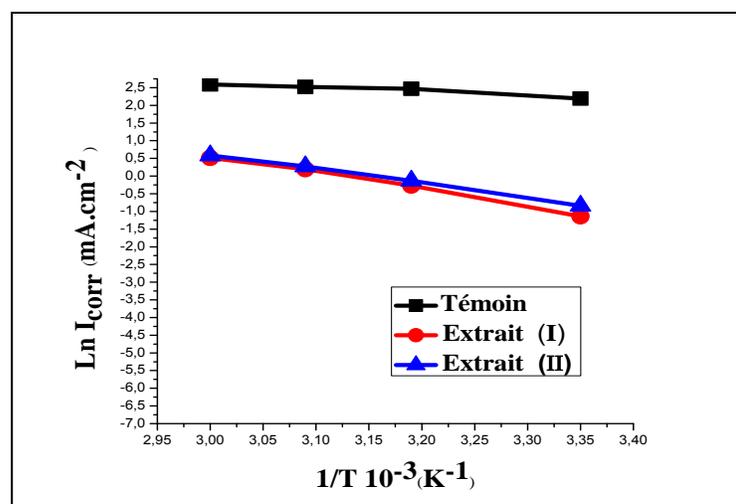


Figure IV.28 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de la concentration optimale des deux extraits.

Les énergies d'activation calculées pour les cas étudiés sont données dans le **tableau IV.12**.

Tableau IV.12 : Paramètres thermodynamique de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de la concentration optimale d'extraits (I) et (II).

	E_a (kJ / mol)	ΔH_a (kJ / mol)	ΔS_a (kJ / mol)
HCl	9.37	20.16	-212
0.04 g/L Extrait (I)	39.40	112.15	-41.70
0.04 g/L Extrait (II)	33.90	95.77	-78.24

Les valeurs des énergies d'activation E_a obtenues en présence des inhibiteurs sont supérieures qu'en absence de ces derniers. Ce comportement est lié au phénomène de physisorption

des inhibiteurs à la surface du métal [77,78]. Ces résultats confirment que l'extrait (I) et l'extrait (II) sont fortement adsorbés à la surface métallique par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [79,80].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (*équation IV.13*) montre la variation de $\ln I_{\text{corr}}/T = f(1/T)$, cette formule présente une droite (*Figure IV.29*) permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation à partir de la pente et l'intersection de cette droite.

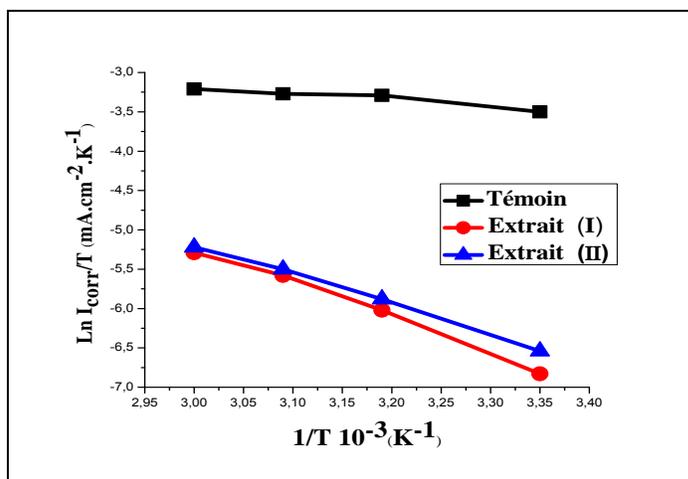


Figure IV.29: droites d'Arrhenius calculées à partir de $\ln I_{\text{corr}}/T = f(1/T)$ pour l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de 0.04 g/L pour extrait (I) et (II).

Les valeurs obtenues des enthalpies (ΔH_a) et des entropies (ΔS_a) sont données dans le *tableau IV.12*.

A partir des résultats trouvés, nous avons constatés que : Les signes positifs des enthalpies ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [81,82].

Références bibliographiques

- [1] A. Goel, A. B. Kunnumakkara, B. B. Aggarwal, " Curcumin as Curecumin": from kitchen to clinic" , Biochem. Pharmacol.(2008), Vol 75, PP. 787–809.
- [2] P. Delaveau " Les épices. Histoire, description et usage des différents épices, aromates et condiments " .Paris : Albin Michel, (1987), PP.130-136.
- [3] B. Boullard " Dictionnaire des plantes médicinales du monde ". Paris : Estem, (2001)PP.174.
- [4] C. Hombourger,"Le Curcuma, De l'épice au médicament" , thèse de doctorat , université henri poincare - Nancy 1, (2010).
- [5]A . Zakaria Cheikh, " Études chimiques et biologiques d'Aframomum sceptrum (Zingibera-ceae) et de la curcumine " , thèse de doctorat de l'université paris-sud ,(2012).
- [6] A. N., Nurфина et al., "Synthesis of some symmetrical curcumin derivatives and their anti-inflammatory activity " , European Journal of Medicinal Chemistry , Volume 32, Issue 4,(1997), PP. 321-328 .
- [7] R. R. Satoskar, S. J. Shah, S. G. Shenoy, "Evaluation of anti-inflammatory property of curcumin (diferuloyl methane) in patients with postoperative inflammation. " , Int. J. Clin. Pharmacol. Ther. Toxicol.(Dec1986), 24(12),PP. 651–654.
- [8] R. Kuttan, P. Bhanumathy, K. Nirmala, M.C. George, " Potential anticancer activity of turmeric (Curcuma longa). " , Cancer Lett.(Nov 1985) ;29(2): PP. 197-202.
- [9] T. Koide, et al , "Leishmanicidal Effect of Curcumin in Vitro" Biol. Pharm. Bull Vol. 50, No. 1 (2002) PP 131—133.
- [10] Sidhu, et al, "Enhancement of wound healing by curcumin in animals. " Wound Repair Regen. (1998), 6, PP. 167–177.

- [11] P.S. Negi, et al “Antibacterial activity of turmeric oil: a byproduct from curcumin manufacture. “(Oct 1999) ;47(10):PP. 4297-4300.
- [12] M. Nose, et al ., “Trypanocidal Effects of Curcumin in Vitro“, Biol. Pharm. Bull. Volume 21 (1998) Issue 6 PP. 643-645.
- [13] L Cui ,et al, “Cytotoxic Effect of Curcumin on Malaria Parasite Plasmodium falciparum: Inhibition of Histone Acetylation and Generation of Reactive Oxygen Species “ , Antimicrob Agents Chemother.(Feb 2007); 51(2): PP. 488–494.
- [14] R. C. Reddy, et al ., “Curcumin for malaria therapy. “, Biochem. Biophys. Res. Commun.(Jan 2005) vol 14, PP. 472–474.
- [15] B.B. Aggarwal, et al “Curcumin: the Indian solid gold“. AdvExp Med Biol.(2007) PP. 1-75.
- [16] C. Palomares, “ Le safran, precieuse epice ou precieux medicament ? , thèse de doctorat ,faculté de pharmacie université de lorraine ,(2015) .
- [17] J. Melnyk, M. Marcone, S. Wang “Chemical and biological properties of the world's most expensive spice: Saffron. Food Research International “ , , 43 (8), (2010) PP. 1981-1989.
- [18] S. Bathaie, A. Bolhassani, A.Khavari “ Saffron and natural carotenoids : Biochemical activities and anti-tumor effects“ . Biochimica et Biophysica Acta. (2013),PP. 20-30.
- [19] S. B. Christensen, U. Rasmussen “ Thapsigargin, constitution of a sesquiterpene lactone histamine liberator from thapsia garganica” Tetrahedron Letters ,Volume 21, Issue 39, (1980), PP. 3829-3830.
- [20] S. Broegger Christensen, et al " Thapsigargin and thapsigargin, two histamine liberating sesquiterpene lactones from Thapsia garganica. X-ray analysis of the 7,11-epoxide of thapsigargin " Org. Chem. February 1, Volume 47, Issue 4(1982) PP 649–652.
- [21] S. B. Christensen, A,et al Prog. Chem. Natl. Prod., 71, (1997)PP. 131-167.

- [22] U.Rasmussen, S. B.Christensen, F. Sandberg, "Thapsigargin and thapsigarginine, two new histamine liberators from *Thapsia garganica*" *La Pharm. Suec.*, vol15, (1978) PP. 133-140.
- [23] H. Ali, et al "The ability of thapsigargin and thapsigarginin to activate cells involved in the inflammatory response. *Br. J. Pharmac.* Vol 85(1985),PP. 705-712.
- [24] A. Winther, et al. "Critical Roles of Hydrophobicity and Orientation of Side Chains for Inactivation of Sarcoplasmic Reticulum Ca^{2+} -ATPase with Thapsigargin and Thapsigargin Analogs". *J Biol Chem.* Vol 285(2010),PP. 28883-28892.
- [25] B. A. Trine, et al "Thapsigargin From *Thapsia* L. to Mipsagargin" *Molecules* , Vol20 N 4, (2015) PP. 6113-6127.
- [26] K. T. Athmouni ,et al "Effect of solvent polarity on the content of biomolecules and antioxidant activity of *Thapsia garganica* (Apiaceae) " *Algerian J. Nat. Products*, (2015)PP. 194-208.
- [27] P.C.Okafor, V.I.Osabor, E.E . Ebenso, " Eco-friendly corrosion inhibitors: inhibitive action of ethanol extracts of *Garcinia kola* for the corrosion of mild steel in H_2SO_4 solutions", *Pigment & Resin Technology*, Vol. 36 Issue: 5, (2007) PP. 299-305
- [28] A . Oulabbas , " nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement", thèse de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia Souk-Ahras ,(2013).
- [29] M. T.Salah, "Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N,N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid",*interface Journal of Molecular Liquids*, vol. 207, (2015) PP. 185–194.
- [30] D. Jayaperumal,," Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid" ,*Materials Chemistry and Physics*, vol 119, No 3, (15 February 2010) PP. 478-484.
- [31] M.A.Hegazy, and I.Aiad, "1-Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl)imino)methyl)pyridin-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol 31, (25 November 2015) PP. 91–99.

- [32] M. S. Moses, A. U. Saviour, "Enhanced corrosion inhibition effect of polypropylene glycol in the presence of iodide ions at mild steel/sulphuric acid interface", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3 No 3, (2015) PP.1812–1826.
- [33] Y. Weitao, and J.M. Wilfried, "The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108 No. 19, (1986) PP. 5708–5711.
- [34] A. U.Saviour, M. S. Moses, M. E. Ubong, B. O. Ime, U. I. Aniekemeabasi, "Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol 2, No. 2, (2014) PP. 1048–1060.
- [35] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, "Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5 M H₂SO₄ solution", *Electrochimica Acta*, vol. 51 No. 19(2006) PP. 4080–4088.
- [36] A. Ali Gu rten, K. Hülya, B. Emel, K. Fatma, "The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 27, (25 July 2015), PP. 68–78.
- [37] S. Ramazan, "Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid", *Corros. Sci.*, vol. 52 No. 10, (2010) PP.3321-3330.
- [38] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, A. El Assyry, "Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol.3 No. 3, (2015), PP. 2031–2041.
- [39] N. Esmaili, J. Neshati, I. Yavari, "Corrosion inhibition of new thiocarbohydrazides on the carbon steel in hydrochloric acid solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 22, (2015) PP.159–163.

- [40] K.F. Khaled, and M.M. Al-qahtani, ,” The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid theoretical studies” ,Materials Chemistry and Physics , vol. 113 No. 1, (2009), PP. 150–158.
- [41] Q. Qing, L. Lei, B. Wei, J. Shuan, D. Zhongtao, ”Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution” Cor. Sci. vol .51, N. 10, (2009),PP.2423–2428.
- [42] M. Yadav, S. Kumar, N. Tiwari, I. Bahadur, E.E. Ebenso, “Experimental and quantum chemical studies of synthesized triazine derivatives as an efficient corrosion inhibitor for N80 steel in acidic medium”, Journal of Molecular Liquids ,vol. 212, (December (2015), PP. 151–167.
- [43] E. H. Naoual , F. Rabiaa, T. Mustapha, J. Charafeddine, B. Fouad, “Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as noveleco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution :Electrochemical and surface studies ”, Applied Surface Science ,vol .357, Part. A , (2015), PP.1294–1305.
- [44] D. Seifzadeh, H. Basharnavaz, A. Bezaatpour, “A Schiff base compound as effective corrosion inhibitor for magnesium in acidic media”. Materials Chemistry and Physics” , vol .138 No. 2–3 , (2013) ,PP.794–802.
- [45] S.A. Umoren, I.B. Obot, A.U. Israel, P.O. Asuquo, M.M. Solomon , U.M. Eduok , A.P. Udoh, “Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry,vol.20 NO.5, (2014), PP. 3612–3622.
- [46] D. Devaraj Karthik, G. Tamilvendan , P.Venkatesa,”Study on the inhibition of mild steel corrosion by 1,3-bis-(morpholin-4-yl-phenyl-methyl)-thiourea in hydrochloric acid medium” ,Journal of Saudi Chemical Society , vol 18, (2014),PP. 835–844.
- [47] Z. Huixin, W. Dongdong, W. Feng, J. Xiuhong, Y. Tingru, C. Zhiyue, Z. Jie, ,“ Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by quaternary ammonium salt derivatives of corn stalk polysaccharide (QAPS) “ ,Desalination, vol .372 , (2015) ,PP. 57–66.

- [48] P. Deepa, and R. Padmalatha, "Coriandrum sativum L. A novel green inhibitor for the corrosion inhibition of aluminium in 1.0 M phosphoric acid solution" ,Journal of Environmental Chemical Engineering, vol.1 No. 4(2013) ,PP. 676–683.
- [49] B. Abderrahman , et al "Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with 1-(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)pyridazinium bromide" , Journal of Molecular Liquids, vol.211, (November 2015) , pp. 1000–1008.
- [50] S. Ouchenane , "Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans differents milieux et leurs effets biocides sur e. coli" ,these de doctorat , universite badji mokhtar-annaba,(Juin 2013) .
- [51] E. Schaschl. "NACE Corrosion Inhibitors " , USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) PP. 28.
- [52] J.G.N. Thomas, "5th European Symposium on Corrosion Inhibitors", Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980)PP .453.
- [53]L.I. Antropov, "1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths", London, (1962)PP. 147.
- [54]N. Hackerman, A.C. Makrides , "Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals" , J. of Ind. And Eng. Chem. Volume 46, Issue 3 (1954)PP. 523–527.
- [55] G. Avci, Colloids and Surfaces A: "Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5M HCl Physicochemical and Engineering Aspects" , Volume 317, Issues 1–3, 20(March 2008), PP. 730-736.

- [56] M. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M. “ Quraishi Influence of surfactants on the corrosion inhibition behaviour of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel “ , Mater.Chem. Phys. Volume 107, Issues 2–3, (15 February 2008), PP. 528-533.
- [57]G. Achary, H. Sachin, Y. ArthobaNaik, T. Venkatesha“The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium“ , Mater. Chem. Phys. Volume 107, Issue 1, (15 January 2008), PP. 44-50 .
- [58] H. Hamani , “Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff“., These de Doctorat , Universite Ferhat Abbas – Setif-1,(2015).
- [59]C. Blanc, et al , “The origin of the complex character of the Ohmic impedance“ , Electrochim. Acta, Volume 55, Issue 21, (30 August 2010), PP. 6313-6321.
- [60] R. S. Lillard, P. J. Moran et H. S. Isaacs, J. Electrochem. Soc., (1992), PP. 1007–1012.
- [61]D. You, “Etude des systèmes électrochimiques par leur fonction de transfert, application à l’étude de la corrosion du fer dans une solution de chlorure de sodium“, thèse de Doctorat, INP, Toulouse, (1993).
- [62] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci., 42 (2000)PP. 703.
- [63]M. Hayat , “amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs“ , thèse de doctorat , universite mohamed khider-biskra, (2017).
- [64]I. Ahamad, R.Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, “electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions“, Corrosion Science 52, (2010), PP. 933–942.
- [65]M. Lebrini. «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l’acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [66]L. Tang, et al “Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid“, Surface & Coatings Technology, (2005).

- [67] D.K. Yadav, B. Maiti, M.A. Quraishi, "Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, (2010).
- [68] M. Benabdellah, A. Tounsi, K.F. Khaled, B. Hammouti, "Thermo dynamic, chemical and electrochemical investigations of 2-mercapto benzimidazole as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", *Arabian Journal of Chemistry* (2010).
- [69] H. Messaoudi, «Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine :corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale», thèse de magister, université du 20 août 1955 – SKIKDA, (2014).
- [70] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45(2003) PP. 33.
- [71] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52, (1998) PP. 200.
- [72] A. Chetouani, B. Hamouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249, (2005) PP. 375.
- [73] A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, 45, (2002) PP. 373.
- [74] O. P. Radovico, "7th European Symposium on Corrosion Inhibitor", *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, (1990) PP.330.
- [75] G.K. Gomma, "Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid", *Materials Chemistry and Physics*, Volume 55, Issue 2, 1 (September 1998), PP. 131-138.
- [76] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, "Metallic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, New-York, (1960), PP. 196.
- [77] G. Banerjee, S. N. Malhotra, "Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy", *CORROSION*;48(1): (1992)PP. 10-15.

[78] G. Lewis, "The corrosion inhibition of copper by benzimidazole", *Corrosion Science*, Volume 22, Issue 6, (1982), PP. 579-584

[79] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, 31 (1993) PP. 519.

[80] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, "The inhibition of corrosion and hydrogen embrittlement of AISI 410 stainless steel", *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 22, Issue 4, (April 1992), PP. 383-389.

[81] J. Marsh, "Advanced Organic Chemistry, 3 Edition", Wiley Eastern, New Delhi, (1988).

[82] S. Martinez, I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system", *Applied Surface Science*, Volume 199, issues 1-4, (30 October 2002), PP. 83-89.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A 106 Gr B dans deux milieux agressifs, le chlorure de sodium (3%) et l'acide chlorhydrique (IM), cette étude se base sur l'examen de la propriété inhibitrice de quelques produits verts. Cela a pour but de protéger des conduites situées à la zone industrielle pétrochimique du Skikda. L'objectif essentiel de ce manuscrit est l'ajout à la littérature d'autres inhibiteurs naturels, biodégradables, non toxiques, moins coûteux et disponibles avec une efficacité inhibitrice importante.

Premièrement, le curcuma et le safran sont les deux substances naturelles que nous avons testées pour leur efficacité inhibitrice sur l'acier dans le milieu chlorure de sodium (NaCl 3%). Le mode d'action de chaque composé ainsi que l'effet de la concentration et l'influence de la température sur la concentration optimale ont été étudiés. Ceci a été réalisé à l'aide du tracé des courbes de polarisation et du relevé des diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion. Il a été montré que les inhibiteurs agissent principalement comme un inhibiteur mixte. Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 0,04g/L, avec un pourcentage de 96 % pour le safran et de 95% pour le curcuma à une même concentration. Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration. Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration. De plus, le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des inhibiteurs obéit à l'isotherme de Langmuir pour les deux substances. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle (298-333)K. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice des deux substances vertes, notamment pour le curcuma, pour qui la température de 333 K semble être critique. En effet, pour une concentration de 0,04g/L, le pouvoir protecteur de 94% à 298K n'est plus que de 58% à 333K.

L'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH_a), les valeurs négatives de l'entropie d'activation (ΔS_a), et la diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'accroissement de température suggèrent également la physisorption des molécules inhibitrices.

Le deuxième volet du présent travail a été consacré à l'étude de l'effet inhibitrice des extraits du *Thapsia garganica* sur le même métal mais dans le milieu acide chlorhydrique 1M.

Pour ce faire, nous avons tenté dans un premier temps de fractionner les extraits de la plante, par la fraction méthanolique ou (extrait I) et la fraction de l'acétate d'éthyle ou (extrait II) selon le protocole de Athmouni .

L'activité inhibitrice a été vérifiée pour les deux extraits. Les tests électrochimiques effectués sur les différentes concentrations ont révélé que les deux extraits présentaient une efficacité inhibitrice très importante allant jusqu'à 96% et 95% successivement pour l'extrait (I) et l'extrait (II). Ces valeurs sont en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus par des techniques stationnaires et non-stationnaires. Les courbes de polarisation potentiométrique ont prouvé que les extraits de *thapsia garganica* (I) et (II) étaient des inhibiteurs de type mixte.

L'adsorption de l'inhibiteur obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir en formant une mono couche sur la surface métallique. Les valeurs de l'énergie d'adsorption étaient faibles indiquant une adsorption physique sur la surface métallique.

L'élévation de la température révèle que L'efficacité de l'inhibiteur diminue jusqu'à atteindre la valeur minimale de 87% de l'extrait (I) et 86% pour l'extrait (II) à la température 333K. Les valeurs de E_a en présence d'inhibiteurs suggérant la création d'une barrière énergétique, formée par des molécules inhibitrices. Les signes positifs de ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'électrode.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices du curcuma ,safran et l'extraits du *Thapsia garganica* dans des milieux corrosifs et avec des pourcentages d'inhibition assez bien de ceux que l'on retrouve dans la littérature.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

L'originalité de ce travail est la découverte d'un autre inhibiteur de corrosion sûr, respectueux de l'environnement et non toxique à base des composés naturels, leurs choix fait partie de cette étude ou nous avons testé quelque inhibiteurs verts allant des propriétés très importantes et sont fréquemment utilisé dans des différents domine tel que la médecine la pharmacologie, la gastronomie et aussi le cosmétique. Les résultats montrent vraiment que ses composés envisagez à la littérature, afin de mieux comprendre le mécanisme de ses inhibiteurs.