

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane MIRA-Béjaïa  
Faculté de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

## *Mémoire*

Présenté

Pour l'obtention du diplôme de

## *Magister*

**Filière:** Génie des procédés

**Option:** Génie Chimique

Par

**Aida ZAABAR**

## *Thème*

***Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie  
(Urtica dioica L.) comme inhibiteur de  
corrosion de l'acier dans les milieux HCl  
0,5M et NaCl 3%***

---

Soutenu le: 04/07/2010

**Devant le jury composé de:**

Boualem SAIDANI	Professeur	Université de Béjaïa	Président
Laïd MAKHLOUFI	Professeur	Université de Béjaïa	Rapporteur
Bouزيد MESSAOUDI	Maitre de Conférences A	Université de Béjaïa	Examineur
Kamel BELHAMEL	Maitre de Conférences A	Université de Béjaïa	Examineur
Razika AITOUT	Maitre de Conférences A	Université de Béjaïa	Invitée

## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université Abderrahmane MIRA-Béjaïa.*

*Recevez, Monsieur MAKHLOUFI, mes plus sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans votre laboratoire. Je tiens également à vous exprimer toute ma reconnaissance pour ces deux années que j'ai passées avec vous. Au cours de ces années, votre disponibilité, votre rigueur scientifique, votre enthousiasme et vos précieux conseils m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions. La confiance que vous m'avez accordée ainsi que nos nombreuses discussions m'ont permis de progresser et de mieux appréhender les différentes facettes. Soyez assuré, Monsieur, de toute mon estime et de mon profond respect.*

*Merci à M. SAIDANI, Professeur à l'Université de Béjaïa, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, et à MM. MESSAOUDI et BELHAMEL, Maitres de Conférences (A) à l'Université de Béjaïa, d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de l'analyse de mon travail me permettant d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.*

*Je voudrais adresser un remerciement particulier à Mlle AITOUT, Maitre de Conférences (A) à l'Université de Bejaia, pour ses encouragements, son soutien sans faille et son assistance aussi bien matérielle que morale qui m'ont permis de faire ce mémoire dans de bonnes conditions,*

*Je remercie tout le personnel du laboratoire LTMGP "équipe électrochimie et corrosion", combien disponible et dévoué !*

*Mes remerciements vont aussi aux techniciens du département de Génie des Procédés, en les personnes de MM. MAMASSE et BENIDIRI ainsi que Mesdames BRADAI et BENAMOR. Soyez assurés de mon profond respect.*

*Je tiens à remercier très vivement tout le personnel enseignant et administratif de l'université.*

*A toutes et à tous un grand merci et une infinie reconnaissance.*

## **Résumé**

L'utilisation d'inhibiteurs est une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Or, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement pour la protection des métaux.

Ce travail décrit ici une étude que nous avons développée dans le domaine de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide et neutre par de nouveaux inhibiteurs issus des extraits de la plante d'Ortie. Il traite de la mise au point de différentes méthodes d'extraction des composés de la plante, de leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion de l'acier et de la compréhension de leur mode de fonctionnement. Une première approche d'identification des composés actifs vis-à-vis de la protection de l'acier contre la corrosion est présentée.

**Mots clés:** acier, corrosion, inhibiteurs de corrosion, extraits de plantes, Ortie, composés actifs

## **Abstract**

The use of inhibitors is one of the most practical methods for the protection of metals against corrosion. However, most of these inhibitors are toxic or carcinogenic and harmful to the environment. Many researchers are interested in finding the new ways of corrosion inhibition based on plants extracts more environmentally friendly for the protection of metals.

This work described here a set of studies we have developed in the field of corrosion inhibition of steel in acidic and neutral media from the extracts of nettle plant. It deals with the development of different extraction methods of plant compounds, their use as inhibitors of steel corrosion and understanding how they work. A first attempt to identify active compounds toward the protection of steel against corrosion is presented.

**Key words:** steel, corrosion, corrosion inhibitors, plants extracts, nettle, active compounds

## LISTE DES NOTATIONS ET ABRÉVIATIONS

---

$E_{corr}$  (V<sub>ECS</sub>): Potentiel de Corrosion en Volts par rapport à l'Electrode au Calomel (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé)

$I_{corr}$  (mA): Courant de Corrosion en mA

$i_{corr}$  (mA.cm<sup>-2</sup>): Densité de Courant de Corrosion en mA par cm<sup>2</sup>

$\omega$ : Pulsation (rad.s<sup>-1</sup>)

$f$ : Fréquence (Hz)

$C_{dl}$ : Capacité de double couche (mF.cm<sup>-2</sup>)

SIE: Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

MO: Microscope Optique

MEB: Microscope Electronique à Balayage

EDX: Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie

DRX: Diffraction des Rayons X

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

UV-Visible: Spectroscopie Ultraviolet-Visible

E1: Extrait de la plante d'Ortie obtenu par la méthode à reflux dans l'eau

E2: Extrait de la plante d'Ortie obtenu par macération dans le méthanol

E3: Extrait de la plante d'Ortie obtenu par macération dans le mélange eau-méthanol à des proportions 50-50 (ml)

$W$ : Perte de poids (g/cm<sup>2</sup>)

$b_a$  et  $b_c$ : Les coefficients de Tafel (mV/dec)

$R_p$ : Résistance de polarisation (ohm.cm<sup>2</sup>)

$\eta$ : Efficacité inhibitrice (%)

$R_e$ : Résistance à l'électrolyte (ohm.cm<sup>2</sup>)

$R_t$ : Résistance de transfert (ohm.cm<sup>2</sup>)

$w$ : Vitesse de rotation (tr.mn<sup>-1</sup>)

# *Sommaire*

# SOMMAIRE

---

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références bibliographiques .....	4
<b>Chapitre I: Synthèse bibliographique</b>	
I.1-Corrosion et protection .....	5
I.1.1-Processus de corrosion.....	5
I.1.2-Mécanisme d'attaque du fer.....	6
a) Réactions de corrosion.....	6
b) Réactions partielles.....	7
I.1.3-Diagramme de POURBAIX .....	7
I.1.4-Approche cinétique .....	8
a) Le contrôle par des processus de transfert de charge .....	9
b) Le contrôle par des processus de transfert de matière .....	10
c) Le contrôle mixte.....	11
I.2-Méthodes d'estimation de la vitesse de corrosion .....	11
I.2.1-Méthodes classiques .....	11
I.2.2-Méthodes électrochimiques .....	12
I.3-Moyen de lutte contre la corrosion .....	15
I.3.1-Protection cathodique.....	16
I.3.2-Protection anodique .....	16
I.3.3-Protection par revêtements.....	16
I.3.4-Emploi d'alliage passivable .....	17
I.3.5-Inhibiteur de corrosion.....	17
I.3.5.1-Historique .....	17
I.3.5.2-Définition .....	17
I.3.5.3-Propriétés et classes d'inhibiteurs .....	18
I.4-Inhibiteur à base d'extrait de plante .....	20
I.4.1-Introduction.....	20
I.5-Méthodes d'extraction .....	26
I.5.1-Bref historique de l'extraction .....	26
I.5.2-Définition et rôle écologique .....	27
I.5.3-Méthodes et équipement d'extraction.....	28
I.5.3.1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau .....	28

I.5.3.2-Infusion .....	29
I.5.3.3-Décoction .....	29
I.5.3.4-Macération.....	30
I.5.3.5-Extraction à reflux .....	30
I.5.3.6-Extraction au Soxhlet .....	30
I.6-Ortie .....	31
I.6.1-Introduction.....	31
I.6.2-Classification et Caractéristiques.....	32
I.6.3-Propriétés .....	32
I.7-Conclusion .....	32
Références bibliographiques .....	34

## **Chapitre II: Techniques d'étude et conditions expérimentales**

II.1-Techniques expérimentales .....	41
II.1.1-La gravimétrie.....	41
II.1.2-Techniques électrochimiques .....	41
II.1.2.1-Méthodes stationnaires .....	41
A. Chronopotentiométrie.....	42
B. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel .....	42
II.1.2.2-Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique ou SIE.....	43
II.1.3-Méthode d'analyse utilisée .....	47
II.1.3.1-Microscopie optique (MO) .....	47
II.1.3.2-Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	47
II.1.3.3-Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX).....	47
II.1.3.4-Diffraction des Rayons X .....	47
II.1.3.5-Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier.....	48
II.1.3.6-Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible) .....	48
II.2-Conditions expérimentales .....	49
II.2.1-Echantillon.....	49
II.2.2-Milieu électrolytique.....	50
— à reflux dans l'eau .....	50
— macération par le méthanol .....	50
— macération par le mélange méthanol-eau (50:50).....	51
II.2.3-Cellule électrochimique.....	51
II.2.4-Electrodes .....	51
II.2.4.1-Electrode de référence (ER).....	51

II.2.4.2-Contre électrode (CE) .....	52
II.2.4.3-Electrode de travail (électrode à disque tournant) .....	52
II.3-Dispositifs expérimentaux .....	53
Références bibliographiques .....	55

### **Chapitre III: Comportement en corrosion et en protection de l'acier en milieu HCl à 0,5M sans et avec inhibiteur**

III.1- Corrosion et protection de l'acier en milieu HCl 0,5M en présence de l'extrait (inhibiteur) obtenu par la méthode à reflux (noté E1).....	56
III.1.1- Étude gravimétrique .....	56
III.1.2- Étude électrochimique.....	57
III.1.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps .....	57
III.1.2.2- Courbes de polarisation (voltampérométrie).....	59
— Domaine cathodique.....	59
— Domaine anodique.....	60
III.1.2.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel de corrosion.....	62
III.1.3- Isothermes d'adsorption .....	65
III.1.4- Analyse de l'état de surface de l'acier .....	68
III.1.4.1- Analyse par Microscopie Optique .....	68
III.1.4.2- Observation de la surface par Microscopie Electronique à Balayage et analyse EDX.....	69
— Conclusion.....	71
III.1.5- Effet du temps d'immersion.....	72
III.1.6- Effet de la température .....	73
III.1.6.1-Courbes de polarisation .....	73
III.1.6.2-Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion .....	77
III.1.7- Effet du temps de stockage sur la stabilité de l'inhibiteur .....	79
III.1.8- Analyse par diffraction de rayons X (DRX) .....	80
III.2- Protection de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M en présence de l'extrait obtenu par macération dans le méthanol (E2) .....	81
III.2.1- Etude gravimétrique .....	81
III.2.2- Etude électrochimique.....	82
III.2.2.1-Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps.....	82
III.2.2.2-Mesures voltampérométriques et impédancimétriques .....	83
III.2.3-Isotherme d'adsorption.....	87
III.2.4- Influence de la température .....	88

III.2.5- Analyse de la surface de l'électrode par MEB et EDX.....	91
III.3- Protection de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M en présence de l'extrait macéré dans le mélange méthanol-eau (E3).....	92
III.3.1-Etude gravimétrique .....	92
III.3.2-Etude électrochimique.....	93
III.3.2.1-Mesures chronopotentiométriques .....	93
III.3.2.2-Mesures voltampérométriques.....	94
III.3.2.3-Mesure d'impédance électrochimique .....	96
III.3.3-Etude de l'isotherme d'adsorption .....	98
III.3.4-Etude de l'influence de la température.....	99
III.3.5-Observation de la surface par MEB et analyse EDX .....	103
III.4-Conclusion .....	104
Références bibliographiques .....	105

#### **Chapitre IV: Corrosion et protection de l'acier dans le milieu NaCl à 3% par l'inhibiteur E1**

IV.1-Etude électrochimique .....	109
IV.1.1-Suivi des potentiels de corrosion en fonction du temps de l'électrode de travail.....	109
IV.1.2-Courbes de polarisation.....	110
IV.1.3-Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion.....	112
IV.2-Isotherme d'adsorption .....	113
IV.3-Effet de la température.....	114
IV.4-Etude gravimétrique.....	117
IV.5-Observation de la surfaces par MEB et analyse EDX .....	117
IV.6-Conclusion .....	119
Références bibliographiques .....	120

#### **Chapitre V: Tentative première d'identification des corps présents dans l'extrait méthanolique**

V.1-Identification de l'élément actif présent dans l'extrait E2 inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 0,5M .....	121
V.2-Conclusion .....	124
V.3- Référence bibliographique .....	124

<b>Conclusion générale et perspectives d'étude .....</b>	<b>125</b>
Annexe .....	128

# *Introduction Générale*

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Les aciers sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour la construction des structures métalliques lesquelles sont souvent exposées aux milieux naturels agressifs. C'est en raison de leur faible coût, de leur force mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures), puisqu'ils offrent une faible résistance à la corrosion [1].

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées [2]. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises [3].

Malgré ses nombreuses conséquences néfastes, la corrosion est un phénomène inévitable et peut devenir une menace importante lorsque ses effets ne sont pas contrôlés. Des structures métalliques endommagées par la corrosion peuvent compromettre la sécurité des gens et même entraîner la perte de vies humaines. Des accidents environnementaux, tels que le déversement de produits chimiques nocifs dû au bris de réservoirs, s'ajoutent aux effets préjudiciables de la corrosion. L'application de techniques de protection contre la corrosion permet de conserver les installations, assurer la sécurité de l'homme et préserver l'environnement.

Parallèlement aux études de la corrosion (du fer et de l'acier ordinaire), plusieurs moyens de protection sont applicables selon le milieu agressif et qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi ces moyens, l'ajout d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. Ces inhibiteurs sont souvent des substances minérales tels que les chromates, les nitrites, les sulfures, les phosphates, les polyphosphates [4,5] et des substances organiques. L'inconvénient principal est que la plupart

de ces inhibiteurs sont toxiques, ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxiques comme inhibiteurs de corrosion [6-11]. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits bruts ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans les milieux corrosifs. La plupart du temps, ces inhibiteurs de corrosion naturels ont été étudiés en milieux aqueux à différents pH surtout acide et/ou avec des chlorures. L'avantage de ces composés naturels est qu'ils sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

L'objectif de ce travail est de tester une nouvelle formulation inhibitrice qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. L'inhibiteur testé est un extrait brut de la plante d'ortie, du nom scientifique «*Urtica dioica L.*» qui pousse abondamment dans la région de Bejaïa. Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage,...), l'extrait de la plante d'ortie est obtenu par deux techniques d'extraction: à reflux dans l'eau et par macération dans le méthanol pur et dans le mélange méthanol-eau.

Ces différents extraits sont ensuite utilisés comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans deux milieux aqueux connus pour leur agressivité vis-à-vis de ce métal, à savoir l'acide chlorhydrique (HCl à 0,5M) et le chlorure de sodium (NaCl à 3%).

Dans ce cadre, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres:

Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique relative à la corrosion, les méthodes de protection usuelles et l'utilisation d'inhibiteurs en général et l'application des inhibiteurs verts en particulier.

Le chapitre II présente la mise en place de différents montages d'extraction et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, chronopotentiométrie, voltampérométrie et impédance

électrochimique), la caractérisation de surface (MEB, EDX et DRX) et la préparation de la plante.

Le chapitre III englobe les résultats des tests d'inhibitions de la corrosion de l'acier obtenus par les trois extraits de l'inhibiteur vert dans le milieu agressif de HCl 0,5M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion, la température, ...).

Cette approche a été ensuite étendue dans l'autre milieu agressif NaCl 3% en utilisant l'extrait jugé efficace, c'est-à-dire celui obtenu par la méthode à reflux dans l'eau. Ces résultats, rassemblés dans le chapitre IV, sont comparés à ceux trouvés dans le chapitre précédent.

Le chapitre V présente une tentative d'identification des corps présents dans l'extrait obtenu avec le méthanol. Ce chapitre a pour but de caractériser le(s) corps actif(s) dans la protection de la corrosion.

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

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

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] T. H. Rogers «Marine Corrosion», London: Newnes (1968) p.307.
- [2] H. H. Ulich, R. W. Revie «Corrosion and Corrosion Control» 3<sup>th</sup> ed, New York: John Wiley & Sons Ltd. (1985) p. 441.
- [3] E. Ghali «Electrochimie, Corrosion et Protection» Notes de cours GML 10443, Université Laval (2006).
- [4] Y. M. D. Abreu De Gonzales «Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique; exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface» thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (1995).
- [5] B. Trachli «Etude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation» thèse de doctorat, Université Ibn Tofail (Kenitra-Maroc) (2001).
- [6] M. Abdallah «Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution» Corros. Sci. **46** (2004) 1981.
- [7] L. Valek, S. Martinez «Copper corrosion inhibition by Azadirachta Indica Leaves extract in 0,5M sulphuric acid » Mat. Lett. **61** (2007) 148.
- [8] E. Oguzie «Studies on the inhibitive effect of Occimum Viridis extract on the acid corrosion of mild steel» Mater. Chem. Phys. **99** (2006) 441.
- [9] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-el-Nabey, I. M. Sid-Ahmed, A. M. El-Zayaday, M. Saadawi «Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media» Corros. Sci. **48** (2006) 2765.
- [10] A. El-Hosary, R. M. Saleh, A. M. Sharns-el-Din «Corrosion inhibition by naturally occurring substance. The effect of Hibiscus subdariffa (Karkade) extract on the dissolution of Al and Zn» Corros. Sci. **12** (1972) 897.
- [11] O. Avwiri, F. O. Igho «Inhibitive action of Vernonia Amygdalina on the corrosion of aluminium alloys in acidic media» Mat. Lett. **57** (2003) 3705.

# CHAPITRE I

## SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

---

*Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de présenter la problématique du sujet traité.*

*Dans un premier temps, une brève synthèse sur les généralités de la corrosion et son inhibition est abordée, suivie de la description des méthodes de protection usuelles. Enfin une revue bibliographique est présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion.*

---

## I.1- CORROSION ET PROTECTION

### I.1.1-Processus de corrosion

La corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Les mécanismes mis en jeu sont divers, et conduisent à des formes de corrosion différentes [1]. Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique. On notera que ces zones peuvent parfois se superposer.

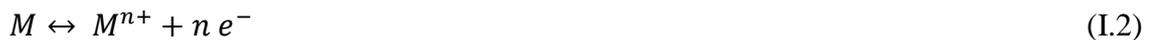
D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1):



où *Red* désigne l'espèce réduite et  $Ox^{n+}$  l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons  $H^{+}$  (milieu désaéré, la concentration en  $O_2$  dissous étant considérée négligeable devant celle en ions  $H^{+}$ ) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de  $O_2$  dissous supérieur à celui des ions  $H^{+}$ ). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu [2]:

— Réaction d'oxydation d'un métal  $M$  en ses ions  $M^{n+}$



— Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion:

- *En milieu acide et désaéré:*



- *En milieu acide et aéré:*



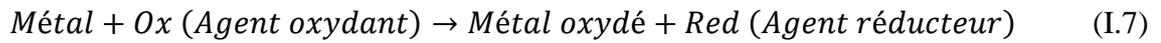
- En milieu neutre ou basique et désaéré:



- En milieu neutre ou basique et aéré:



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit:

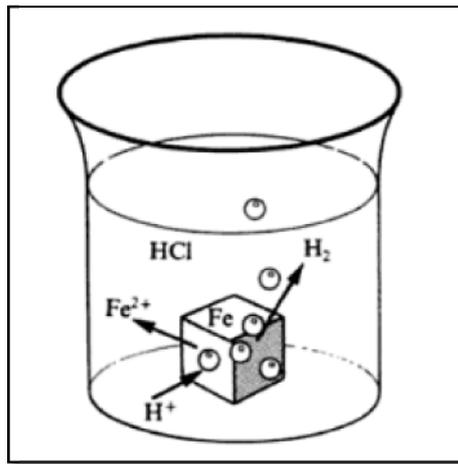


Ainsi, pour le métal fer, objet de notre étude, nous donnons ci-après quelques informations du comportement de ce métal en corrosion.

### I.1.2- Mécanisme d'attaque du fer

#### a) Réactions de corrosion

La corrosion de fer dans l'acide chlorhydrique (figure I.1) est due à la réaction (I.8).



**Figure I.1.** Corrosion du fer en milieu acide.

De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (I.8):



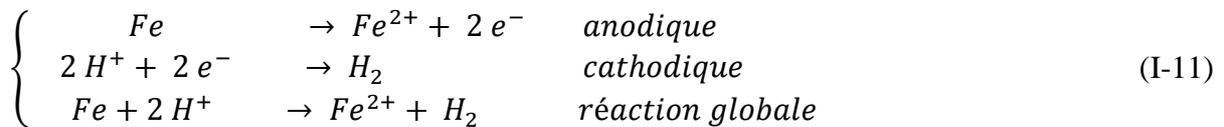
En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille,  $FeOOH$ .



L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (I.10) fait également apparaître l'eau car, en l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée, (plusieurs centaines de degrés Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température [3].

### b) Réactions partielles

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles: la réaction partielle d'oxydation ou *réaction partielle anodique*, et la réaction partielle de réduction ou *réaction partielle cathodique*. Ainsi pour la réaction (I.9):



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement à la réaction globale [3].

### I.1.3- Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer [4]

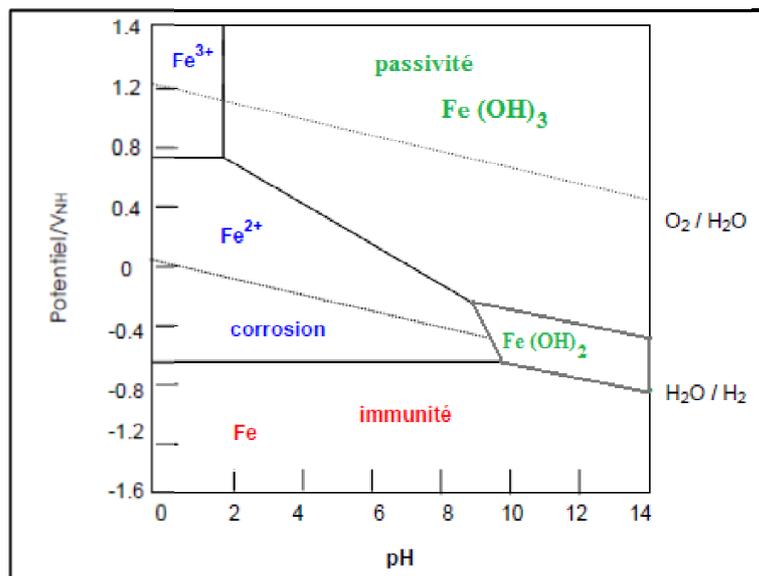
POURBAIX a défini, sous forme de diagrammes potentiel-pH, les régions où le fer est soluble sous forme d'ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes. Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

Ainsi, ils permettent de distinguer les domaines où il y a:

- **Immunité du métal:** dans ce domaine le métal est thermodynamiquement inattaquable en absence de courant extérieur, en pratique, cet état n'est observé que pour les métaux nobles.

- **Corrosion du métal:** le métal est soumis thermodynamiquement à une corrosion sous l'influence d'hétérogénéité.
- **Passivation du métal:** le métal thermodynamiquement attaquable peut être protégé par la formation d'un composé insoluble à savoir la formation d'une couche d'oxyde résistant.
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

La figure I.2 montre un exemple de diagramme potentiel-pH pour le fer. L'oxyde ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de  $10^{-6}$  moles par litre.



*Figure I.2. Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C.*

D'après ce diagramme, où le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin, il résiste à la corrosion car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxyde sont pratiquement insolubles.

#### I.1.4-Approche cinétique du comportement d'un métal

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 principaux régimes:

**a. Le contrôle par des processus de transfert de charge (figure 1.3):**

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.

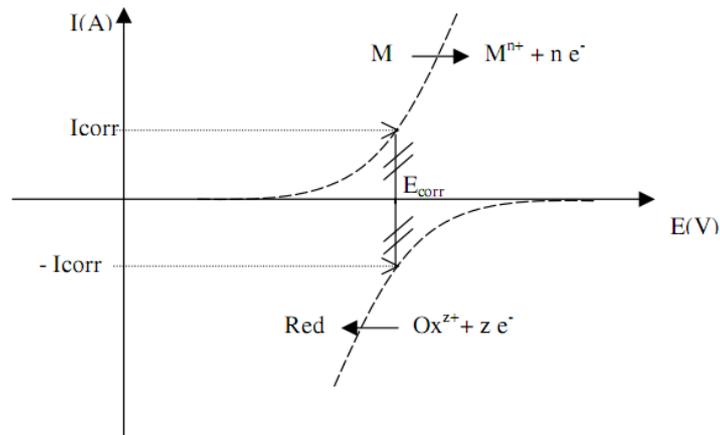
La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet alors de décrire le comportement du système selon l'équation :

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[ 2,3 \frac{(E - E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \left[ 2,3 \frac{(E - E_{corr})}{b_c} \right] \right\} \quad (I.12)$$

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

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,



**Figure 1.3.** Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert.

- 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.

**b. Le contrôle par des processus de transfert de matière (figure 1.4):**

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 dissous venant du cœur de la solution et la réaction est alors limitée par le transfert de matière.

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

$$I_{corr} = I_{lim} = \frac{n F C_{O_2} D_{O_2}}{\delta \times 10^{-3}} \tag{I.13}$$

avec

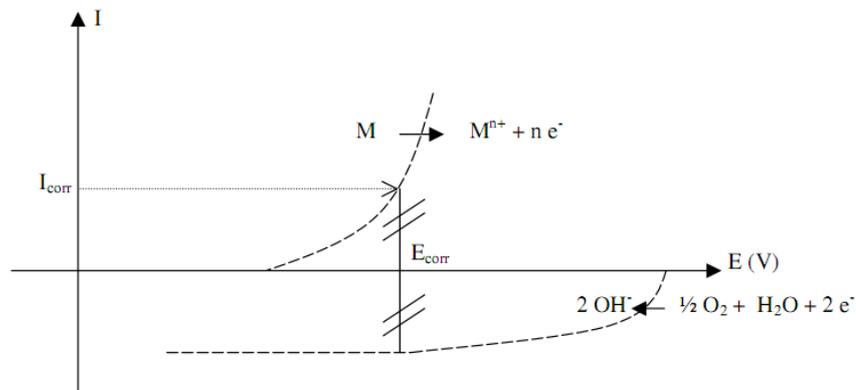
$C_{O_2}$  = concentration en oxygène dissous de la solution (mol/l)

$D_{O_2}$  = coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)

$\delta$  = épaisseur de la couche de diffusion (cm)

$n$  = nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction d'électrode)

$F$  = constante de Faraday = 96485 (C/mol)



**Figure 1.4.** Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple).

**c. 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.

**I.2- METHODES D'ESTIMATION DE LA VITESSE DE CORROSION**

Affectant tout ou partie d'une pièce en service, la corrosion uniforme est souvent considérée comme moins dangereuse, que la corrosion localisée, dans la mesure où on peut en tenir compte dans le calcul des structures en prévoyant une «surépaisseur» de corrosion [5]. Néanmoins, comme pour tous les cas d'utilisation de matériaux en milieu agressif, le problème majeur reste celui de l'évaluation de la vitesse de corrosion, qui n'est jamais aisée.

**I.2.1- Méthodes classiques**

La vitesse de corrosion ( $v_{corr}$ ) peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes:

**a. Mesures de perte de masse:**

Dans le cas d'une perte de masse  $\Delta m$  au cours d'une durée  $\Delta t$ , on exprime la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  par la relation:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (I.14)$$

Avec  $v_{corr}$ : vitesse de corrosion (mm/an)

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$ : perte de masse par unité de temps (g/an)

$\rho$ : masse volumique du métal (g/cm<sup>3</sup>)

$S$ : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm<sup>2</sup>)

**b. Dosages de la concentration de cations  $M^{n+}$  en solution:**

$$v_{corr} = \frac{\Delta C \cdot V}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (I.15)$$

Avec  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  = variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps (g/l/an)

$V$  : volume de solution (l)

**c. Exploitation de la réaction de réduction:** à condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. Par exemple, dans le cas de la corrosion d'un acier en milieu acide, la mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$v_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{pour un cation divalent}) \quad (I.16)$$

Avec  $\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}$  = volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (l/an)

$V_{mol}$ : volume molaire (22,4 l/mol, dans les conditions normales de température et de pression)

$M$ : masse molaire de l'acier (g/mol)

**Remarque:** dans le cas où le cation  $M^{n+}$  n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques.

#### d. Mesure de perte d'épaisseur:

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel.

### I.2.2- Méthodes électrochimiques

Il est également possible de définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Les trois méthodes suivantes sont les plus utilisées:

#### a. Méthode des droites de Tafel:

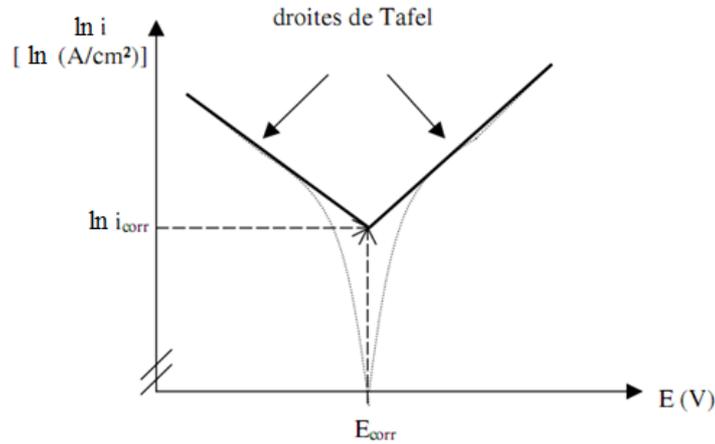
Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $I = f(E)$  de Butler-Volmer (éq. I.12). Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i$  (densité de courant) =  $f(E)$  (figure 1.5), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au

potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (\text{I.17})$$



**Figure 1.5.** Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

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

- les écarts de potentiel imposés à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV); il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de  $i_{corr}$  se produise pendant le tracé de ces courbes.
- les courbes  $E = f(\log i)$  doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

#### **b. Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary):**

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation  $R_p$ , qui est la pente ( $dE/dI$ ) à  $I$  proche de 0, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de  $\pm 20$  mV) autour du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . La relation entre

cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer (éq.I.12) et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{avec} \quad B = \text{constante} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (\text{I.18})$$

Cette constante  $B$ , mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes. Il est toutefois possible de déterminer  $B$  par calibration à partir de mesures de pertes de masse.

### c. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE):

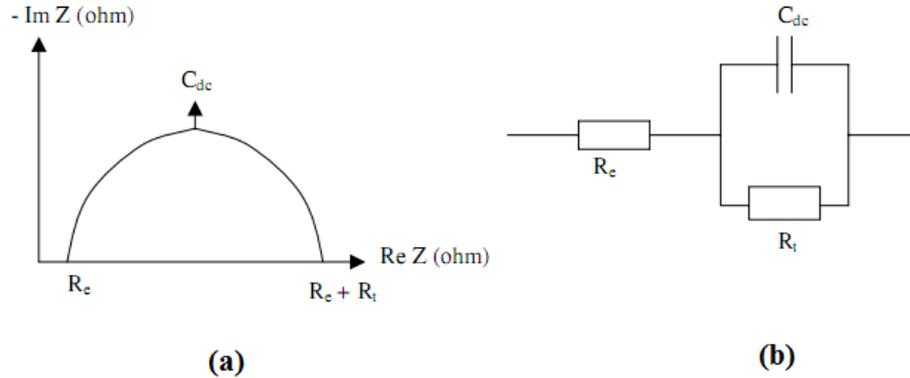
Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs ou selfiques de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal ( $i$  ou  $E$ ), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique (figure 1.6).

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte  $R_e$  et la résistance de transfert  $R_t$ , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_t} \quad \text{avec} \quad B = \text{constante} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (\text{I.19})$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.



**Figure 1.6.** Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist), (b) circuit électrique équivalent.

**Remarques:**

- 1- Il est généralement recommandé de valider toutes ces mesures électrochimiques par des dosages d'ions passés en solution ou par des mesures de pertes de masse.
- 2- Dans le cas d'une limitation par un processus de transfert de matière, la vitesse de corrosion peut être simplement évaluée à partir de la détermination du courant limite de diffusion.

**I.3-MOYENS DE LUTTE CONTRE LA CORROSION**

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la

surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion) [6].

### **I.3.1-Protection cathodique**

On peut utiliser la protection par anode sacrificielle ou la protection par courant imposé ou potentiel imposé. Dans le premier cas on fait un couplage du fer avec un métal qui, prenant un potentiel inférieur à celui du fer, va jouer le rôle d'électrode sacrificielle.

Dans le mode de protection par courant imposé, on fait passer un courant dans une pile constituée par le métal à protéger placé à la cathode, et une anode inerte. L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu.

### **I.3.2-Protection anodique**

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif  $E_{passif} < E_{corr} < E_{transpassif}$ . Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée car, elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [7,8].

### **I.3.3-Protection par revêtements**

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Le revêtement peut être organique, ce dernier forme une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganique (revêtement organique) qui est le plus couramment employé pour protéger l'acier notamment contre la corrosion atmosphérique, les revêtements métalliques outre leur effet anticorrosion, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [9,10].

### **I.3.4-Emploi d'alliage passivable**

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium [11].

### **I.3.5-Inhibiteurs de corrosion**

#### **I.3.5.1-Historique**

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [12]. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitant entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé: au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [13].

#### **I.3.5.2-Définition**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

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 [14];
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage); dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévention du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteur) 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.

### **I.3.5.3-Propriétés et classes d'inhibiteurs**

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales: abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides; être stable dans le domaine de températures utilisé; être efficace à faible concentration; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [15-18]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu: en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les

lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [16].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux. Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels: amine (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), sulfonate (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal). Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [16- 19].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [16].

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

inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [15-16, 18].

## **I.4-INHIBITEURS A BASE D'EXTRAITS DE PLANTES**

### **I.4.1-Introduction**

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azolés (benzotriazole ( $C_6N_3H_5$ ), tolyltriazole ( $C_7N_3H_8$ ), etc...) sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [20]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés. On peut citer: amine grasse et polyamines [21], phosphates et acides phosphoniques [20], alkylamine [22], acides phosphoniques/amine grasse ou acides polyacryliques/amine grasse [23], alkylimidazole amines grasses/sels d'acide [24], Phosphonocarboxylique [25], carboxylates [26], benzoates [27], phosphonates [28], benzimidazole [29], acides phosphoniques [30] et amine grasse (l'oleylamino-propylène) et acide phosphonique (acide amino-tri[méthyl-phosphonique] [31].

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bon rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique.

L'inconvénient principal est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérogènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne.

Pour y remédier, des recherches ont été récemment menées sur les propriétés inhibitrices de corrosion, de produits naturels de plantes qui se sont avérés généralement efficace concernant ces propriétés. L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisant. L'intérêt de ces produits naturels aussi bien que les capacités d'inhibition de la corrosion des extraits de plantes dépendent largement de la partie de la plante et de sa localisation.

La nature des composés inhibiteurs de corrosion est aussi importante. Un composé efficace dans un milieu pour un métal donné peut être inefficace pour un autre milieu.

Parmi ces applications, nous pouvons citer le décapage acide, le nettoyage industriel par l'acide et le détartrage acide. En raison de l'agressivité de la plupart des solutions acides, des inhibiteurs sont généralement employé pour stopper ou réduire l'attaque corrosive des matériaux métalliques. Les données existantes montrent que la plupart des composés organiques agissent par adsorption à la surface du métal.

L'adsorption des inhibiteurs est influencée par la nature et la charge superficielle du métal, par le type d'électrolyte agressif et par la structure chimique des inhibiteurs. Les principaux types d'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique sont l'adsorption physique et la chimisorption. L'adsorption de l'inhibiteur est liée à la présence des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre et/ou les triples liaisons ou des cycles aromatiques dans leurs structures moléculaire. Les bons résultats obtenus avec les composés organiques naturels, dans l'inhibition de la corrosion des métaux en milieux acides, ont incités les scientifiques à chercher d'autres composés organiques pour tester leur action inhibitrice [32].

Dans cette optique, des chercheurs sont intéressés à l'application des produits naturels non toxiques. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles

En effet, les premiers inhibiteurs de corrosion brevetés furent soit les produits naturels tels que la farine, la levure etc..., [33] soit des produits des industries alimentaires pour restreindre la corrosion du métal dans les milieux acides [34].

Saleh et coll. ont étudié les extraits issus des écorces de grenade et les racines de la betterave [35] comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu acide. Cabrera et coll. ont constaté que la mélasse traitée dans une solution alcaline inhibe la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) utilisé dans les nettoyeurs acides [36]. Srivatsava et Sanyal ont étudié l'efficacité de la caféine [37] et de la nicotine [38] dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre.

L'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique par six différentes herbes (coriandre, le thym, d'hibiscus, l'anis, le cumin noir et le cresson de fontaine) a été étudiée par Khamis et coll. [39] en utilisant des techniques électrochimiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée avec succès pour évaluer la performance de ces composés. Les Courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixtes. Le thym, qui contient le thymol antiseptique, offre une excellente protection pour la surface d'acier.

L'effet du miel naturel sur la corrosion de cuivre en milieu aqueux a été étudié par El-Etre et coll. [40], en utilisant des mesures de perte de poids et la polarisation cathodique. Il a été constaté que le miel naturel a une très bonne performance vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Des études similaires ont été aussi menées sur l'acier au carbone [41].

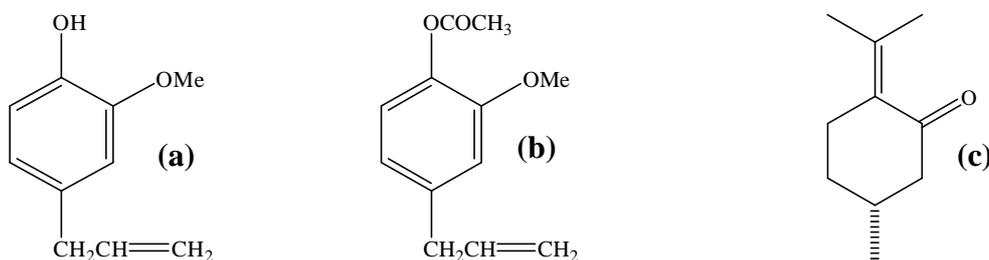
Parikh et coll. [42] ont étudié l'action anticorrosive de l'oignon, de l'ail, et de la citrouille pour l'acier doux dans le milieu HCl à 5% par différentes techniques. Ces composés ont montrés de bonnes efficacités inhibitrices (82-98%). Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que ces extraits sont chimisorbés sur la surface de l'acier et que l'adsorption suit l'isotherme de Freundlich.

Les extraits éthanoliques des feuilles de ricin (*ricinus communis*) ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu neutre par Sathiyathan et coll. [43]. En utilisant plusieurs techniques telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques. Il a été constaté à partir de mesures de perte de poids que

l'efficacité inhibitrice a été d'environ 84% à une concentration de 300 ppm. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme un inhibiteur de type anodique.

Minhaj et coll. [44] ont étudiés le pouvoir inhibiteur des extraits aqueux d'Eucalyptus (feuilles), d'hibiscus (fleur) et d'agaricus sur la corrosion de l'acier dans les systèmes de refroidissement d'eau, en utilisant l'eau du robinet, par la méthode de perte de poids et les courbes de polarisation. L'efficacité inhibitrice de ces extraits était dans l'ordre: Agaricus (85%), hibiscus (79%), et d'eucalyptus (74%). L'extrait d'agaricus a été jugé essentiellement un inhibiteur cathodique, tandis que les extraits d'Eucalyptus et Hibiscus révèlent être des inhibiteurs mixtes.

Hammouti et coll. ont étudiés l'effet de l'huiles de romarin [45,46], d'armoise [47,48], du clou de girofle [49], de gingembre [50], de jojoba [51], (a) d'eugénol, (b) d'acetyl-eugénol [52], d'artémisia [53,54], du cèdre [55], (c) de la menthe pulégone [56], de: henné, pyrrolidine, irniine, thym [57-60] et de la bbugaine [61] sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide. Il a été trouvé que ces composés sont efficaces dans le milieu corrosif étudié.



Kliskic et coll. ont étudiés l'inhibition des extraits aqueux des feuilles de romarin sur la corrosion d'un alliage aluminium-magnésium en milieu NaCl 3% à 25°C [62]. Des expériences ont été menées sur une large gamme de concentrations. Les résultats obtenus montrent qu'il adsorbe selon l'isotherme de Freundlich. Les courbes de Tafel montrent qu'il agit comme un inhibiteur de type cathodique.

L'effet du saccharide et de l'acide ascorbique sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium et de zinc en milieu alcalin a été étudié par Muller [63]. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces produits inhibent la corrosion et que l'acide ascorbique est le meilleur inhibiteur de l'aluminium.

L'influence du poivre noir a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique par Raja et coll., dans un domaine de température de 30 à 50°C [64]. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est de type mixte.

L'étude de l'inhibition de la corrosion du l'aluminium et du zinc en milieu HCl et NaOH par l'extrait aqueux d'Hibiscus sabdariffa (ou Oseille de Guinée) a été réalisée par El Hosary et coll. [65]. Les auteurs ont évalué le pouvoir inhibiteur du l'extrait étudié en utilisant la thermométrie, la gravimétrie et la polarisation intensiostatique. Ces trois techniques ont conduit à des résultats concordants. Ceux-ci indiquent que l'additif se comporte comme un inhibiteur d'adsorption anodique et cathodique. Les courbes de variation du nombre de réaction (NR) (essais thermométriques) et de pertes de poids en fonction de la concentration de l'additif sont invariablement sigmoïdes. La vitesse de dissolution peut être réduite à 15% de sa valeur par des additions suffisantes de l'additif.

Les deux constituants essentiels des extraits aqueux d'Hibiscus subdariffa: acides organiques et matières colorantes, ont été séparés et éprouvés indépendamment. Tous deux se sont avérés efficaces, mais à cet égard, la partie colorante l'emporte nettement sur la partie acides organiques.

Verma et coll. [66] ont étudiés l'influence du l'extrait d'acacia sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 0,1N et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par les courbes de polarisation et les mesures de potentiels en circuit ouvert (OCP). Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique dû à l'effet synergique des ions chlorure.

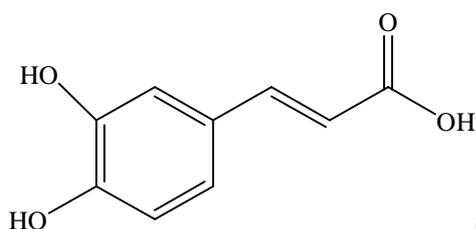
Les extraits de camomille, de cumin noir et d'haricot ont été analysés pour leur action inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide par Abdel-Gaber et coll. [67] en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique. Les courbes de polarisation ont prouvé que ces composés sont des inhibiteurs de type mixte. L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant:  
cumin noir > haricot > camomille.

Orubite et coll. [68] ont étudiés l'effet des feuilles de palmier (*nypa fruticans wurmb*) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique par la technique de perte de masse et la mesure de taux d'hydrogène dégagé. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 75% a été obtenue.

L'effet du miel naturel (de châtaignier et d'acacia) et du miel naturel avec le jus de radis noir sur l'inhibition de la corrosion de l'étain en milieux chlorure de sodium a été étudiée par

Radojčić et coll. [69]. Ils ont constaté que L'efficacité de l'inhibition de miel d'acacia était plus faible que celle de miel de châtaignier, tandis que l'ajout de jus de radis noir a augmenté l'efficacité inhibitrice des deux variétés de miel. L'adsorption de miel naturel et le miel avec le radis noir sur l'étain obéit à l'isotherme de langmuir.

Souza et coll. ont étudié le pouvoir inhibiteur du l'acide caféique sur la corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,1M par la technique de perte de masse, la polarisation de Tafel, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la spectroscopie Raman [70]. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90%. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type anodique.



Structure chimique de l'acide caféique.

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu NaOH 2M par l'extrait de feuilles de la quinine indienne (*Phyllanthus amarus*) a été réalisée par Abiola et coll. [71]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 76% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié et l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir, les mêmes auteurs ont également étudiés l'effet de l'extrait d'Aloe Vera sur l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu HCl 2M en utilisant la perte de poids [72]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration croissante en extrait, mais diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du zinc a été en conformité avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'action inhibitrice de l'extrait de henné (*Lawsonia inermis*) et de ses principaux constituants (lawsone, l'acide gallique,  $\alpha$ -D-glucose et l'acide tannique) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M a été étudiée par Ostovari et coll. [73]. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice et qu'elle suit l'ordre suivant:

lawsone > extrait de henné > acide gallique >  $\alpha$ -D-glucose > acide tannique.

L'efficacité inhibitrice de quelques extraits de plante à savoir: les grains de Khella (*Ammi Visnaga*), feuilles d'olive (*Olea Europaea L.*) et de la racine de zallouh (*Ferula Harmonis*), à été étudiée sur l'acier en milieu HCl par El-Etre [74-76] en utilisant la perte de

poids et des techniques de polarisation potentiostatique. L'extrait de khella s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 99% à une concentration de 300 ppm. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que l'extrait de khella est chimisorbés contrairement aux extraits de feuilles d'olive et de la racine de zallouh qui sont physisorbé sur la surface de l'acier et que leur adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

L'inhibition de la corrosion de ces métaux par les extraits végétaux pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, les flavonoïdes, tanins, cellulose etc, et de composés polycycliques qui améliore habituellement le film formé au-dessus de la surface métallique, favorisant ainsi la corrosion.

L'étude de l'effet inhibiteur de ces extraits de plantes a pris un axe de recherche plus important. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu onéreux et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'extraction, notamment, des huiles essentielles qui sont obtenues à partir d'une matière première végétale. Ces huiles sont constituées exclusivement des molécules terpéniques odorantes volatiles contenues dans les organes producteurs des plantes et arbres aromatiques.

Généralement ces huiles sont insolubles dans beaucoup de milieux aqueux de corrosion et c'est dans ce contexte que nous nous intéressons aux extraits de la plante d'Ortie. Ces extraits bruts sont testés en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier.

## **I.5- METHODES D'EXTRACTION**

### **I.5.1-Bref historique de l'extraction**

Si la bibliographie résultant du mot clef «extraction» révèle un très grand nombre de travaux, aucun d'entre eux ne concerne directement notre approche de l'extraction de la matière végétale, et très peu d'entre eux concernent plus particulièrement le domaine des réactions de synthèse. En effet, l'extraction est présentée, la plupart du temps, comme un procédé de séparation par lequel un matériau peut être traité par différentes méthodes [77,78].

Sur le plan historique, le développement des procédés d'extraction a ses origines dès l'antiquité. Par exemple, les colorants ont toujours joué un rôle très important dans la vie de l'homme. Des fragments de tissus teints à partir de garance, datés de 3500 ans avant JC, ont

été découverts dans les ruines de certaines civilisations indiennes [79]. Le bleu maya a été découvert en 1931 sur les peintures murales de Chichen Itza en Yucatan, Mexique [80].

Plus tard, au cours du 18<sup>ème</sup> siècle, commence l'utilisation de solvants d'origine pétrochimique pour extraire les matières naturelles. En France, a été breveté par E. Deiss en 1855, un procédé pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os et de bois qui utilise du disulfite de carbone comme solvant. Une année plus tard, le même auteur a développé une méthode pour l'extraction des huiles de graines et il a construit une usine productrice d'huile d'olive à Marseille [81].

En 1870, l'extraction par solvant en batch a été mise en œuvre comme un procédé industriel en Europe; cette innovation industrielle s'est développée dans toute la France et l'Italie. Par ailleurs, le disulfite de carbone, le naphte, le trichloréthylène et l'éthanol sont commercialisés très tôt comme solvants pour l'extraction des huiles de graines.

Aux alentours de 1905–1910, le naphte et le gasoil commencent à être des produits recherchés. Pendant et après la première guerre mondiale, l'Europe a stocké des graisses et huiles pour l'usage alimentaire, produire des explosifs ainsi que pour d'autres usages industriels.

Les analyses de Johnson et Lusas en 1983, indiquent qu'avant 1920 une méthode d'extraction continue et à contre-courant du haricot de soja a été mise en œuvre par Bollman et Hildebrandt en Allemagne. A partir des années 1940, l'industrie d'extraction des huiles exige un produit exempt de solvant. Alors, les produits sont portés à ébullition et distillés pour avoir une meilleure pureté.

Likens et Nickerson en 1964, inventent un procédé de distillation–extraction simultanée pour l'industrie de la bière. Leurs travaux vont constituer la base d'innombrables recherches afin d'améliorer la qualité des produits et de réduire les temps d'extraction [82].

### **I.5.2-Définition et rôle écologique**

Dans la plante, les composés extraits ainsi que les huiles essentielles peuvent être stockées dans divers organes: fleurs, feuilles, écorces, bois, racines, rhizomes, fruits ou graines. La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles, classées parmi les métabolites secondaires, se font généralement au niveau des structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur la surface de la plante.

Parmi les composants majoritaires des huiles essentielles, nous trouvons les terpénoïdes qui possèdent un rôle écologique lors des interactions végétales, comme agents allélopathiques, c'est-à-dire inhibiteur de la germination, mais aussi lors des interactions végétal-animal, comme agent de protection contre les prédateurs tels que les insectes. Ils interviennent également, par leurs odeurs caractéristiques, dans l'attraction de pollinisateurs [83].

Par ailleurs, les plantes aromatiques productrices d'huiles essentielles, ont fait l'objet de diverses recherches en particulier dans le domaine de la parfumerie.

### **I.5.3-Méthodes et équipement d'extraction**

Les technologies d'extraction des substances aromatiques naturelles ont fait des avancées inattendues par la mise en œuvre de procédés basés sur de nouveaux solvants, de nouveaux transferts de technologie ou de pures innovations.

Avant l'extraction proprement dite, il existe une préparation de la matière, s'il s'agit de végétaux, la qualité de l'extraction peut être très variable en fonction de la récolte et plus particulièrement la précision temporelle de celle-ci dans l'année ainsi que dans la journée (selon le degré d'ensoleillement, d'humidité, de température...). Certains facteurs influençant l'extraction sont aussi prépondérants:

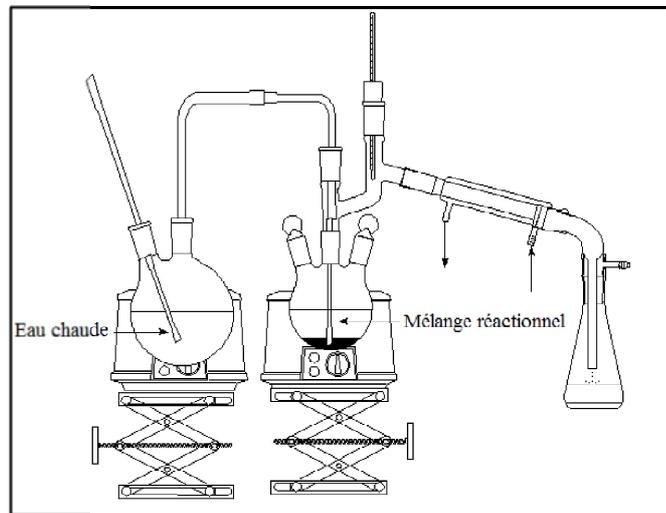
- la nature du végétal
- la partie du végétal utilisée (bourgeons, fleurs, bois...)
- l'action choisie: mécanique (hachage, broyage...)  
chimique (dessiccation, macération...) [84].

#### **I.5.3.1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau**

Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées. L'injection de vapeur se fait à la base de l'alambic.

Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière au dessous de la matière végétale contenue dans un alambic. À son passage, la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle des plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au niveau laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement

entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts [85].



*Figure I.7. Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur).*

### I.5.3.2-Infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur les plantes (ou encore à jeter les plantes dans le récipient contenant de l'eau bouillante) au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on le laisse infuser pendant le temps nécessaire. Le temps d'infusion est variable suivant la nature de la plante: de dix minutes à une heure; il va de soi que celle des plantes à tissus plus épais (racines, tiges). C'est par l'infusion que sont traitées les plantes médicinales les plus couramment utilisées: Camomille, Menthe, Thé, Tilleul, Verveine,...etc.

### I.5.3.3-Décoction

Cette méthode s'opère en faisant bouillir les plantes, le plus souvent dans de l'eau, parfois dans l'alcool. Elle convient surtout aux écorces, aux racines, tiges et fruits.

On laisse bouillir pendant un temps plus ou moins long selon les espèces, en général de 10 à 30 minutes. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en menus morceaux, puis de passer la tisane en exprimant.

La différence entre décoction et infusion, c'est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce...). Pendant la décoction, l'ébullition est maintenue et la température est donc maximale alors que l'infusion est réalisée

à partir d'une eau, éventuellement très chaude, dans laquelle on plonge la plante. On ne maintient pas le chauffage pendant l'infusion. On extrait moins de substances lors d'une infusion, et on risque moins de décomposer les substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels.

#### **I.5.3.4-Macération**

Très simple, cette préparation s'obtient en mettant les plantes en contact, à froid, avec un liquide quelconque. Ce liquide peut être du vin, de l'alcool ou de l'huile. Le temps de contact est parfois très long. Les macérations à l'eau, plus rarement employées, car elles ont l'inconvénient de fermenter facilement, ne doivent pas, de toute manière, excéder une dizaine d'heures.

#### **I.5.3.5-Extraction à reflux**

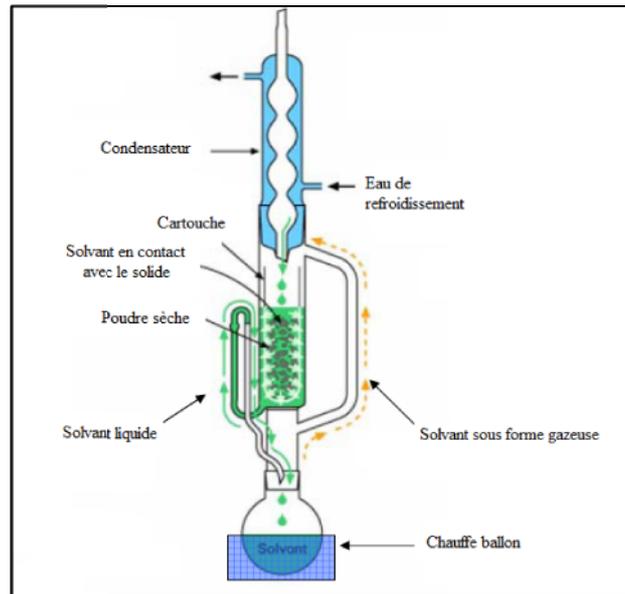
Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition.

Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction.

#### **I.6.3.6-Extraction au Soxhlet**

Une des méthodes d'extraction les plus utilisées est l'extraction au Soxhlet. Elle est particulièrement adaptée pour les échantillons qui présentent de faibles rendements d'extraction car elle permet d'extraire de grandes quantités d'échantillon. L'échantillon est introduit dans un filtre et le tout est placé dans le réservoir du Soxhlet (figure I.4). Le solvant est placé dans le ballon sous-jacent et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir. Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon, et un nouveau cycle recommence. Les durées d'extraction varient de 1 à 24h, la quantité d'échantillon de 1g à 50g, le type et la quantité de solvant varient de 150 à 300 ml. Les solvants les plus utilisés sont le

dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [86].



*Figure I.8. Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet.*

## I.6-ORTIE



*Figure I.9. Plante d'Ortie*

### I.6.1-Introduction

L'Ortie (*Urtica dioica*) est une plante vivace qui peut mesurer jusqu'à 1.50 m de haut. Les feuilles sont opposées, pointues avec des dentures triangulaires sur les bords. Les fleurs apparaissent dès le mois de Juin et jusqu'en Octobre. Elles sont de couleur verte et très petite. L'Ortie est constituée de flavonoïdes, d'histamine, de lignâmes, de vitamine A, C, E, B2,B5, D

et K, de chlorophylle (10 à 60%), de tanin, de potassium, calcium, acide silicique, fer, soufre, manganèse, silice, phosphore et de carotène.

En effet, l'Ortie présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'Antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

### **I.6.2-Classification et Caractéristiques**

L'Ortie fait partie de la famille des Urticacées. Comptant près d'une cinquantaine de genres et 700 espèces, la famille des Urticacées est présente partout dans le monde, mais la Grande Ortie ou Ortie dioïque (*Urtica dioica* L.) est la plus commune de toutes. La Petite Ortie ou Ortie brûlante (*Urtica urens* L.) se trouve également dans toute l'Europe bien qu'elle soit un peu plus localisée. Ces Orties sont toutes piquantes et sont dénommées les Orties vraies et il possède sept fois plus de vitamines C que l'orange. Ce sont des plantes herbacées à feuilles opposées de forme elliptiques, dentées, qui poussent sur les sols riches. Toute la plante est recouverte de poils urticants.

Les fleurs mâles et femelles sont séparées, soit sur le même pied (plantes monoïques) soit sur des pieds différents (plantes dioïques). Les fleurs femelles sont verdâtres et pendantes, réunies en inflorescences plus ou moins serrées. Les fleurs mâles sont jaunâtres et ont un port plus horizontal et étalé ou en épi.

### **I.6.3-Propriétés**

Antianémique, antidiabétique, astringent, dépuratif, diurétique, galactagogue, hémostatique, révulsif, diététique, hépatoprotecteur, tonique, astringent, arrête les hémorragies, antiallergique, réduit l'hypertrophie de la prostate (racine), anti-inflammatoire et les feuilles servent à l'obtention industrielle de la chlorophylle

## **I.7-CONCLUSION**

Parallèlement aux études de la corrosion du fer, de nombreux procédés de protections contre la corrosion ont été développés et proposés.

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 en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en

œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'année, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple 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, leur limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base d'extraits de plantes présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement utilisés dans le domaine de recherche, notamment en raison de leur non-toxicité vis-à-vis de l'environnement. C'est pourquoi les travaux rapportés dans ce mémoire portent sur l'utilisation de l'extrait brut de l'Ortie.

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] AFNOR «Corrosion des métaux et alliages: termes principaux et définitions» NF EN ISO 8044, Paris, AFNOR, 2000, p.78.
- [2] B. Messaoudi «Etude du comportement anodique du manganèse: données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques» thèse de docteur d'état, Université de Sétif (2003).
- [3] D. Landolt «Corrosion et chimie de surface des métaux» presses polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [4] M. Pourbaix «Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C» Gauthier-Villars&C<sup>ie</sup>, Paris (1963) p. 312-313.
- [5] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger «Les aciers inoxydables». Les Ulis: Les éditions de physique, 1990, p. 1011.
- [6] F. Bentiss «Hétérocycles Pentaatomiques: Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes» Habilitation A Diriger Des Recherches, Université des Science et Technologies de Lille (2006).
- [7] B. Agius, L.Bosio et A.Hugo-Le-Goff «Interaction photo-surface» et «Surfaces interfaces et films minces» éd. DUNOD, Paris (1990) p. 398-410.
- [8] 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, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [9] T. Nguyen Le Hien «Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion» thèse de doctorat: Spécialité Electrochimie, Université Paris VI (2002).
- [10] Millazo «Electrochimie T2» éd. DUNOD, Paris (1989).
- [11] M. Lebrini «Synthèses 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).
- [12] E. Waldrip H. «Present Day of Condensate Well Corrosion» Corros. Sci. **4** (1948) 611.

- [13] E. Hamner Norman «Scope and importance of inhibitor technology» citée dans: éd. C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers (1973) p. 28-41.
- [14] E.G. Gurphey, Chem. Products, **16** (1958) 384.
- [15] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère «Corrosion et anticorrosion» chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [16] D. Landolt «Corrosion et chimie de surfaces des métaux» Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12, Lausanne (1997).
- [17] G. TrabANELLI, V. Carassiti «Corrosion Science and Technology» Plenum Press, New York (1970).
- [18] S. Bradford «Corrosion and Protection» Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [19] NACE «Glossary of corrosion Terms» Materials Protection, **4** (1965) 79
- [20] H. Tox, N. Peleprat, B. Boutevin, A.Y. Hervaud «Corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate». Corros. Sci. **39** (1997) 1925.
- [21] M. Duprat, F. Dabosi .F. Moran .S .Rocher «Inhibition of corrosion of carbon steel by the aliphatic fatty polyamines in association with organic phosphorous compounds in 3% sodium chloride solutions» Corros. Nace. **37** (1981) 262.
- [22] N. Tsuji, K. Nozawa «Ultrathin protective films prepared by modifications of an N, N-dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for prenevtng corrosion of iron» Corros. Sci. **42** (2000) 1523.
- [23] A. Shrirri, M. Etman, F. Dabosi. «Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3% NaCl by alkyimidazoles» Electrochim. Acta. **41** (1996) 429.
- [24] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J .Lorenz «Inhibition in Neutral, Aerated Media» J. Electrochem. Soc. **32** (1985) 290.
- [25] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, N. Pebere «Study of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits» J. App. Electrochem. **32** (2002) 497.
- [26] A. D. Mercier «Proceedings of the 5<sup>th</sup> Europeen Symposium of Corrosion Inhibitors» Ann. Univ. Ferrara (ITALIE) (1980) p. 553.
- [27] S. Turgoose «Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Symposium of Corrosion Inhibitors» Ann. Univ. Ferrara (ITALIE) (1985) 1041.

- [28] S. H. Shim, D.A. Johnson, B.E. Moriarty «Characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems» NACE Corrosion'88 Meeting, March 21-25 (1988) Saint-Louis, Missouri (USA).
- [29] D. A. Lopez, W. H. Schreiner, S. R. DE Sanchez, S. N. Simison «The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers. An XPS and SEM characterization» *App. Sur. Sci.* **207** (2003) 69.
- [30] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover «The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media» *Electrochim. Acta.* **43** (1998) 69.
- [31] L. Chaal «Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique, dans le milieu NaCl à 3%» Thèse de Magister, université de Bejaia (2001).
- [32] A. Bouyanzer, L. Majidi, B. Hammouti «Inhibition de La Corrosion d'un acier en milieu HCl 1M par l'huile essentielle du cèdre» *Phys. Chem. News* **37** (2007) 70.
- [33] J. Baldwin, British Patent, 2327 (1895) citée dans: P. B. Raja, M. G. Sethuraman«Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review» *Mat. Lett.* **62** (2008) 113.
- [34] N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik «Metallic Corrosion Inhibitors» Pergamon Press, Oxford, London (1960).
- [35] R. M. Saleh, A.A. El-Hosaray, citée dans «Proceedings of the 13th Seminar on Electrochem» CECRI, Karaikudi (1972).
- [36] G. Cabrera, E. Ramos, J. Perez, J. Santhomas, Cuba Azucar (Patent), Abstract (13-20), April-June (1977).
- [37] B. C. Srivatsava, B. Sanyal «Proceedings of the Symposium of Cathodic Protection» Defence Research Laboratory, Kanpur, India (1973) p. 1-2.
- [38] K. Srivatsava, B. Sanyal «Proceedings of the Symposium of Cathodic Protection», Defence Research Laboratory, Kanpur, India (1973) p. 1-4.
- [39] E. Kamis, N. Al-Andis «Herbs as New Type of Green Inhibitors for Acidic Corrosion of Steel» *Mat.-wiss.u.werkstofftech* **33** (2002) 550.

- [40] A. Y. El-Etre «Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution» *Corros. Sci.* **40** (1998) 1845.
- [41] A. Y. El-Etre, M. Abdallah «Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water» *Corros. Sci.* **42** (2000) 731.
- [42] 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» *Trans. SAEST* **39** (2004) 29.
- [43] R. A. L. Sathiyathan, S. Maruthamuthu, M. Selvanayagam, S. Mohanan, N. Palaniswamy «Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *Ricinus Communis* leaves» *Ind. J. Chem. Tech.* **12** (2005) 356.
- [44] A. Minhaj, P.A. Saini, M.A. Quarishi, I.H. Farooki «A study of natural compounds as corrosion inhibitors for industrial cooling systems» *Corros. Prev. Control (UK)* **46** (1999) 32.
- [45] M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti «A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2M  $H_3PO_4$ » *Pigment and Resin Technol.* **35** (2006) 95.
- [46] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Berrabah «Corrosion inhibition of steel in hydrochloric acid solution by rosemary oil» *Transactions of the SAEST.* **39** (2004) 58.
- [47] A. Bouyanzer, B. Hammouti «A study of anti-corrosive effects of *Artemisia* oil on steel» *Pig. Resin. Tech.* **33** (2004) 287
- [48] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahou, A. Aouniti «Inhibition of steel corrosion in 2 M  $H_3PO_4$  by artemisia oil» *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6212.
- [49] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour «Corrosion inhibition of steel in HCl solution by Eugenol» *Appl. Surf. Sci.* **13** (2005)199.
- [50] A. Bouyanzer, B. Hammouti «Naturally occurring ginger as corrosion inhibitor for steel in molar hydrochloric acid at 353 K» *Bull. Electrochem.* **20** (2004) 63.
- [51] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour «Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil» *Pigm. Resin Technol.* **33** (2004) 26.
- [52] E. A. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour «Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives» *Appl. Surf. Sci.* **246** (2005) 199.

- [53] A. Bouyanzer, B. Hammouti «A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel» *Pigm. Resin Technol.* **33** (2004) 287.
- [54] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti «Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil» *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 6212.
- [55] A. Bouyanzer, L. Majidi, B. Hammouti «Inhibition of steel corrosion in 1M HCl by essential oil of cedre» *Phys. Chem. News* **37** (2007) 70.
- [56] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi «Pennyroyal oil from mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl» *Mat. Lett.* **60** (2006) 2840.
- [57] B. Hammouti, S. Kertit, M. Melhaoui, *Bull. Electrochem.* **11** (1995) 553.
- [58] B. Hammouti, S. Kertit, M. Melhaoui «Electrochemical behaviour of bgugaine as a corrosion inhibitor of iron in 1M HCl» *Bull. Electrochem.* **13** (1997) 97.
- [59] A. Chetouani, B. Hammouti «Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna» *Bull. Electrochem.* **19** (2003) 23.
- [60] A. Chetouani, Thèse de l'Université Mohammed Premier, Oujda Maroc (2000).
- [61] S. Kertit, B. Hammouti, M. Melhaoui, Brevet Marocain 23910 (1995).
- [62] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic «Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution» *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 823.
- [63] B. Muller «Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccharides» *Corros. Sci.* **44** (2002) 1583.
- [64] P. B. Raja, M. G. Sethuraman «Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel» *Mat. Lett.* **62** (2008) 2977.
- [65] A. A. El Hosary, R. M. Saleh et A. M. Shams El Din «Corrosion inhibition by naturally occurring substances-I. The effect of Hibiscus subdariffa (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn» *Corros. Sci.* **12** (1972) 897.
- [66] S. A. Verma, G. N. Mehta «Effect of acid extracts of acacia arabica on acid corrosion of mild steel» *Bull. Electrochem.* **15** (1999) 67.
- [67] M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayaday et M. Saadawy «Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media» *Corros. Sci.* **48** (2006) 2765.

- [68] K. O. Orubite, N. C. Oforika «Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb» *Mat. Lett.* **58** (2004) 1768.
- [69] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač «Natural Honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors» *Corros. Sci.* **50** (2008) 1498.
- [70] F. S. de Souza, A. Spinelli «Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel» *Corros. Sci.* **51** (2009) 642.
- [71] O. K. Abiola, J.O.E. Otaigbe «The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution» *Corros. Sci.* **51** (2009) 2790.
- [72] O. K. Abiola, A. O. James «The effects of Aloe Vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution» *Corros. Sci.* **52** (2010) 661.
- [73] A. Ostovari, S. M. Hoseinieh, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, S. J. Hashemi «Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid)» *Corros. Sci.* **51** (2009) 1935
- [74] A.Y. El-Etre «Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel» *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 8521.
- [75] A. Y. El-Etre «Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves» *J. Colloid. Int. Sci.* **314** (2007) 578.
- [76] A.Y. El-Etre «Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root» *Mat. Chem. Phy.* **108** (2008) 278.
- [77] Lawrencet Brian M. 2000 «Essential oils: from agriculture to chemistry» *The international Journal of Aromatherapy.*, 10: 82-98.
- [78] A. E. Rose «Technique of organic chemistry» Vol. IV Distillation, 2<sup>nd</sup> Edition by John Wiley and sons, New York 1965.
- [79] D. Cristea Thèse de doctorat n° 2035, Institut National Polytechnique de Toulouse 2003.
- [80] C. Tourbe «Le secret du bleu Maya» *Science et avenir*, 90 (1996).
- [81] Johnson L.A., Lusas E.W. «Comparison of alternative solvents for oils extraction» *JAOCS*, 60(2) (1983) 229.

[82] L. L. Rivera «Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe» thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2006).

[83] J. Brunechon, Pharmacognosie, Ecole technique de documentation, Ed. Ravoilie 1987.

[84] H. Bennar, L. Delbasse, C. Leseq, J. Bensaid, M. Fournier, P. Vadooren, C. Carnoy, L. Guyer et W. Werquin «Les différentes visions des arômes alimentaires» projet DESS QUALIMAPA (USTL-Lille) (2001 – 2002).

[85] Collin J. Guy, Jean France-Ida et D.Lord, 1992. «Essential Oils and Microwave, Extracts of Cultivated Plants» Perfumer and Flavorist, 17, p. 34-41.

[86] E. Jardé «Composition organique de boues résiduares de stations d'épuration lorraines: caractérisation moléculaires et effets de la biodégradation» thèse de doctorat. Université de Lyon (2002).

# CHAPITRE II

## TECHNIQUES D'ÉTUDE ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

---

*Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimique et caractérisation de surface permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.*

---

## II.1-TECHNIQUES D'ETUDE

Pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait d'Ortie, deux types de méthode ont été retenus:

- La gravimétrie et les méthodes électrochimiques permettent tout d'abord de tester l'inhibiteur et de déterminer les concentrations efficaces pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer les mécanismes d'action de cet inhibiteur.
- Les analyses de surface sont utilisées pour vérifier l'efficacité inhibitrice et déterminer les compositions des films protecteurs.

### II.1.1-La gravimétrie

Les méthodes électrochimiques sont considérées comme non destructives mais entachées d'erreurs en raison des approximations dues aux hypothèses de calcul. La méthode la plus précise est la mesure de la perte de masse, cependant elle présente trois inconvénients, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai, contrairement aux méthodes électrochimiques qui donnent des vitesses instantanées. Pour déterminer correctement la perte de masse d'un échantillon corrodé, il est nécessaire d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant la pesée. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant un temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

### II.1.2-Techniques électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans le 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. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes:

#### II.1.2.1-Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de pseudo-équilibre.

### A. Chronopotentiométrie

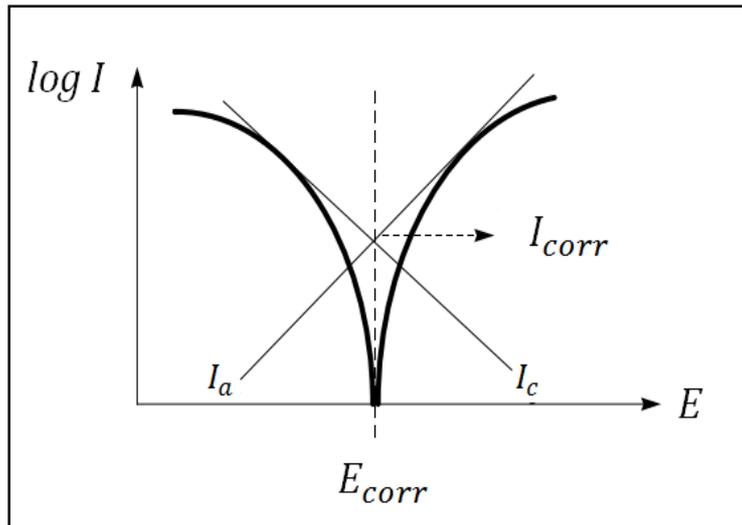
La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel avec le temps à un courant nul. Le potentiel mesuré est appelé potentiel de corrosion,  $E_{corr}$  ou potentiel d'abandon dans le cas d'une électrode métallique oxydable. A l'aide des diagrammes de Pourbaix et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'identifier le processus qui se déroule à la surface; corrosion, passivation ou immunité (voir figure I.2).

Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu agressif, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives. Au contraire, si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique.  $E_{corr}$  se déplace vers des valeurs plus positives. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel. De même, si la réaction de dissolution de matériau de l'électrode forme un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution (passivation) plus que la réaction cathodique, le  $E_{corr}$  deviendra plus positif. Aussi, cette méthode, basée uniquement sur la variation de potentiel ne permet pas une analyse infaillible de son effet. D'autres méthodes qui déterminent ou qui estiment la vitesse de corrosion sont nécessaires pour l'étude de la corrosion [1].

### B. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaire anodique et cathodique de l'électrode de travail.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la densité de courant ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Taffel ainsi que la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II.1).



**Figure II.1.** Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel.

### II.1.2.2-Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potential qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interracial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci. Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [2]:

- les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges),
- les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption).

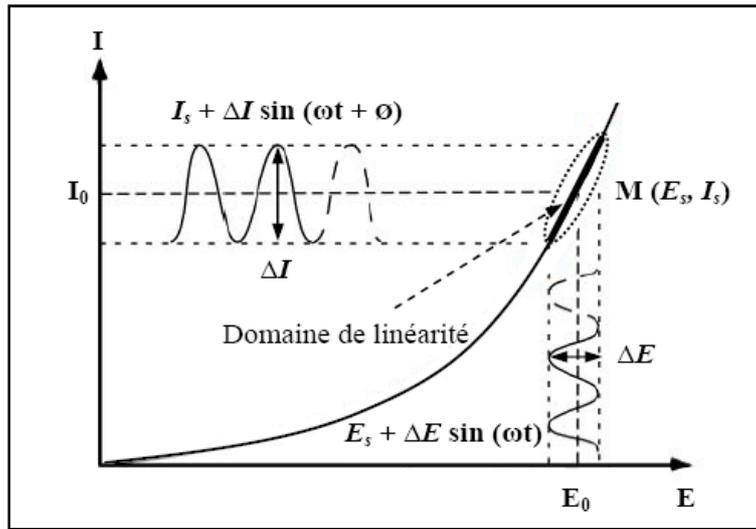
Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel est enregistré (figure II.2). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique de l'allure de la courbe courant-

tension [3]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.1), avec  $\omega$  la pulsation liée à la fréquence de modulation  $f$  par  $\omega = 2\pi f$ .

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

$|\Delta E|$  désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad \phi: \text{phase de la fonction de transfert} \quad (\text{II.2})$$



**Figure II.2.** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire  $M(E_s; I_s)$ .

En calculant la fonction de transfert  $H(\omega)$  du système qui est la transformation de Fourier ( $F$ ), on obtient l'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  qui est un nombre complexe:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.3})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  d'une interface électrochimique est un nombre complexe qui peut être représenté en coordonnées cartésiennes ou polaires:

$$Z(\omega) = R_e(Z) + jIm(Z) \quad (\text{II.4})$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.5})$$

où  $R_e(Z)$  et  $Im(Z)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de  $Z(\omega)$ , toutes les deux sont fonction de  $\omega$ . L'impédance peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist ( $Im(Z)$ - $R_e(Z)$ ) ou dans le plan de Bode:

$$(\log|Z| - \log f \text{ et } \phi - \log f) \quad (f = \omega/2\pi)$$

L'impédance d'interface métal-électrolyte a pour expression générale:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_f(\omega)}{1+j\omega C_{dc}Z_f(\omega)} \quad (\text{II.6})$$

$R_e$ : Résistance de l'électrolyte

$Z_f$ : Impédance faradique provenant du processus électrochimique de transfert d'électrons à travers l'interface.

$C_{dl}$ : Capacité de double couche

Aux très hautes fréquences ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance interfaciale est confondue avec celle de la résistance d'électrolyte ( $Z(\omega) = R_e$ ). Dans ce domaine, seuls les processus les plus rapides sont prépondérants. La boucle capacitive qui en résulte, attribuable au processus de transfert de charge. Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle décalé de  $R_e$  par rapport à l'origine, de diamètre  $R_t$  qui alors égale à  $R_p$  et de pulsation au sommet  $1/R_t C_{dl}$ .

Ce circuit est représentatif d'un cas simple mais d'autres phénomènes physiques tel que la diffusion ou la présence d'une couche d'oxyde pouvant compliquer le schéma électrique équivalent.

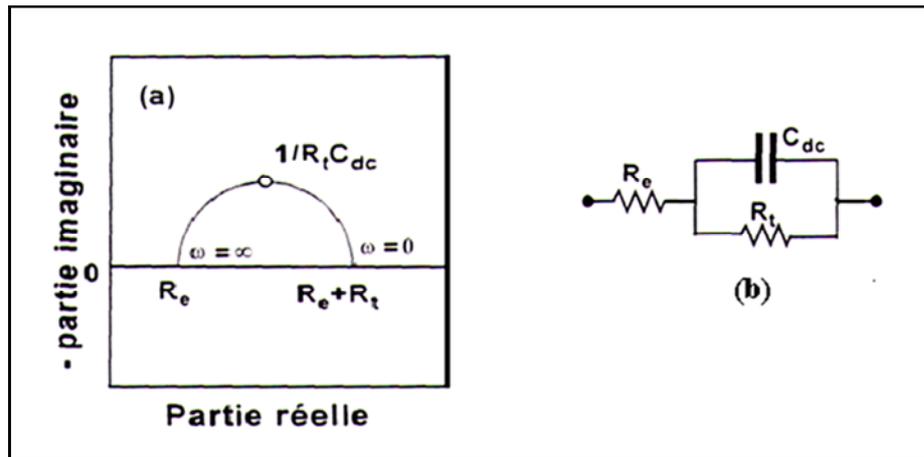


Figure II.3. (a) Impédance  $Z$  de transfert de charge et (b) le schéma électrique équivalent

La capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) est déterminée à partir de la relation suivante:

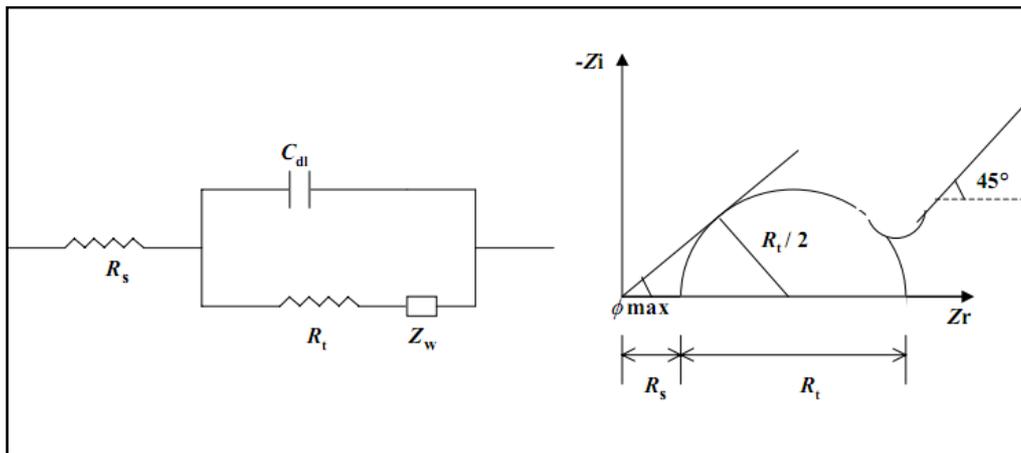
$$C_{dl} = 1/2\pi R_t f_m \quad (\text{II.7})$$

Aux fréquences inférieures, la contribution de  $Z_W$  appelée impédance de «Warburg» qui traduit la contribution du processus diffusionnel, devient non négligeable dans la relation exprimant l'impédance totale  $Z(\omega)$ :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t + Z_W}{1 + j\omega C_{dl}R_t + j\omega C_{dl}Z_W} \quad (\text{II.8})$$

$$Z_W = R_t + \lambda / \sqrt{j\omega} \quad (\text{II.9})$$

Le circuit équivalent correspondant décrit une interface électrochimique simple:  $R_e$  représente la résistance de l'électrolyte,  $R_t$  la résistance de transfert de charge et  $C_{dl}$  la capacité de double couche. Le diagramme de ce système peut être représenté de deux manières différentes [4,5]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (figure II.4).



**Figure II.4.** Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

Un autre phénomène est observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [6]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité  $C_{dl}$  est donnée par l'équation:

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad \text{avec} \quad C_{dl} = \epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{II.10})$$

où  $C_{dl}$  est la capacité,  $\epsilon$  la constante diélectrique relative du film,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,85.10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>),  $A$  surface active et  $d$  l'épaisseur du film.

### **II.1.3-Méthode d'analyse utilisée**

#### **II.1.3.1-Microscopie optique (MO)**

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.

#### **II.1.3.2-Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la topographie ou la morphologie d'une surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons: la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or. Le spectromètre utilisé est de marque FEI Quanta 200.

#### **II.1.3.3-Analyseur en fluorescence X en dispersion d'énergie (EDX)**

Le spectromètre est généralement couplé avec le MEB. Il permet la détermination de la nature et de la concentration semi quantitative des éléments présents. Les Analyses sont possibles sur des échantillons petits ou grands à conditions qu'ils puissent entrer dans l'enceinte du MEB. Ils peuvent être massifs ou minces qui supportent le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique. Le faisceau pénètre environ 1  $\mu$ m de profondeur.

#### **II.1.3.4-Diffraction des Rayons X (DRX)**

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle ( $2\theta$ ) de diffraction

dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre).

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical  $\theta$ - $\theta$ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatèr Slit) et une plateforme Spiner. La tension utilisée est de 45 kV et le courant est de 30 mA. Le but visé dans cette étude, consiste à tracer les spectres DRX du substrat d'acier nu et celui après immersion dans la solution corrosive en absence et en présence de l'inhibiteur.

#### **II.1.3.5-Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier**

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FT-IR, «Fourier Transformed InfraRed spectroscopy») est une technique bien connue et couramment utilisée dans un grand nombre d'applications. Elle permet l'identification de molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibrations (déformations, élongations) spécifiques de liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Cette technique est idéale pour confirmer la présence de certains groupements fonctionnels.

Dans notre étude, nous avons utilisé l'analyse FTIR liquide et solide pour caractériser les extraits bruts de la plante d'Ortie. Nous avons utilisé un spectrophotomètre de type IRAffinity-1 CE de marque Shimadzu. Le spectre infrarouge de chaque échantillon est effectué dans une plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **II.1.3.6-Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible)**

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Les matériaux

absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible [7,8].

La loi d'absorption est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines Ultraviolet et visible dans les mêmes que dans le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante:

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \times L \times C \quad (\text{II.11})$$

A: Densité optique (ou absorbance)

$I_0$ : Faisceau de la lumière monochromatique incident

I: Faisceau de la lumière sortant

L: Epaisseur de la cuve d'analyse

$\epsilon$ : Constante de proportionnalité

C: Concentration de la substance absorbante.

La transmission T est définie comme étant le rapport de deux intensités lumineuses

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.12})$$

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque SpectroScan 50, Split Beam (version 3.3).

## II.2-CONDITIONS EXPERIMENTALES

### II.2.1-Echantillon

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie: leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques des bateaux [9]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, ...).

La composition du matériau testé dans cette étude est donnée dans le tableau suivant:

**Tableau II.1.** Analyse typique de l'acier utilisé.

Eléments	Fe	Mn	Al	Si	C
Teneur (%)	98	0,94	< 1	0,31	0,2

### II.2.2-Milieu électrolytique

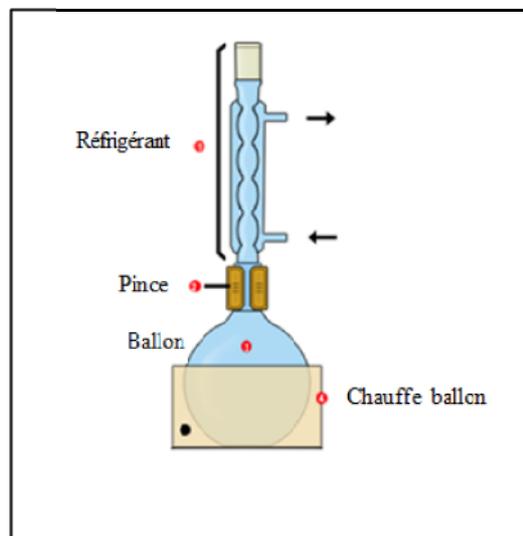
Les deux milieux agressifs testés sont constitués d'une solution de chlorure d'hydrogène (HCl 0,5M) et d'une solution à 3% en poids de chlorure de sodium (NaCl) préparées dans de l'eau distillée ont été utilisées comme milieux corrosifs au cours de cette étude.

Les milieux neutres utilisés pour l'étude de la corrosion du fer ou de l'acier sont principalement l'eau de mer, l'eau de mer artificielle ou encore la solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% qui ont toute une chlorinité et une force ionique proches.

L'inhibiteur vert étudié est extrait par trois différentes méthodes qui sont:

#### — à reflux dans l'eau:

Il est obtenu en mélangeant 10g de la poudre sèche d'Ortie avec 100ml d'eau distillée puis chauffé pendant une heure (figure II.5). Par la suite, le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations.



**Figure II.5.** Schéma du montage de chauffage à reflux.

#### — macération par le méthanol:

A 10 g de la poudre, nous avons ajouté 100 ml de méthanol et nous l'avons laissé macéré pendant 72 heures.

—**macération par le mélange méthanol-eau (50:50 ml):**

Le procédé est le même que pour la macération avec le méthanol. Le solvant utilisé est un mélange de 50ml d'eau et 50ml de méthanol.

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10ml de filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé [10]. Avant chaque expérience un volume de la solution de HCl 4M ou NaCl 6% est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillée afin d'obtenir une solution de HCl 0,5M ou NaCl 3% et une concentration donnée de l'extrait. Dans le cadre de notre étude l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre 0,02 g/l et 9,1 g/l, en vue de déterminer la concentration optimale.

### **II.2.3-Cellule électrochimique**

Les tests de corrosion et d'inhibition ont été réalisés dans une cellule en verre à un seul compartiment. Elle comporte une double paroi dans laquelle est maintenue une circulation d'eau permettant une régulation thermostatique où sont introduites les trois électrodes : l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire.

### **II.2.4-Electrodes**

Les caractéristiques des trois électrodes utilisées sont les suivantes:

#### **II.2.4.1-Electrode de référence (ER)**

C'est une électrode dont le potentiel est stable et reproductible quelque soit le milieu dans lequel elle est plongée.

L'électrode de référence utilisée est au calomel saturé «ECS», schématisée par la chaîne électrochimique:  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  saturé. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence), son potentiel est de 0.2445 V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à 25°C.

L'utilisation de cette électrode ne permet pas pour les essais de SIE de travailler à haute fréquence, en raison d'artéfacts de mesure liés à sa faible impédance dans ce domaine. Afin de remédier à ce problème, un fil de platine associé à un condensateur est connecté en parallèle de l'électrode. Ce dernier permet de court-circuiter l'électrode à haute fréquence

d'excitation, et son potentiel est stable durant les quelques secondes nécessaires aux mesures à hautes fréquences. La valeur de la capacité,  $0,33 \mu\text{F}$  dans cette étude.

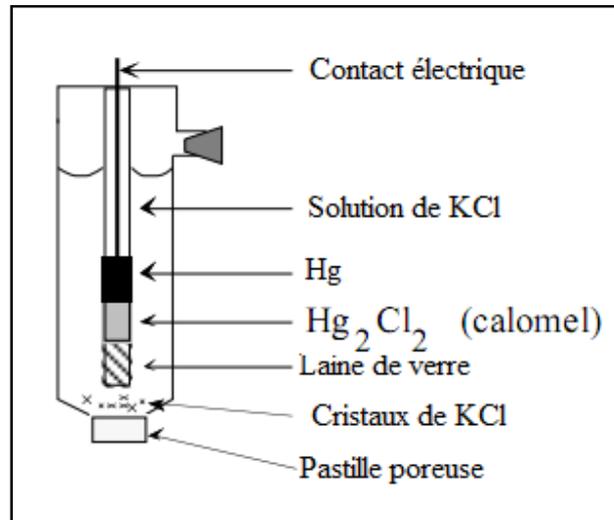


Figure II.6. Schéma de principe d'une électrode au calomel.

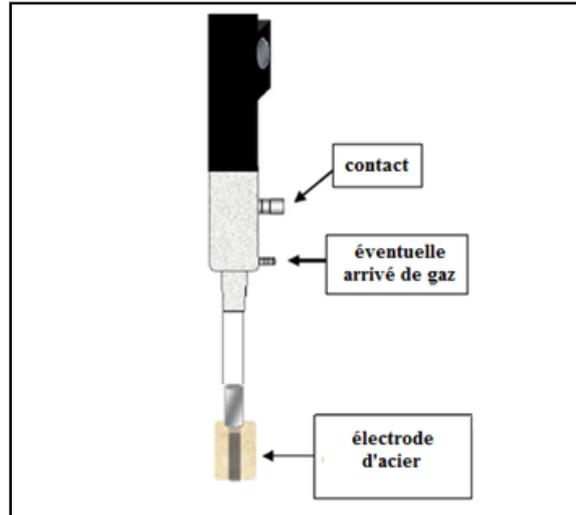
#### II.2.4.2-Contre électrode (CE)

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine rectangulaire, son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule d'électrolyte (montage électrochimique à trois électrodes). Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes du champ électrique très concentré au voisinage d'électrode de travail.

#### II.2.4.3-Electrode de travail (électrode à disque tournant)

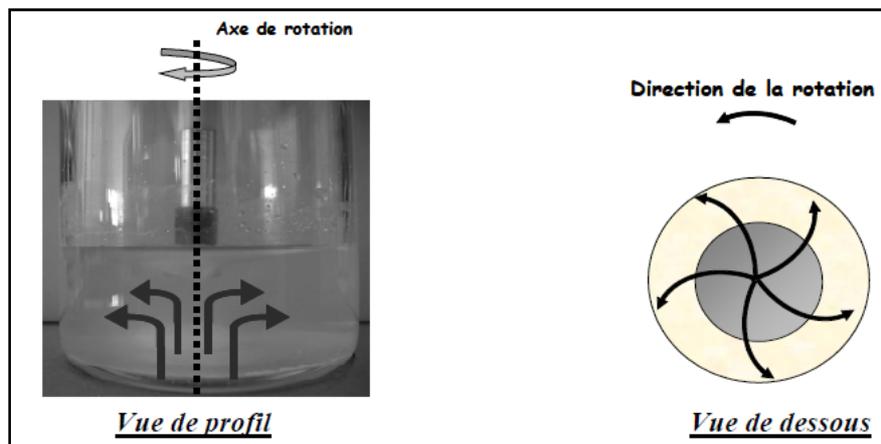
L'électrode d'acier à disque tournant est la section droite d'un cylindre d'acier de 1cm de diamètre, la surface latérale du cylindre est enrobée d'araldite et insérée dans un tube en Téflon, de telle façon qu'uniquement la section circulaire de surface  $0,785 \text{ cm}^2$  est exposée à la solution électrolytique.

L'électrode à disque tournant est montée sur un dispositif TACUSSEL (figure II.7).



**Figure II.7.** Schéma de l'électrode à disque tournant (EDT).

La rotation de l'électrode peut être imposée de 0 à 5000 tours par minute ( $\text{tr.mn}^{-1}$ ) grâce à un boîtier de contrôle CTV 101T de type RADIOMETER COPENHAGEN. La rotation induit une aspiration du fluide vers le disque et le projette en direction du bord par des forces tangentielles, créant ainsi un mouvement en spirale (figure II.8). L'électrode à disque tournant permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.



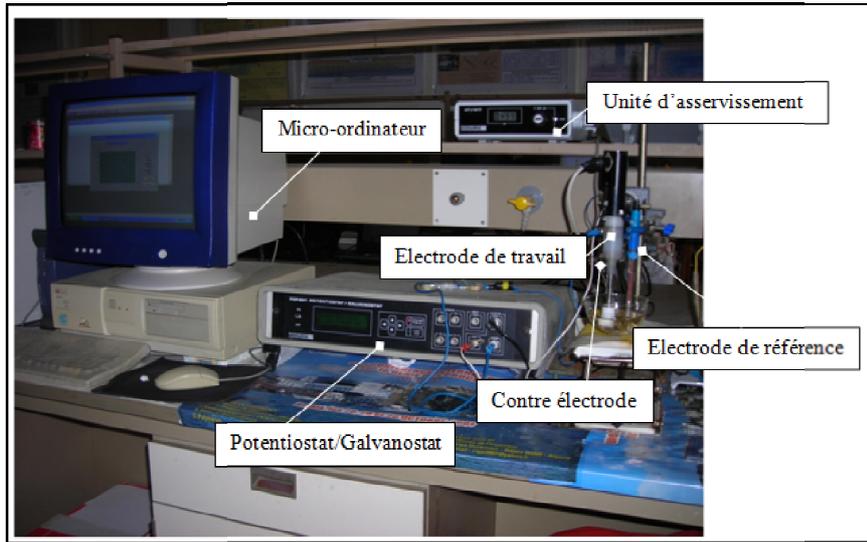
**Figure II.8.** Ecoulement caractéristique de l'électrolyte au voisinage d'une EDT.

### II.3-DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés:

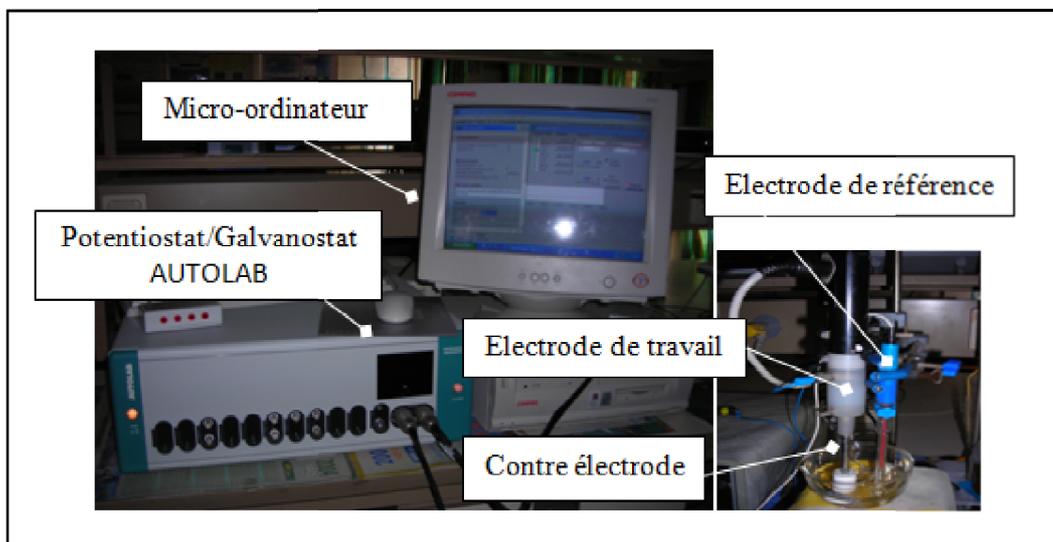
- Le premier est constitué d'un système d'asservissement potentiostat/galvanostat de type TACUSSEL PGP 201 gouverné par un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster. Les mesures des tests de corrosion et d'inhibition dans les différentes conditions, ont été réalisées

sur ce système qui permet d'effectuer les différentes expériences en maintien galvanostatique, potentiostatique ou en cyclage de potentiel (figure II.9).



*Figure II.9. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.*

- Le second est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance (figure II.10).



*Figure II.10. Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.*

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] 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 Paris VI (2005).
- [2] J. B. Jorcin «Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la d'élimination des peintures et de la corrosion des alliages: Al-Cu» Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [3] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti «Electrochemical Corrosion Testing» ASTM STP 727 (1981).
- [4] D. Landolt «Corrosion et chimie de surfaces des métaux» Presses polytechniques et Universitaires Romandes, vol. 12, Lausanne (1997).
- [5] C. Gabrielli «Identification of electrochemical processes by frequency response analysis» Solarton Schulmberger Technical report 004/83 (1984).
- [6] S. Amokrane, J. P. Badiali, Modern aspects of electrochemistry, Chapitre «Analysis of the capacitance of the metal-solution interface» Numéro 22. Plenum press. (1992).
- [7] E. Fritsch, G.R. Rossman «An update on color in gems. Part I: Introduction and colors caused by dispersed metal ions». Gems and Gemology, vol. 23 n°3 (1987) p. 126.
- [8] E. Fritsch, G.R. Rossman «An update on color in gems. Part II: colors involving multiple atoms and color centers». Gems and Gemology, vol. 24 n°1 (1988) p. 3-15.
- [9] UNCTAD (United Nations Conference on Trade and Development) Disponible sur : <http://www.unctad.org/>, citée dans: P. Bommersbach «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques» thèse de Doctorat à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [10] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy «The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by Lupine extract» Corros. Sci. **51** (2009) 1038.

# CHAPITRE III

## COMPORTEMENT EN CORROSION ET EN PROTECTION DE L'ACIER EN MILIEU HCl À 0,5M SANS ET AVEC INHIBITEUR

---

*L'inhibiteur vert est extrait de la plante d'Ortie, du nom scientifique «Urtica Dioica», par trois méthodes d'extraction: par la méthode à reflux dans l'eau, par macération dans le méthanol et par macération dans le mélange eau-méthanol à une proportion de 50-50. Les extraits obtenus par les trois méthodes sont de couleur marron-vert.*

*Nous avons d'abord choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement. Ensuite, le méthanol a été choisi, qui, d'après la littérature, entraîne la majorité des corps présents dans la plante et il est parmi les solvants les plus utilisés [1]. Enfin, à titre comparatif, un mélange 50-50 (ml) de ces deux solvants a été testé.*

*Pour ce faire, nous avons conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, ainsi que des techniques d'analyse de surface.*

---

### III.1- CORROSION ET PROTECTION DE L'ACIER EN MILIEU HCL 0,5M EN PRÉSENCE DE L'EXTRAIT (INHIBITEUR) OBTENU PAR LA MÉTHODE À REFLUX (NOTÉ E1)

#### III.1.1- Étude gravimétrique

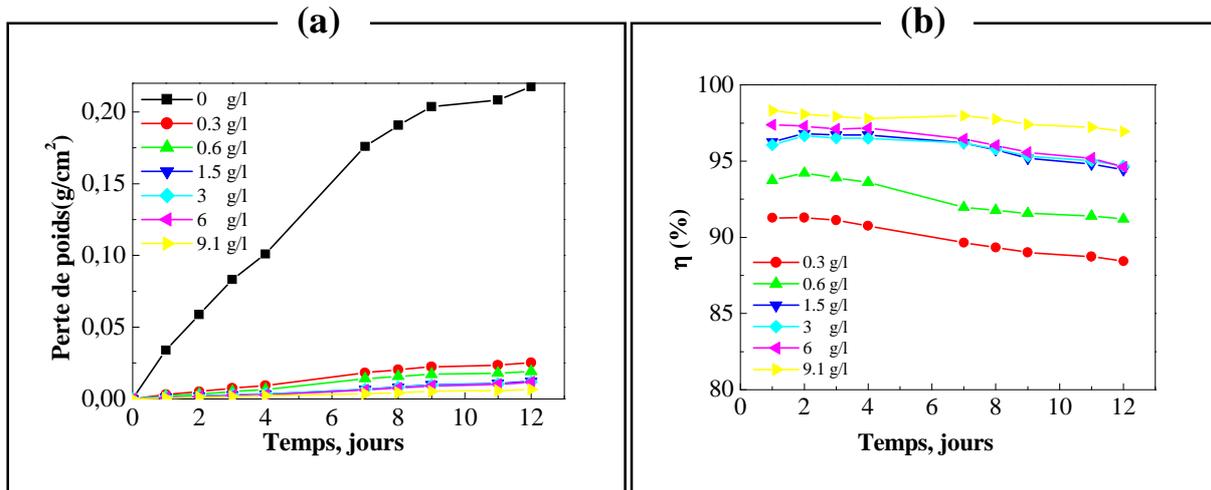
Les mesures de perte de poids sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés, sont (2cm × 0,9cm × 0,037cm). Ces échantillons sont immergés dans HCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur E1. Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée après chaque 24h d'immersion pendant 12 jours, à la température ambiante (20-25°C).

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation III.1 ci-dessous est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$$\eta(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \cdot 100 \quad (III.1)$$

où  $W$  et  $W_{inh}$  sont les valeurs de la perte de poids de l'acier après immersion sans et avec inhibiteur, respectivement.

L'analyse des résultats présentés sur la figure III.1 (a) montre clairement que E1 possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5 M. Des teneurs en inhibiteurs allant de 0,3 g/l à 9,1 g/l sont testés. Nous remarquons que l'efficacité de la protection est déjà observée pour la concentration la plus faible (figure III.1 (b)) et elle croît avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 98% en présence d'une concentration variant de 1,5 à 9,1 g/l de E1.



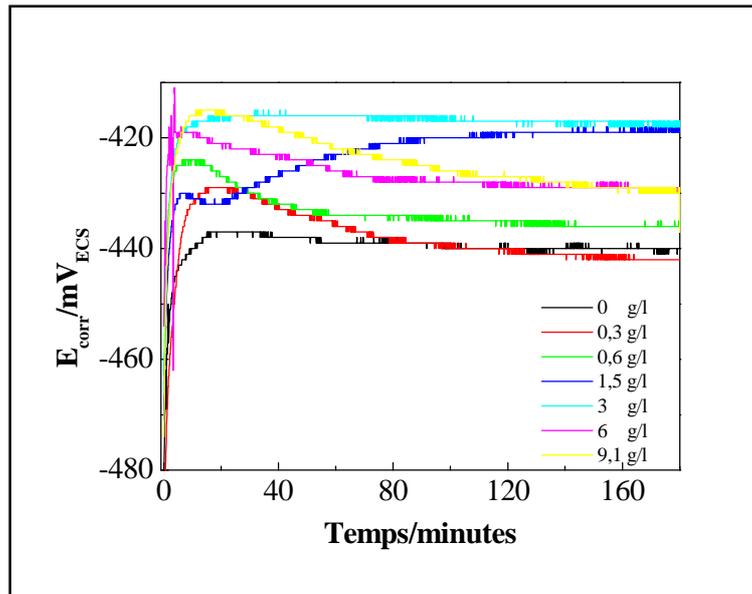
**Figure III.1.** (a) Variation de la perte de poids ( $W$ ) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert E1.

### III.1.2- Étude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la perte de poids, ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques permet d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

#### III.1.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

Avant d'étudier de manière approfondie le comportement à la corrosion de l'acier, il est intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps dans des solutions de HCl contenant diverses quantités d'inhibiteur. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution. Les courbes obtenues pour une durée d'immersion de 3 heures et pour les différentes concentrations en inhibiteur sont reportées sur la figure III.2. A titre de comparaison, la courbe obtenue dans le milieu d'étude sans inhibiteur est également présentée.



**Figure III.2.** Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur.  $\omega = 500 \text{ tr. mn}^{-1}$

Globalement, toutes les courbes chronopotentiométriques enregistrées évoluent vers des valeurs positives en potentiel, pour venir ensuite se stabiliser sur un palier après 1h d'immersion.

Le potentiel de l'essai réalisé sans inhibiteur, qui caractérise la formation de produits de corrosion sur la surface de l'électrode de travail se stabilise à une valeur proche de  $-439 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  après un temps d'immersion de 3heures. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur vert, nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante, ce qui dénote d'une protection de la corrosion de l'acier par cet inhibiteur [2,3]. D'après l'évolution anodique du potentiel avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, traduisant par une augmentation de la surtension anodique, nous pouvons conclure, d'après ce résultat, que notre inhibiteur est plutôt d'une action de tendance anodique. Nous enregistrons des paliers de potentiels plus positifs (presque confondus) quand les concentrations en inhibiteurs sont de l'ordre de 1,5 et 3 g/l, ce qui traduit dans ce cas la formation d'une couche protectrice en inhibiteur.

Les mesures de potentiel de corrosion semblent indiquer que l'effet inhibiteur s'accroît avec la concentration de l'extrait E1. Nous notons néanmoins, que pour les concentrations supérieures à 3 g/l en inhibiteur, le potentiel du palier décroît de nouveau. Nous pensons que la concentration de 1,5 g/l en inhibiteur est la concentration seuil de protection. Ces résultats seront vérifiés par les mesures voltampérométriques et par la spectroscopie d'impédance électrochimique (§ III.1.2.2 et III.1.2.3).

### III.1.2.2- Courbes de polarisation (voltampérométrie)

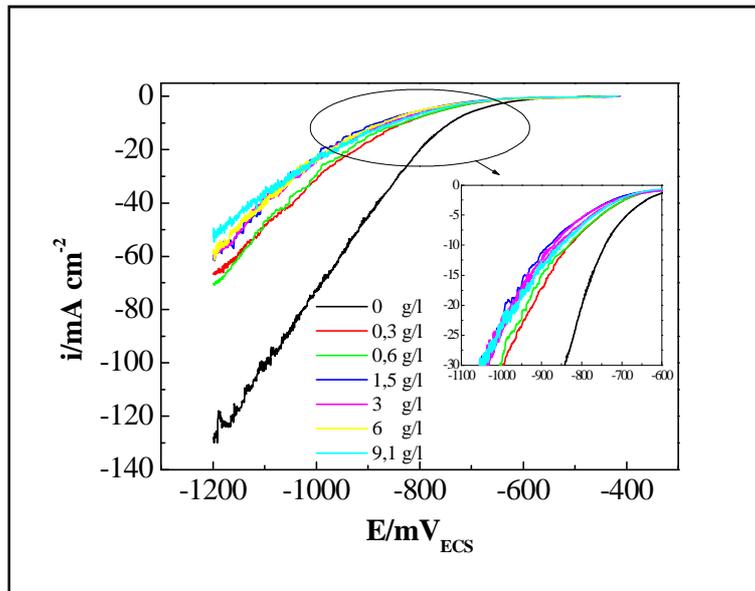
Le comportement électrochimique de notre électrode dans ce milieu traduit par les courbes  $i-E$ , sont tracées avec une vitesse de balayage de 1mV/s en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les tracés cathodiques ou de plus en plus positifs concernant les tracés anodiques.

Ces tests ont été effectués sur une électrode d'acier dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,5M, en absence et en présence d'inhibiteur E1.

#### —Domaine cathodique

Les courbes de polarisation cathodique, dans le milieu d'étude sans et avec inhibiteur sont illustrées sur la figure III.3 (a).

En présence de l'inhibiteur, nous avons enregistré une diminution relativement importante des densités de courant de réduction du proton par rapport à la solution sans inhibiteur. Pour les différentes concentrations en inhibiteur utilisées, la concentration seuil de 1,5 g/l trouvée précédemment semble agir de manière efficace comparativement aux autres concentrations. Cette diminution traduit l'action cathodique de l'inhibiteur. Cette action inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques.



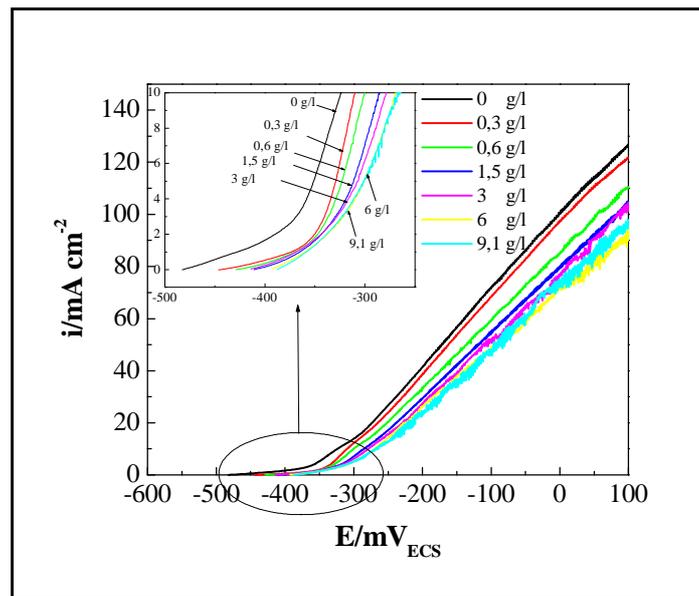
**Figure III.3 (a)** Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur.  $v_b=1\text{mV/s}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

### —Domaine anodique

Nous présentons sur la figure III.3 (b) les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. A titre comparatif, la courbe sans inhibiteur est également présentée. L'examen comparé de ces courbes conduit aux observations suivantes:

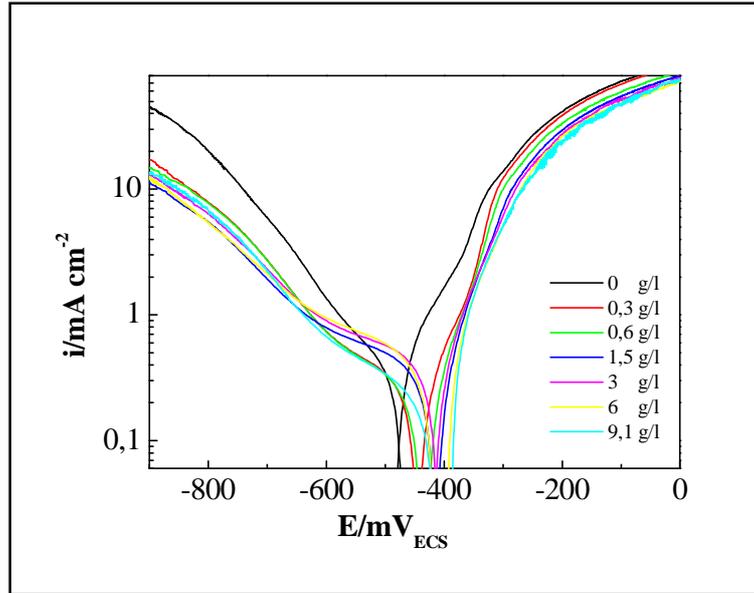
- L'adjonction de l'inhibiteur au milieu corrosif déplace le potentiel vers des valeurs plus anodiques, signe de la difficulté de l'oxydation du métal, ce qui dénote de l'adsorption de l'inhibiteur.
- L'influence de l'inhibiteur sur la courbe courant-tension se traduit par la diminution de la densité de courant anodique avec l'augmentation progressive de la concentration de cet inhibiteur, la concentration seuil de l'inhibiteur est estimée dans ce cas aussi à 1,5 g/l.

Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur, par conséquent, l'action de cet inhibiteur est de type mixte, avec une prédominance anodique [2,3], comme il a été expliqué précédemment.



**Figure III.3 (b)** Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur.  $v_b=1\text{mV/s}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

Afin d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans ce milieu, en absence et en présence de l'inhibiteur E1, nous présentons par les courbes de Tafel les résultats cinétiques obtenus ci-dessous (figure III.4).



**Figure III.4.** Courbes de Tafel relatives à l'acier dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur E1.  $v_b=1\text{mV/s}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $b_c$  et  $b_a$ ) et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl sont reportées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
0	1,25	-483,8	168,9	246,8	34,7	-
0,3	0,32	-443,9	89,0	281,3	89,4	75,5
0,6	0,30	-434,7	96,1	275,9	101,4	75,7
1,5	0,24	-416,7	79,8	284,9	112,5	80,8
3	0,29	-414,8	87,2	290,3	100,1	76,8
6	0,40	-406,1	84,2	335,0	72,6	67,9
9,1	0,55	-400,8	102,3	369,7	62,7	55,7

Nous remarquons que le potentiel de corrosion se déplace anodiquement (valeur plus noble) quand la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente et cet anoblissement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [4]. Ceci confirme les résultats obtenus par les courbes du suivi de la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps (§ III.1.2.1).

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$(\% \eta) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100 \quad (III.2)$$

où  $i_{corr}$  et  $i_{corr}^{inh}$  correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution de HCl 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur. Ces courants ont été déterminés par l'intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) sont calculées par application de la relation de Stern-Geary [5]:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{i_{corr}} \quad (III.3)$$

Ainsi, les résultats obtenus révèlent que:

- la densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur jusqu'à une valeur de 1,5 g/l. Au-delà de cette concentration nous observons de nouveau une légère augmentation de  $i_{corr}$  et une diminution de  $R_p$ . Dans ce cas, nous pensons que la désorption de l'inhibiteur vert adsorbé à la surface de l'électrode a eu lieu lorsque la concentration de celui-ci est supérieure à 3 g/l,
- $\eta$  (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 80,8 % pour 1,5 g/l en inhibiteur E1.

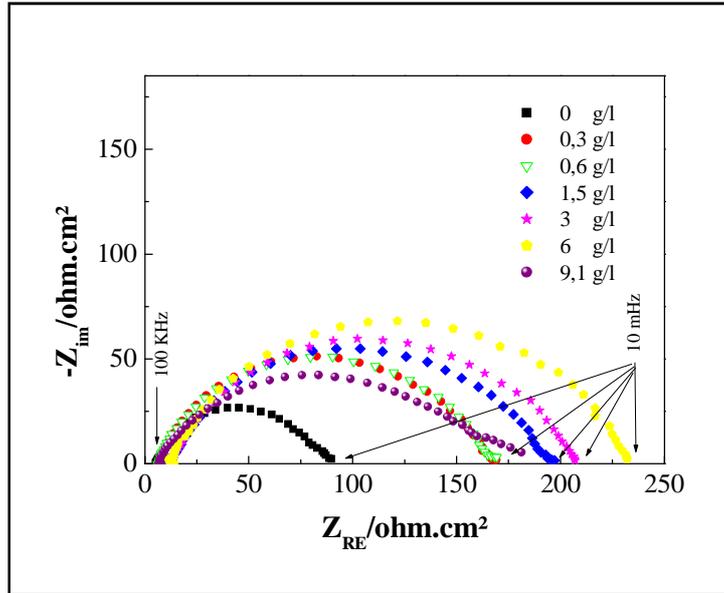
### III.1.2.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel de corrosion

Des mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence de 100 kHz à 10 mHz, pour caractériser le comportement électrochimique de l'acier.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (figure III.5) montrent que les tailles des boucles capacitives, augmentent avec la concentration en inhibiteur. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface inhomogène [6-13]. Les valeurs des résistances de transfert, déterminées à partir des

limites basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant à partir de 1,5 g/l en inhibiteur.

Nous remarquons, par cette technique SIE, que l'inhibition de la corrosion de l'acier est assurée jusqu'à une concentration de 6 g/l en E1. Alors que, pour les méthodes précédentes (perte en masse et voltampérométrie), la concentration seuil d'inhibition est 1,5 g/l.



**Figure III.5.** Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteur E1 dans HCl 0,5M à  $E_{corr}$ .  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

L'extrapolation des boucles capacitives sur l'axe des réels a permis d'estimer la résistance de transfert ( $R_t$ ) et de calculer ensuite la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) en utilisant l'équation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2 \times \pi \times f_{max} \times R_t} \quad (\text{III.4})$$

où  $f_{max}$  est la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier déduite de cette méthode SIE est calculée à partir de  $C_{dl}$  selon la relation:

$$\eta(\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

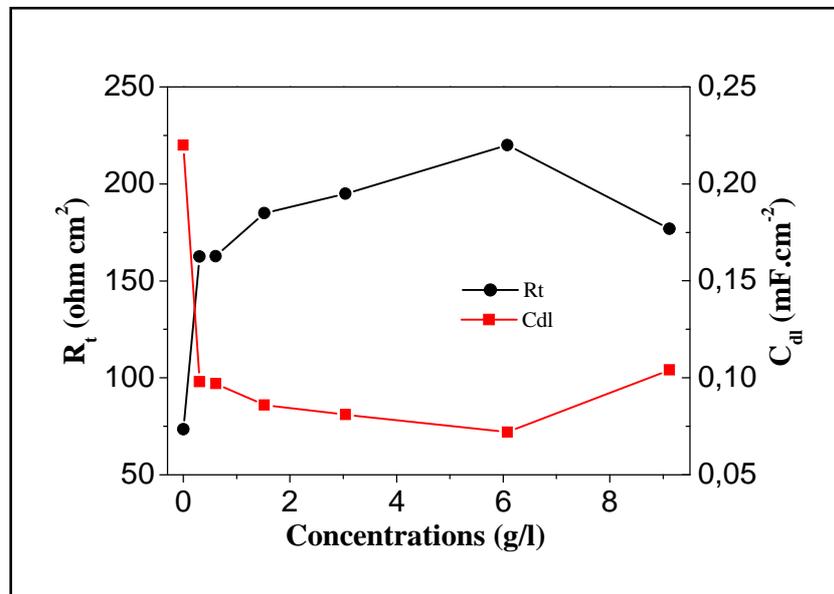
où  $R_t$ ,  $R_t^{inh}$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Ces valeurs sont reportées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Paramètres de la corrosion de l'acier, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur.

Concentration de E1 (g/l)	$R_e$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)
0	5,37	71,88	0,22	-
0,3	5,59	162,49	0,098	55,5
0,6	5,61	162,72	0,097	55,9
1,5	12,18	184,96	0,086	60,9
3	12,18	194,85	0,081	63,2
6	11,38	220,01	0,072	67,3
9,1	7,511	176,80	0,104	52,8

D'après ce tableau, nous remarquons que l'ajout de E1 semble faire varier légèrement la conductivité de l'électrolyte.

Les variations de la résistance de transfert et de la capacité de double couche en fonction de la concentration en inhibiteur sont représentées sur la figure III.6.



**Figure III.6.** Variations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert en fonction de la concentration en inhibiteur (valeurs déduites de la figure III.5).

L'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz, est donnée par la relation [14]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} S \quad (\text{III.6})$$

où  $d$  est la distance entre les armatures du condensateur (double couche),  $S$  est la surface de l'électrode,  $\epsilon_0$  est la permittivité du milieu et  $\epsilon$  est la constante diélectrique.

La diminution de la capacité de double couche peut être interprétée par le phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode. La double couche électrochimique formée par le métal et la solution peut être considérée comme un condensateur électrique et la diminution de sa capacité est due au départ des molécules d'eau et autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par l'inhibiteur qui prend leur place en formant un film protecteur généralement moins conducteur. Ces résultats ont été confirmés par d'autres études notamment la protection de l'acier en milieu HCl par utilisation d'acide succinique comme inhibiteur [15].

Pour la concentration en inhibiteur plus élevée de 9,1 g/l, la capacité de double couche correspondante augmente légèrement. Ce comportement est probablement lié au phénomène de désorption de l'inhibiteur, ce qui conduit à mettre à nue certaines zones de l'électrode. Ce résultat est en accord raisonnable avec les résultats déjà obtenus en chronopotentiométrie et en voltampérométrie.

### III.1.3- Isothermes d'adsorption

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant les courants mesurés et les résistances de transfert lors du relevé des courbes de polarisation et des impédances électrochimiques respectivement, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. En effet, différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin) [16] ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre 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 III.7:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \quad \left(\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}\right) \quad (\text{III.7})$$

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'isotherme de Langmuir car certaines hypothèses de base de ce modèle ne sont parfois pas vérifiées. Nous constatons notamment que l'enthalpie d'adsorption varie souvent avec  $\theta$ . Afin d'en tenir compte, l'isotherme de Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_{ads}$  décroît linéairement en fonction du recouvrement. Cela donne une relation de type III.8:

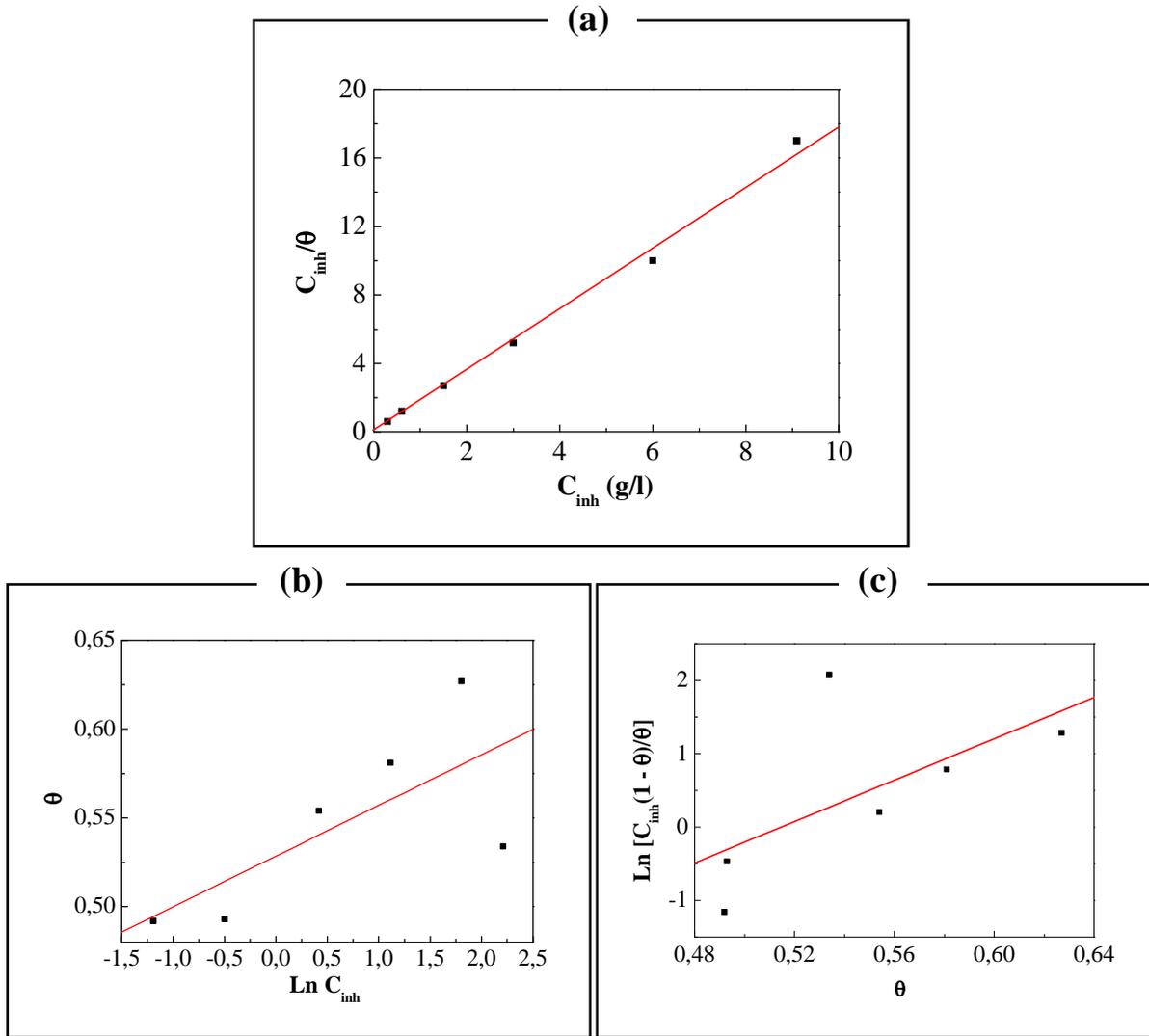
$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{III.8})$$

Frumkin suppose que la chaleur d'adsorption  $Q$  diminue linéairement quand le taux de recouvrement augmente. Son isotherme est donnée par la relation III.9:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{III.9})$$

où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations d'inhibiteur, obtenues à partir des mesures d'impédancéométrie ou de Tafel, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur vert. Ainsi, selon la valeur des facteurs de corrélation  $R^2$  (figures III.7 (a), (b) et (c)).



**Figure III.7.** Isothermes d'adsorption selon le modèle: (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier dans HCl 0,5M en présence de E1.

La courbe  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de la concentration de E1 est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation égale à 0,994 (figure III.7 (a)), ce qui montre que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ainsi, la constante d'équilibre ( $K$ ) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire  $\frac{C_{inh}}{\theta}$ .  $K$  est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  par l'équation [17]:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (III.10)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mole/l) [18]. L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) peut donc être calculée.

Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^0$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique); alors que celles proches de -40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [19]. Dans notre cas, la valeur calculée de  $\Delta G_{ads}^0$  est égale à -22,49 kJ/mol, indiquant que notre inhibiteur est physisorbé sur la surface métallique.

### III.1.4- Analyse de l'état de surface de l'acier

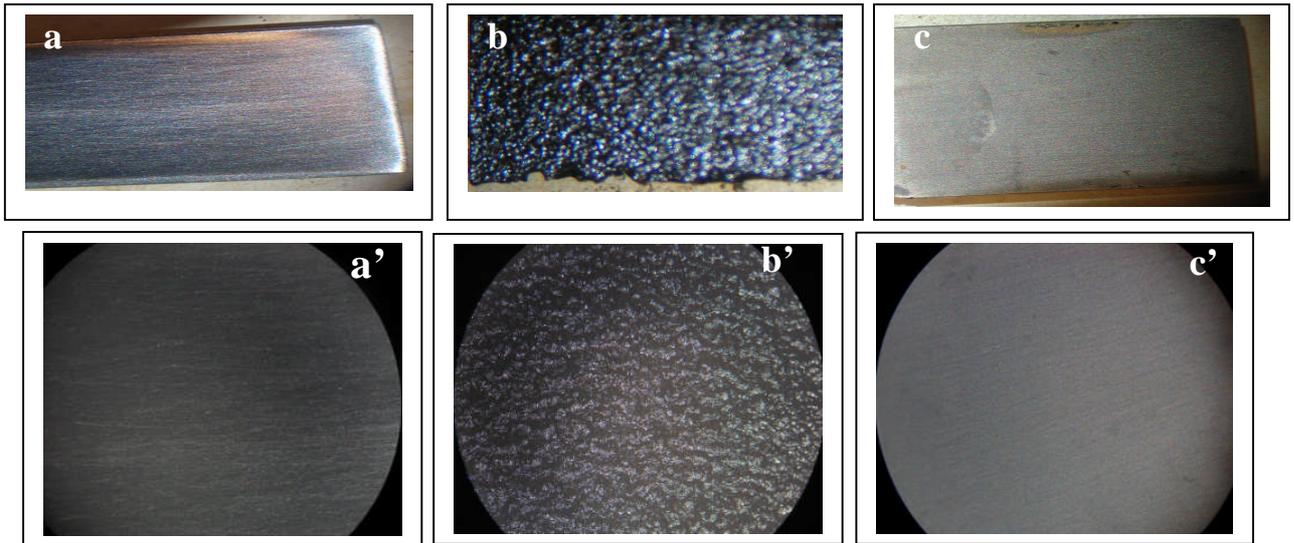
Ayant observé une efficacité notable de la protection de l'acier par l'inhibiteur E1 évaluée par trois méthodes d'études (gravimétrie, Tafel et SIE), nous approfondissons notre étude en visualisant l'état de surface de l'électrode par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB).

#### III.1.4.1- Analyse par Microscopie Optique

Les états de surface de nos électrodes ont été observés par un microscope optique de grossissements 0,8× et 2,5×. Les photos enregistrées, juste après polissage (avant immersion) et après immersion dans la solution corrosive sans et avec E1 sont données en figure III.8.

L'électrode dans la solution corrosive, se détériore complètement après 8 jours d'immersion, et pour cette raison que nous avons présenté l'état de surface de notre électrode à la limite de sa dissolution complète (soit 7 jours).

Nous notons, qu'avec 1,5 g/l en E1, l'électrode est pratiquement intacte après 22 jours d'immersion dans le milieu d'étude. L'état de surface de cette électrode est comparable à celui de l'électrode d'acier avant immersion. Cette observation montre que l'inhibiteur vert possède une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M. Cette inhibition est due à la formation d'un film inhibiteur protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif.



**Figure III.8.** Aspect en microscope optique de la surface d'une électrode d'acier (a et a') avant immersion (témoin), après (b et b') 7 jours d'immersion en milieu HCl 0,5M seul et (c et c') 22 jours d'immersion en milieu HCl 0,5M contenant 1,5 g/l d'inhibiteur vert. Grossissement 0,8× et 2,5× respectivement

Pour approfondir d'avantage la caractérisation de l'état de surface de ces électrodes, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage (MEB).

#### III.1.4.2- Observation de la surface par Microscopie Electronique à Balayage et analyse EDX

Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier avant immersion (figure III.9a), et après 24 h et 7 jours d'immersion à la température ambiante dans HCl 0,5M seul (figure III.9b) et figure III.11a) et avec addition de 1,5 g/l de E1 (figure III.9c et figure III.11b). Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque (figure III.9 (a)) et ceux traités (figure III.9c et figure III.11b). L'examen des clichés (MEB) nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence de l'inhibiteur vert. L'analyse élémentaire est obtenue par le couplage avec un système d'analyse dispersive en énergie (EDX).

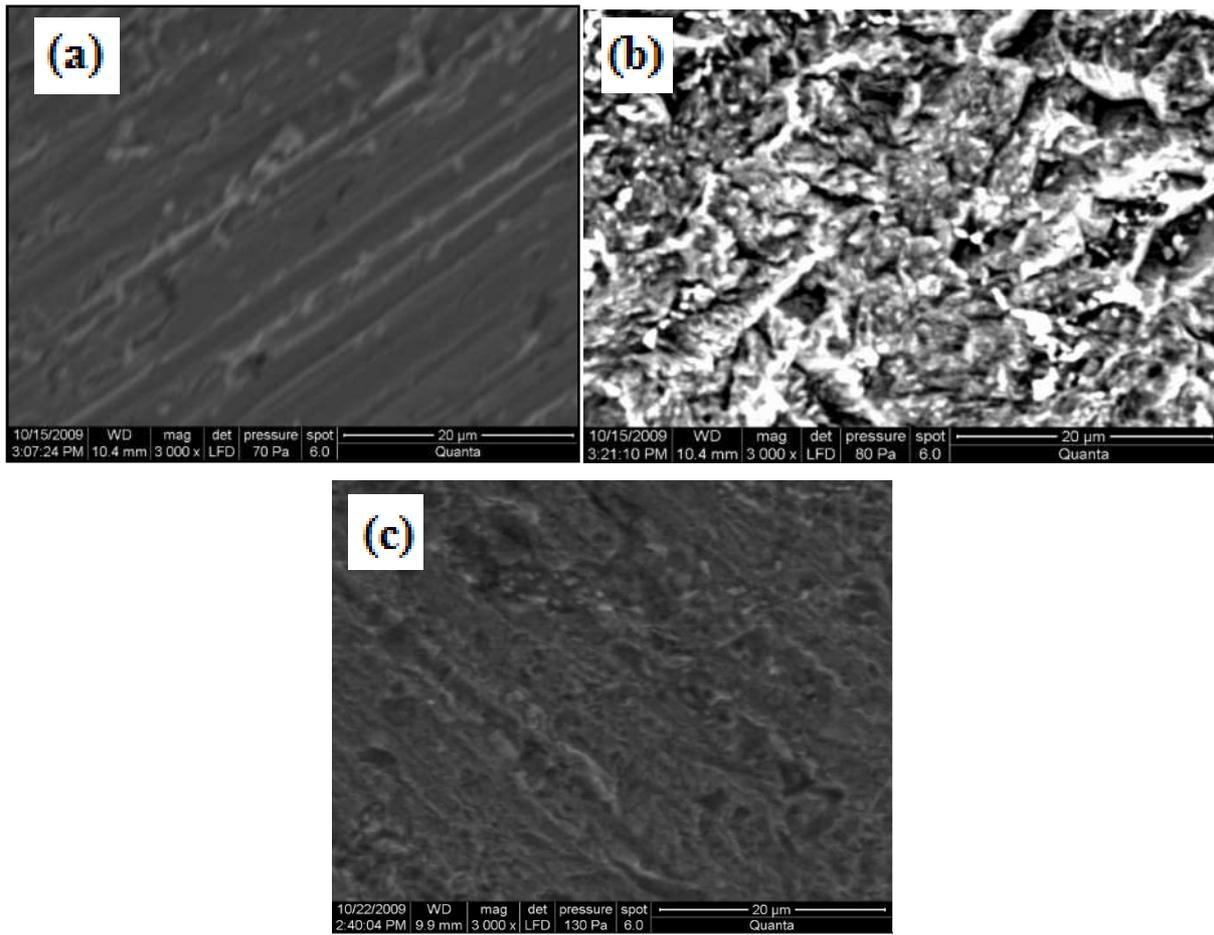
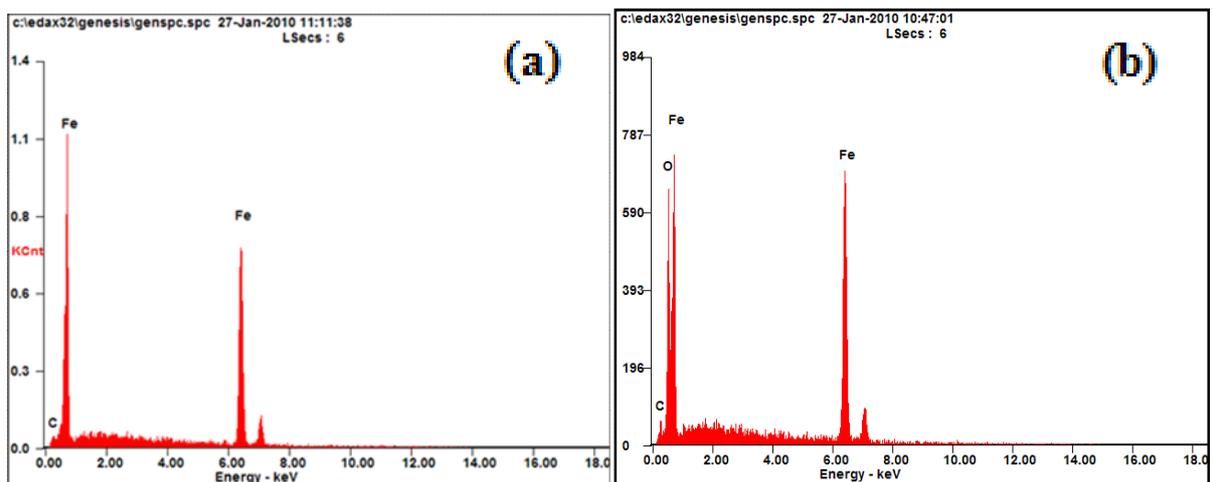
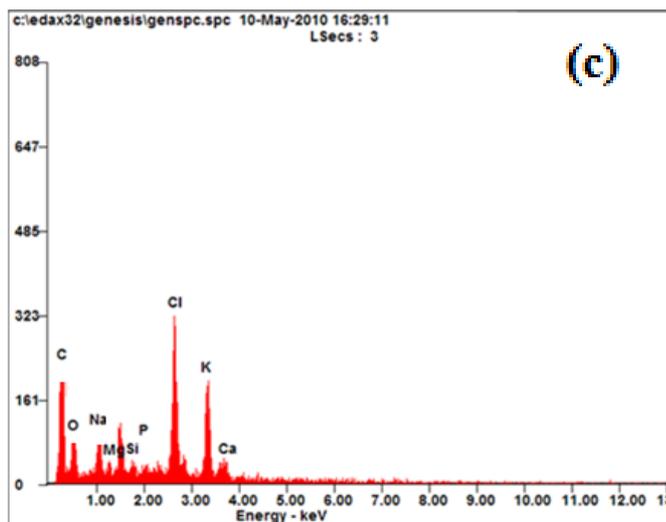


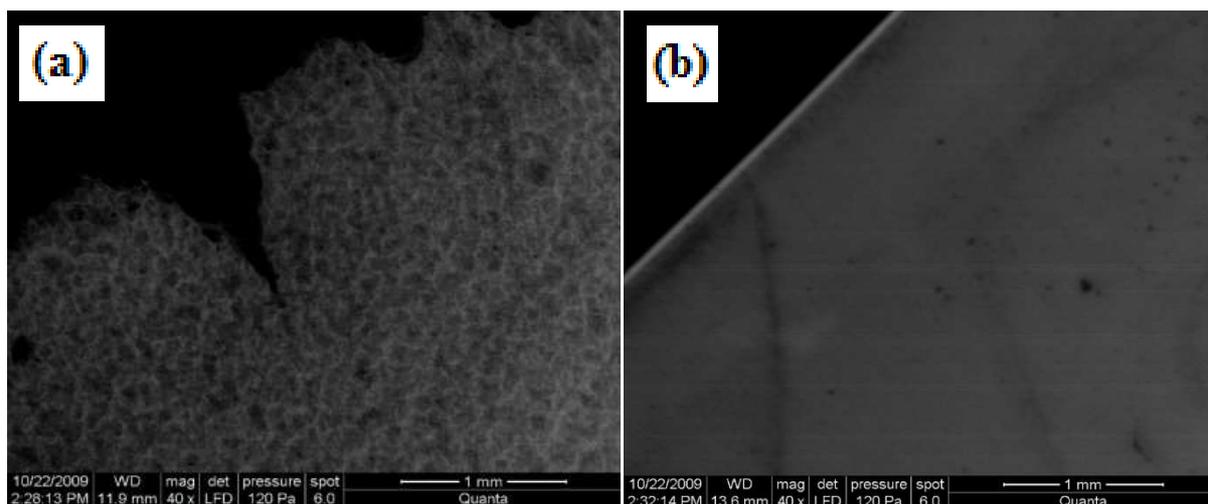
Figure III.9. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier: (a) avant immersion, (b) et (c) après 24 h d'immersion dans HCl 0,5M et HCl 0,5M+1,5 g/l de EI respectivement.





**Figure III.10.** Spectre EDX relevé à la surface de l'électrode d'acier: (a) avant immersion, (b) et (c) après 24 h d'immersion dans HCl 0,5M et HCl 0,5M+1,5 g/l de E1 respectivement.

En effet, nous remarquons sur les images de la surface de l'acier après 24 h et 7 jours d'immersion dans HCl 0,5M seul (figure III.9b et figure III.11a) que ces dernières sont attaquées, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion uniforme en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de E1, nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier immergé après 24 h et 7 jours que la surface est recouverte d'un film d'inhibiteur traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif [20].



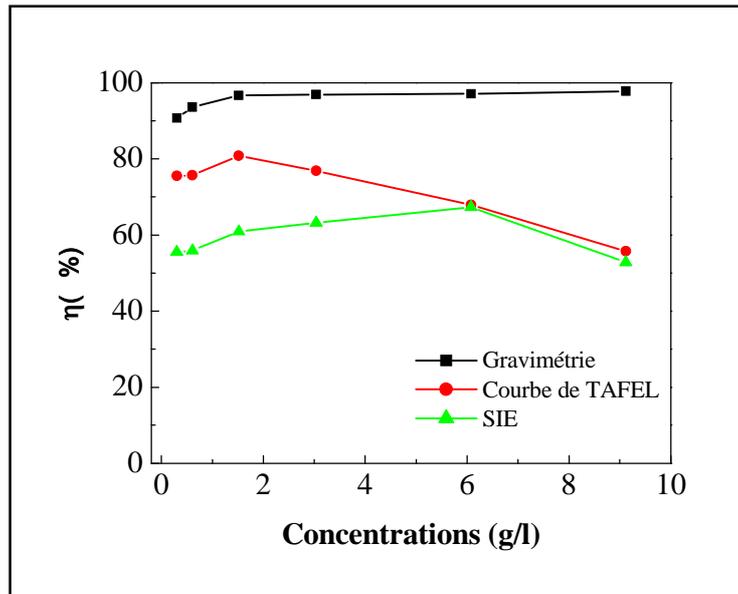
**Figure III.11.** Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 7 jours d'immersion dans: (a) HCl 0,5M et (b) HCl 0,5M+1,5 g/l de E1.

L'analyse EDX effectuée à la surface de l'échantillon témoin montre la présence des pics attribués aux éléments Fe et C spécifique à l'acier. L'échantillon d'acier exposé dans la

solution corrosive en absence de l'inhibiteur (figure III.10b) présente les mêmes pics que le témoin avec apparition d'un autre pic appartenant à l'oxygène. La présence de ce dernier confirme la présence d'oxyde (ou d'hydroxyde de Fe) à la surface de l'acier (produits de corrosion). Pour ce qui est de l'échantillon d'acier exposé dans la solution corrosive en présence de E1, le spectre EDX enregistré fait état de la présence des éléments C, O, Na, Mg, Si, P, Cl, K et Ca caractéristiques de l'inhibiteur. Nous remarquons que dans le cas de l'utilisation de l'inhibiteur, le pic relatif au fer disparaît, ce qui traduit le recouvrement complet de manière compacte toute la surface de l'échantillon. Ce résultat confirme le phénomène d'adsorption observé par les méthodes électrochimiques présentées précédemment. Le pic de l'élément O qui apparaît dans ce cas n'est pas attribué à un oxyde de fer mais plutôt à la composition de l'inhibiteur comme il sera présenté plus loin (annexe B).

### — Conclusion

Concernant cette première partie où l'inhibiteur utilisé est l'extrait de la plante 'Ortie' par la méthode à reflux, et par utilisation de trois méthodes d'étude (perte de poids, voltampérométrie et impédance électrochimique), nous pensons que l'inhibiteur joue un rôle important dans la protection de l'acier contre la corrosion, en milieu acide. Les résultats microscopiques par MEB et l'analyse EDX montrent effectivement qu'après un long séjour d'immersion de notre électrode dans ce milieu agressif en présence de 1,5 g/l de E1 (concentration seuil) (24h et 7 jours), l'état de surface de l'électrode reste presque inattaquée. Malgré ce résultat satisfaisant en évaluant l'efficacité de protection de l'inhibiteur E1 par les trois méthodes d'études, les résultats sont légèrement différents. La méthode de perte de poids reste celle qui se rapproche le plus de la réalité comparativement aux observations MEB (figure III.12).

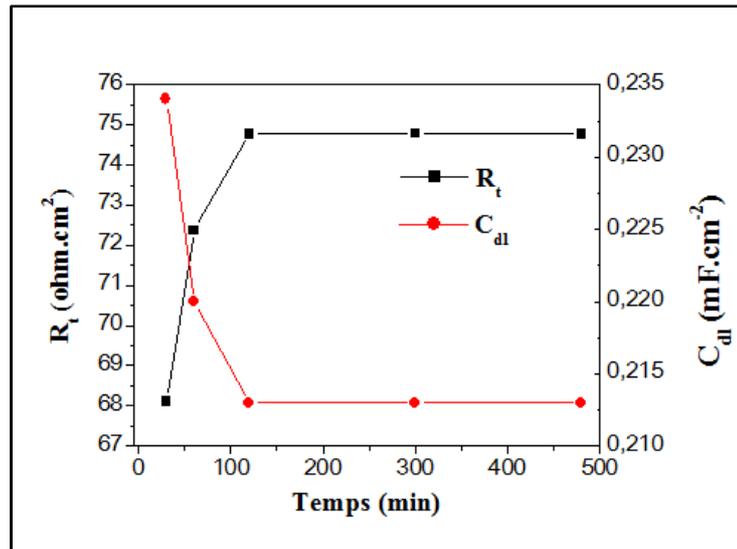


**Figure III.12.** Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration dans HCl 0,5M.

### III.1.5- Effet du temps d'immersion

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée dans cette partie aussi pour déterminer les valeurs des résistances de transfert ( $R_t$ ) et de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) qui en découlent et cela pour différents temps d'immersion (figure III.13). Le choix de la concentration 1,5 g/l de E1 est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale. Les résultats obtenus ont montré que le temps d'immersion a une grande influence sur la taille et la forme des spectres d'impédance, et donc sur l'efficacité inhibitrice. La taille des boucles augmente avec l'augmentation du temps d'immersion (donc  $R_t$ ), atteignant un maximum à 120 mn et reste relativement constante par la suite. Au même moment, la valeur de la capacité de double couche diminue drastiquement. Cela signifie qu'une couche superficielle inhibitrice a été formée par un phénomène d'adsorption et le recouvrement est presque total après une durée de 120 mn. Ces résultats démontrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.

La diminution de la valeur de ( $C_{dl}$ ) est due à la modification de l'interface métal/solution causée par l'adsorption de l'inhibiteur en surface, ce qui modifie la charge de celle-ci. Ainsi, l'épaisseur de la couche protectrice formée augmente avec l'augmentation du temps d'immersion [14].



**Figure III.13.** Variation de  $R_t$  et de  $C_{dl}$  en fonction du temps d'immersion dans la solution HCl 0,5M + 1,5 g/l en inhibiteur à  $E_{corr}$ .  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

### III.1.6- Effet de la température

Des mesures potentiodynamiques et d'impédances électrochimiques ont été effectuées pour évaluer l'effet de ce paramètre sur le comportement en corrosion de notre échantillon en absence et en présence de l'inhibiteur.

#### III.1.6.1- Courbes de polarisation

Avant de présenter nos résultats sur l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de notre extrait vis-à-vis de la corrosion de l'acier, nous avons jugé utile de mentionner ci-après un rappel de la bibliographie concernant l'effet de ce paramètre et les différents mécanismes d'action proposés.

La température est en effet un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. Son influence sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs articles [21-31].

Oguzie a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs extraits de plantes utilisés pour la protection de l'acier (dans l'intervalle 30-60°C) dans les milieux HCl 2M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M [32]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température et que l'adsorption est de type physique. El-Etre a abouti à la même constatation lors de son essai sur l'action inhibitrice de l'extrait aqueux des

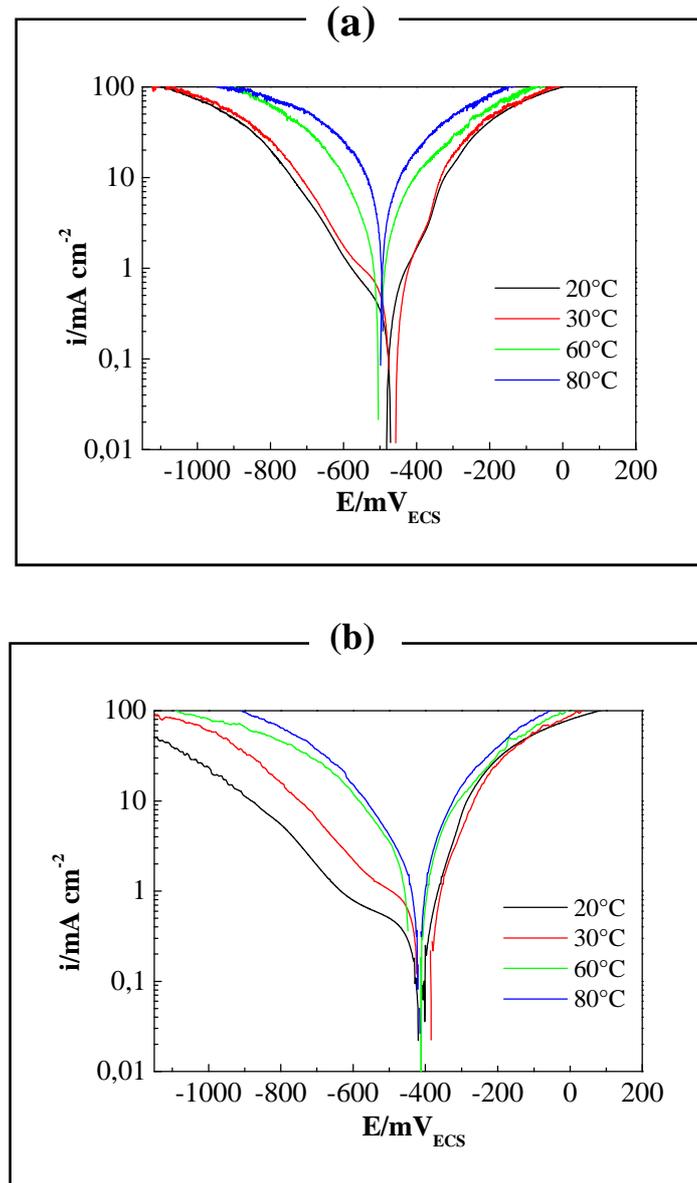
racines de zallouh (*harmonis ferulis*) sur la corrosion de l'acier en milieu acide dans l'intervalle de température 25-70°C [33].

Deux principaux types d'interaction décrivent souvent l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface des métaux à savoir: l'adsorption chimique et l'adsorption physique. Il a été suggéré [34,35] que les molécules physisorbées se joignent à la partie cathodique et retardent l'essentiel de dissolution du métal en étouffant la réaction cathodique alors que celles chimisorbées protègent les zones anodique et réduisent la réactivité intrinsèque du métal dans les sites où ils sont attachés.

En 1965, Radovico [21] propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_a^i$ ) ou en leur absence ( $E_a$ ). Il distingue:

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$  s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de natures électrostatiques. Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i < E_a$ : 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 des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et coll. 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 [36, 37].
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i = E_a$ : cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 20-80°C à l'aide des mesures électrochimiques en traçant les courbes de polarisation. Ces dernières sont présentées en figures III.14 (a) et (b) respectivement en absence et en présence de 1,5 g/l de E1 dans le milieu HCl 0,5M.



**Figure III.14.** Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5M (a) seul et (b) contenant 1,5 g/l de E1.  $v_b=1\text{mV/s}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), du potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ), de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et de l'efficacité inhibitrice ( $\eta\%$ ) en fonction de la température sont données dans le tableau III.3.

D'une manière générale, les valeurs de  $i_{corr}$  augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur vert dans la solution (tableau III.3), mais cette variation est peu marquée quand l'inhibiteur est présent. Ainsi l'efficacité inhibitrice diminue légèrement avec l'augmentation de la température (diminution de l'efficacité de 10 % pour une variation de température de 60°C). Cet inhibiteur peut être jugé efficace même à haute température.

**Tableau III.3.** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M sans et avec 1,5 g/l de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Températures (°C)	Concentrations (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
20	Blanc	1,25	-483,80	34,71	-
	1,5	0,24	-416,72	112,49	80,8
30	Blanc	1,56	-467,90	27,22	-
	1,5	0,69	-402,76	52,88	55,8
60	Blanc	4,55	-507,02	10,91	-
	1,5	1,75	-414,14	20,13	61,5
80	Blanc	6,42	-493,86	6,19	-
	1,5	1,91	-414,14	17,51	70,3

Cette diminution de l'efficacité de l'ordre de 10 % quand la température évolue de 60°C, est un résultat meilleur que celui obtenu en littérature [38], qui stipule que pour une variation de température proche de la notre, l'efficacité de leur inhibiteur se voit diminuer de plus de 81 %.

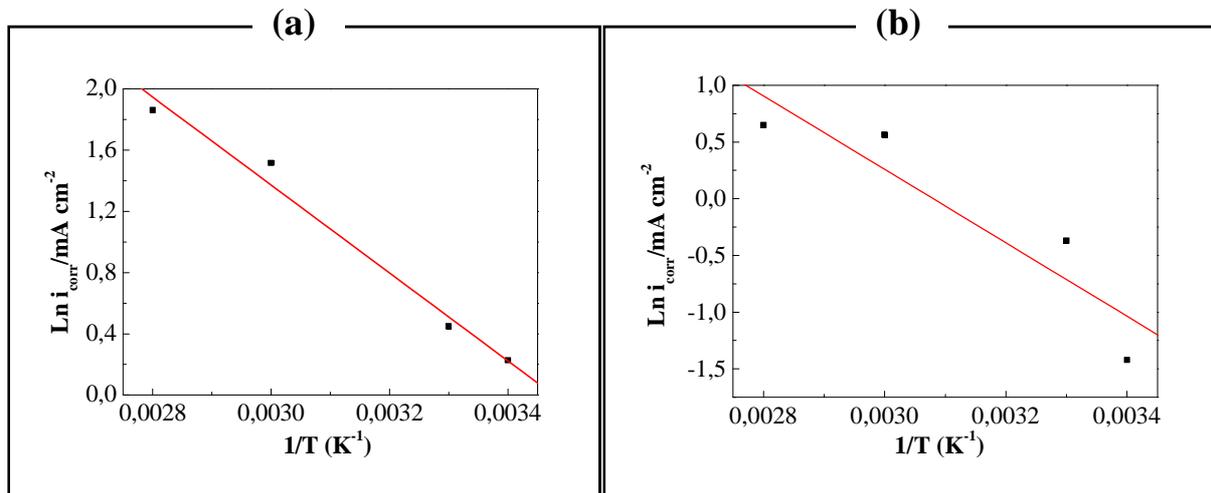
Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équation III.11):

$$r = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.11})$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfait,  $k$  est un facteur préexponentiel,  $T$  est la température absolue et  $r$  est la vitesse de corrosion, liée directement à la densité de courant de corrosion [39].

Les figures III.15 (a) et (b) illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\text{Ln } i_{corr} = f(1/T)$  est une droite sans et avec addition de 1,5 g/l de E1. A partir des droites obtenues, nous pouvons calculer les énergies d'activation. La valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  est estimée à 23,85 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la solution sans inhibiteur et à 26,9 kJ.mol<sup>-1</sup> pour celle contenant

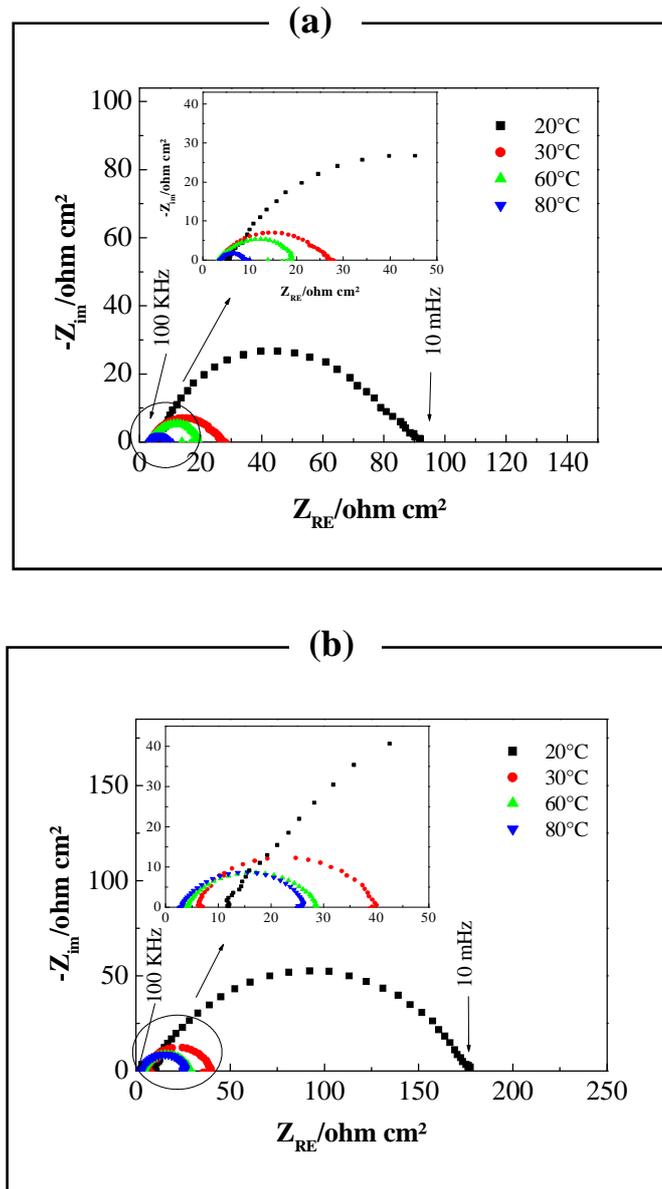
1,5 g/l en inhibiteur E1. L'augmentation de la valeur de  $E_a$  en présence de l'inhibiteur vert est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [40]. Nous constatons que l'adsorption du produit vert sur la surface de l'acier se fait par des liaisons de natures électrostatiques. Malgré la sensibilité de ce type de liaisons avec l'augmentation de la température, mais d'après les résultats obtenus, l'inhibiteur vert étudié garde un pouvoir protecteur satisfaisant même aux hautes températures.



**Figure III.15.** Variation de  $\text{Ln } i_{\text{corr}}$  en fonction de  $1/T$  pour l'activation de l'acier dans HCl 0,5M (a) en absence et (b) en présence de 1,5 g/l de l'inhibiteur vert.

### III.1.6.2- Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique en absence et en présence de l'inhibiteur vert a été également effectuée par impédance électrochimique. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 0,5M sans et avec 1,5 g/l de l'inhibiteur E1 à différentes températures sont représentés sous forme de diagramme de Nyquist (figures III.16 (a) et (b)). Dans l'encadré de cette figure, un agrandissement des spectres est proposé, afin de discerner, en particulier, les diagrammes obtenus à des températures élevés. Les tailles des boucles capacitives diminuent avec l'augmentation de la température. Les paramètres impédancemétriques sont donnés dans le tableau III.4.



**Figure III.16.** Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes températures dans HCl 0,5M (a) sans et (b) avec 1,5 g/l en inhibiteur à  $E_{corr}$ .  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

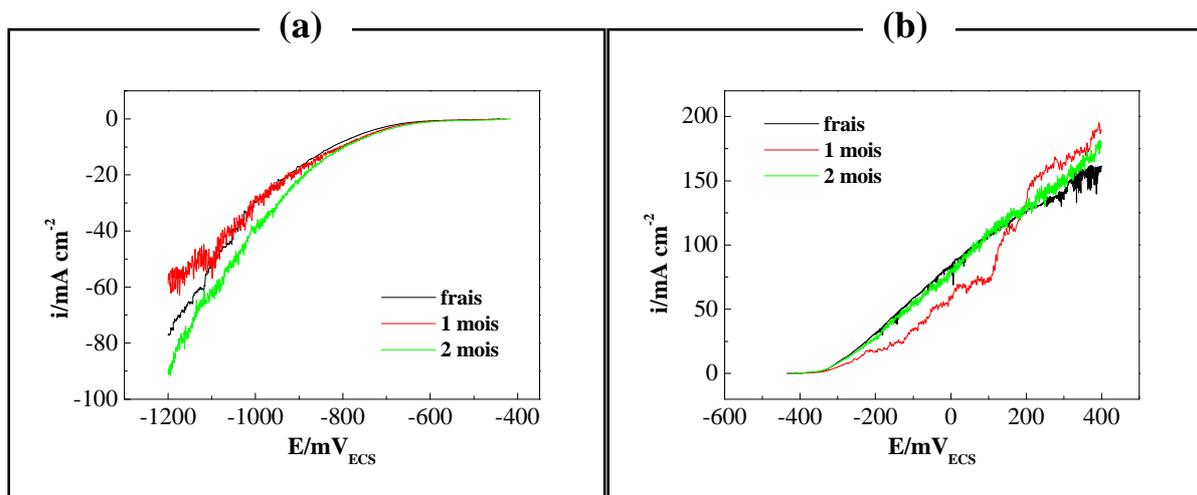
Les valeurs de  $R_t$ , déterminées à partir des limites à basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment que le pouvoir protecteur de l'inhibiteur diminue lorsque la température croît. Nous pouvons constater, aussi, que plus la température croît plus les valeurs de la  $C_{dl}$  tendent à augmenter. Ceci est dû probablement à la désorption de l'inhibiteur à la surface métallique. Nous constatons que ce résultat est en accord avec celui issu par les mesures voltampérométriques.

**Tableau III.4.** Paramètres de la corrosion de l'acier, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant 1,5 g/l de l'inhibiteur vert et à différentes températures.

Températures (°C)	Concentrations (g/l)	$R_e$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ %
20	Blanc	5,37	71,88	0,22	-
	1,5	12,18	184,96	0,086	60,9
30	Blanc	3,37	22,34	0,26	-
	1,5	6,1	34,18	0,14	46,2
60	Blanc	3,62	16,32	0,35	-
	1,5	3,98	24,88	0,16	53,3
80	Blanc	2,91	7,43	0,59	-
	1,5	2,88	23,43	0,18	69,5

### III.1.7- Effet du temps de stockage sur la stabilité de l'inhibiteur

L'inhibiteur étudié a été testé après des temps de stockage d'un mois et de deux mois dans des récipients en verre à l'abri de la lumière et à température ambiante. Les tests de polarisation ont été effectués sur une électrode d'acier dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,5M contenant 1,5 g/l de l'inhibiteur. Les figures III.17 (a) et (b) présentent respectivement les tracés des courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier enregistrés dans le milieu d'étude en présence de l'inhibiteur fraîchement extrait et en présence de celui stocké.

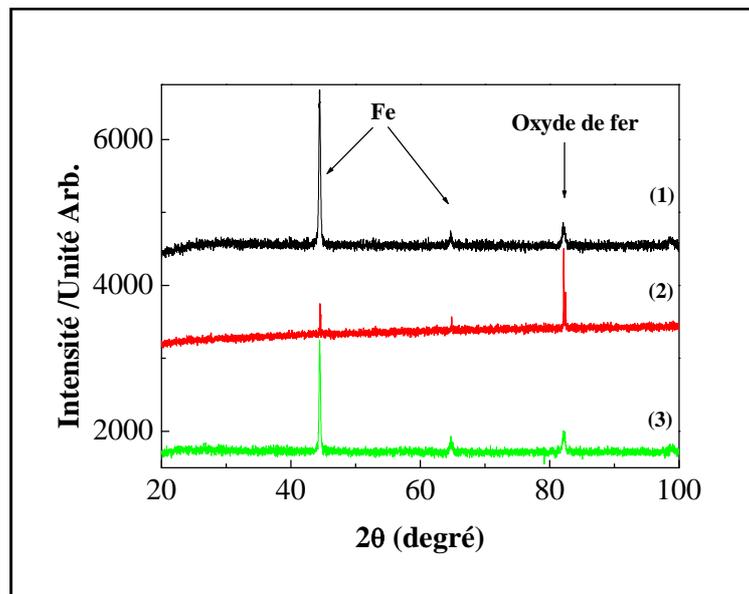


**Figure III.17.** Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) de l'acier dans HCl 0,5M contenant 1,5 g/l d'inhibiteur fraîchement extrait et stocké pendant un et deux mois.  
 $v_b=1\text{mV/s}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

Nous remarquons que les voltampérogrammes enregistrés montrent clairement que le temps de stockage de l'inhibiteur n'a pas d'effet notable sur ces propriétés inhibitrices. A la lumière de ces résultats, nous constatons que l'inhibiteur vert est bien stable avec le temps même si les conditions de son stockage ne sont pas drastiques (un minimum de précaution, c'est-à-dire seulement à l'abri de la lumière).

### III.1.8- Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

La méthode DRX a été utilisée à titre qualitatif pour corroborer les résultats MEB obtenus précédemment. En effet, la caractérisation DRX a été réalisée d'une part sur l'électrode d'acier avant immersion (test témoin), et d'autre part sur les électrodes d'acier ayant séjourné pendant 5 jours dans HCl 0,5M en absence et en présence de 1,5 g/l de l'inhibiteur vert et à la température de 20°C (figure III.18).



**Figure III.18.** Spectres DRX de la surface d'acier (1) avant immersion (témoin) et (2) après 5 jours d'immersion en milieu HCl 0,5M en absence de EI, (3) 5 jours d'immersion en milieu HCl 0,5M + 1,5 g/l d'inhibiteur vert.

Le spectre de l'échantillon témoin (figure III.18 (1)) présente deux pics caractéristiques du fer distingués à  $2\theta=44,42^\circ$  et à  $64,63^\circ$ , ainsi qu'un troisième pic qui apparaît à  $2\theta=82,44^\circ$  attribué à l'oxyde de fer, d'après les fiches ASTM [41,42]. L'intensité du pic attribué au fer est plus intense que celle de l'oxyde, ce qui dénote que la surface de cet échantillon témoin est pratiquement exempte d'oxyde.

Quant à l'analyse des autres échantillons immergés dans la solution corrosive en absence et en présence de l'inhibiteur (figures III.18 (2) et (3)), nous remarquons que dans le

premier cas, la croissance du pic attribué à l'oxyde de fer (produit de corrosion) comparativement au spectre DRX du témoin, ce qui stipule que l'échantillon est attaqué. Par contre, dans le cas où la solution d'attaque contient E1, le spectre DRX est semblable à celui enregistré dans le cas de l'échantillon témoin. De point de vue analytique, ceci confirme l'effet efficace de l'inhibiteur vis-à-vis de la protection de la corrosion de l'échantillon par une action d'adsorption en surface. Une question reste néanmoins posée, si l'inhibiteur est effectivement adsorbé, aucun pic relatif à celui-ci n'est détecté.

## **III.2- PROTECTION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCL 0,5M EN PRÉSENCE DE L'EXTRAIT OBTENU PAR MACÉRATION DANS LE MÉTHANOL (E2)**

### **III.2.1- Étude gravimétrique**

En suivant la même démarche précédemment détaillée, nous présentons dans ce qui suit, les résultats de protection contre la corrosion de l'acier en utilisant différentes concentrations de l'extrait de la plante d'Ortie obtenu par macération dans le méthanol noté E2.

Pendant 12 jours d'immersion, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 94,4 % en présence de 0,2 g/l de E2 (soit 2ml de la solution mère dans 98ml de solution aqueuse de HCl). Au-delà de cette valeur de concentration, l'efficacité inhibitrice diminue légèrement (voir résultat avec 0,3 g/l), donc, nous considérons cette valeur de 0,2 g/l comme valeur optimale. Nous notons au passage que 2ml de méthanol seul n'affecte pas de manière notable le comportement électrochimique de l'acier dans ce milieu dont les résultats sont présentés dans la suite de ce travail.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec l'inhibiteur E1, nous pouvons remarquer que les deux inhibiteurs sont efficaces en milieu HCl 0,5M pour la protection de la corrosion de l'acier (avec E1, efficacité de 98%, avec E2, efficacité de 94,4%).

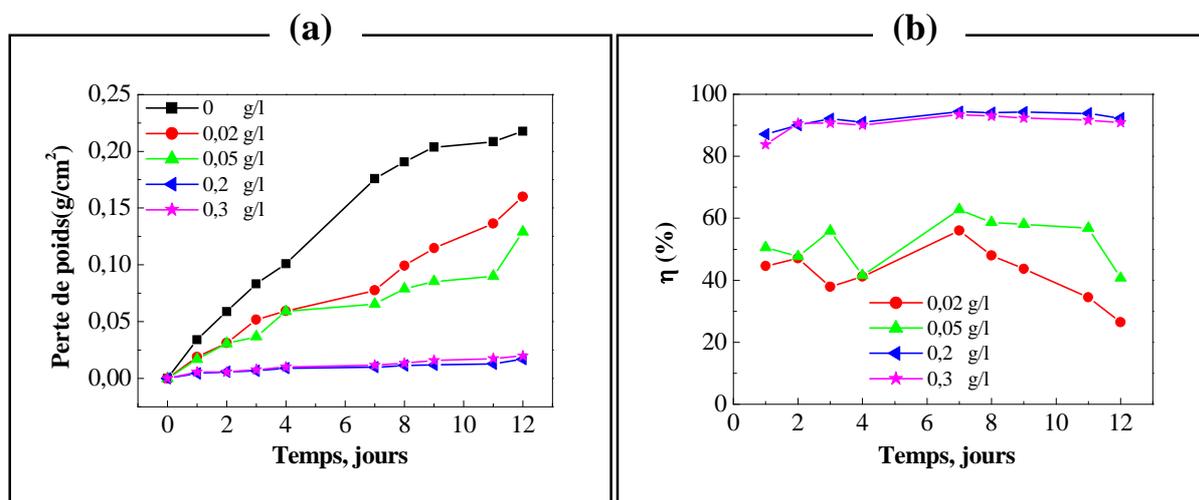


Figure III.19. Variation (a) de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de E2 en milieu HCl 0,5M.

### III.2.2- Étude électrochimique

#### III.2.2.1- Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

Les résultats concernant la variation temporelle du potentiel d'abandon en fonction de la concentration en inhibiteur sont représentés sur la figure III.20.

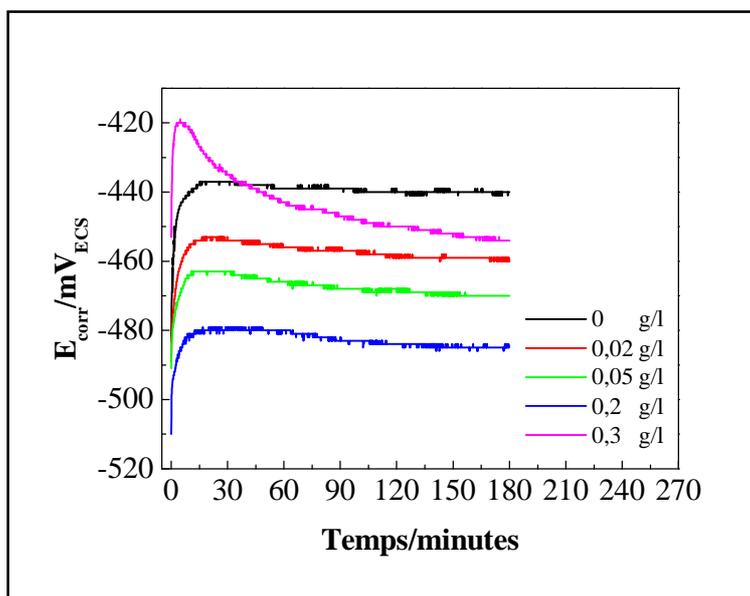


Figure III.20. Suivi du potentiel de corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations d'inhibiteur E2 en milieu HCl 0,5M.  $w = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

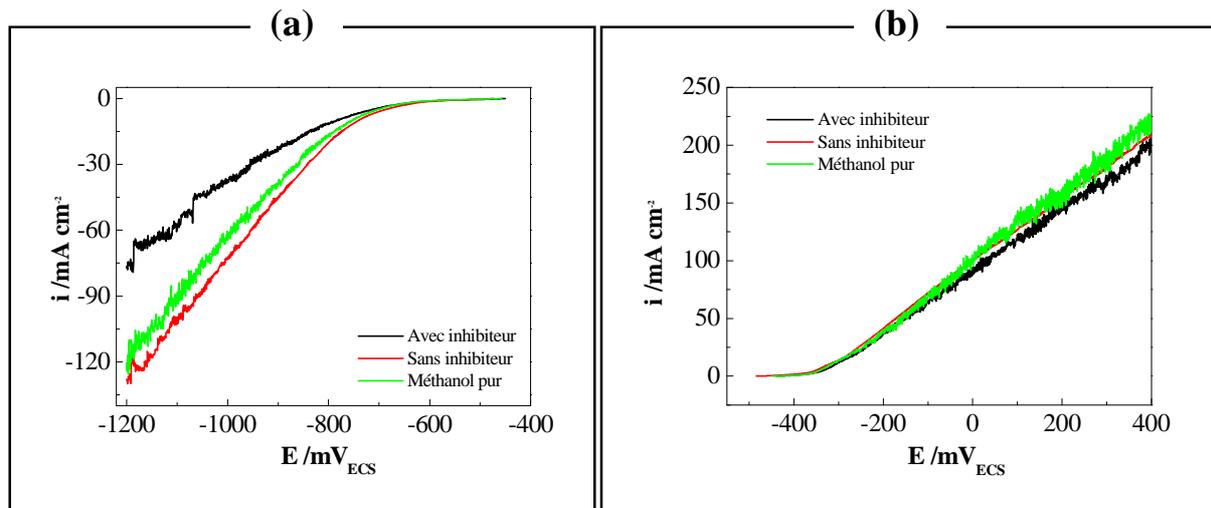
La présence de l'inhibiteur dans la solution d'attaque, fait varier le potentiel du palier cathodiquement, c'est à dire, la surtension de la réaction cathodique augmente quand la concentration en inhibiteur dans la solution croît. Ceci peut être expliqué par le fait que

l'inhibiteur s'adsorbe de plus en plus efficacement pour rendre le dégagement d'hydrogène de plus en plus difficile.

Nous retrouvons la valeur seuil de l'inhibiteur qui est de 0,2 g/l (déjà trouvée précédemment) avec laquelle le potentiel de l'électrode est le plus cathodique. Quand celle-ci est égale à 0,3 g/l, le plateau de tension de l'électrode augmente de nouveau.

### III.2.2.2- Mesures voltampérométriques et impédancimétriques

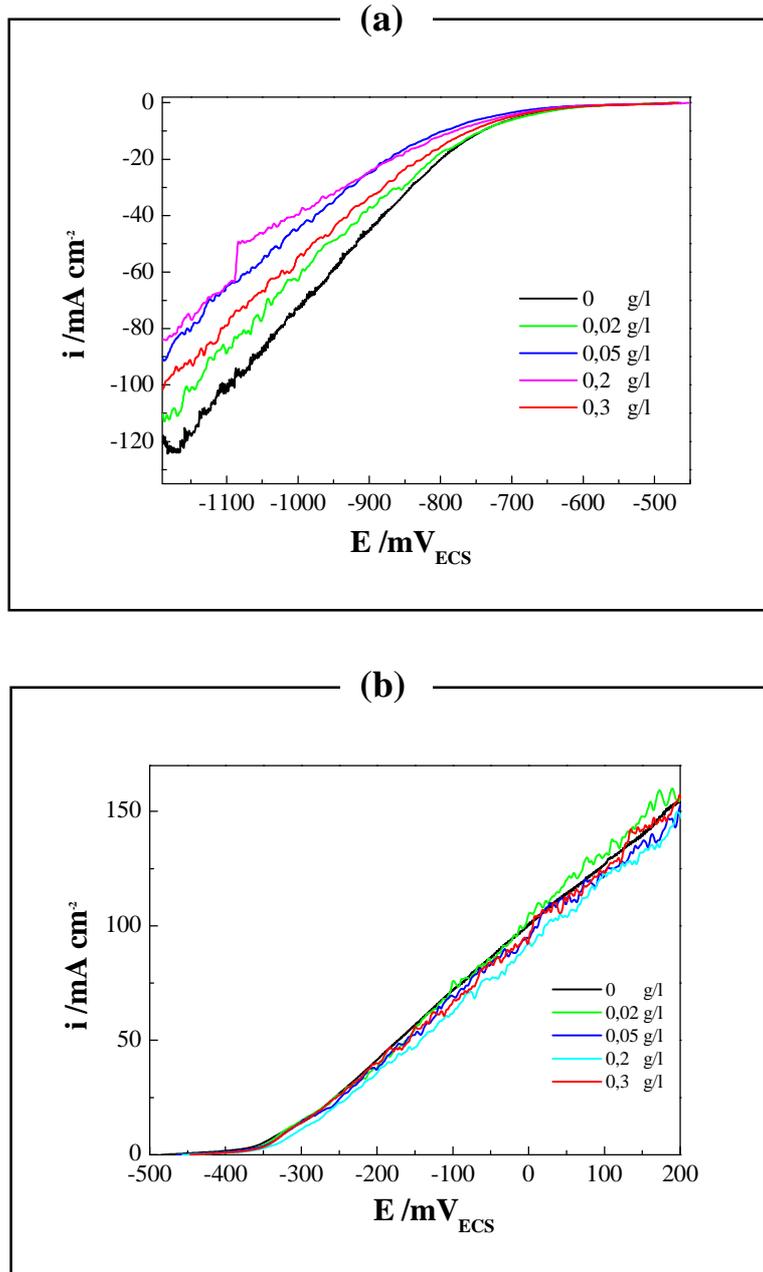
En vue de confronter nos différents résultats d'inhibition présentés plus haut, nous présentons ci-dessous, par deux méthodes électrochimiques (courbes de Tafel et SIE) le comportement électrochimique de notre électrode dans le milieu d'étude en absence et en présence de E2. Avant d'entamer cette étude, nous avons jugé utile de tester l'effet du solvant seul (méthanol) avec une teneur correspondante à 0,2 g/l (soit 2ml du solvant), le résultat est donné sur la figure III.21. La contribution du solvant dans le comportement électrochimique cathodique et anodique est négligeable.



**Figure III.21.** Courbes de polarisation (a) cathodique et (b) anodique de l'acier dans HCl 0,5M seul et dans HCl 0,5M contenant 0,2 g/l d'inhibiteur (contient donc 2ml de méthanol) et 2ml de méthanol seul.  $w = 500 \text{ tr. mn}^{-1}$

#### — Domaine cathodique et anodique

Les résultats obtenus, en présence et en absence d'inhibiteur E2, sont présentés en figure III.22 (a) pour les polarisations cathodiques et en figure III.22 (b) pour les polarisations anodiques.



**Figure III.22.** Courbes de polarisation (a) cathodique et (b) anodique de l'acier dans HCl 0,5M en présence de différentes concentrations de E2.

L'analyse des courbes de polarisation cathodiques montre que l'addition de E2 diminue les courants partiels cathodiques et de manière moindre les courants anodiques. Ainsi, cet inhibiteur vert peut être considéré comme un inhibiteur mixte, avec une prédominance cathodique.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel et l'efficacité d'inhibition  $\eta(\%)$  pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl sont données dans le tableau III.5.

**Tableau III.5.** Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de E2 pour la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M obtenus par les courbes de polarisation.

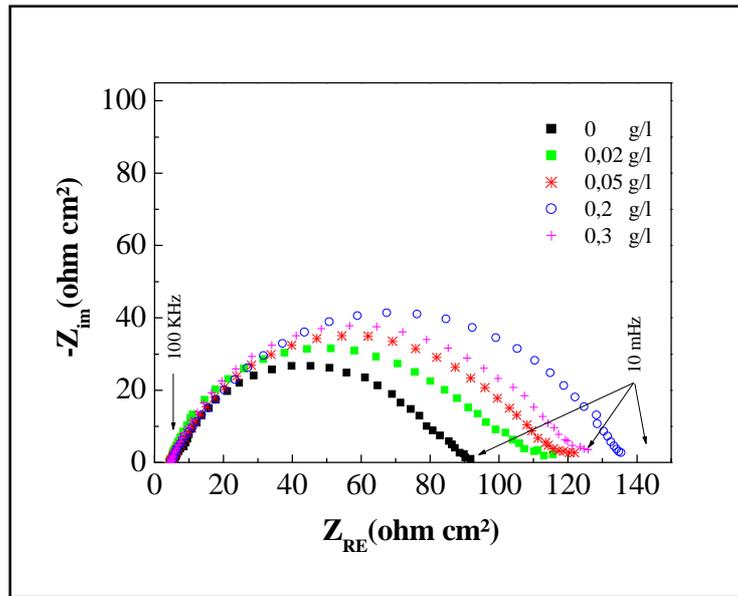
Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
0	1,25	168,86	246,81	34,71	-
0,02	0,39	111,79	246,54	83,39	68,8
0,05	0,38	108,79	246,46	86,13	69,6
0,2	0,28	96,55	227,29	104,48	77,6
0,3	0,37	122,42	232,60	89,88	70,4

Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques ( $b_c$ ) varient légèrement par rapport au témoin (HCl 0,5 M). Ceci indique que ce composé agit seulement par simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier sans modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène.

L'examen de ce tableau permet de conclure que les valeurs de  $i_{corr}$  de l'acier en milieu HCl 0,5 M avec inhibiteur sont inférieures à celles trouvées sans inhibiteur (blanc). L'efficacité de protection contre la corrosion augmente avec la concentration de E2 et atteint la valeur maximale de 77,6% pour 0,2 g/l en inhibiteur E2. Ces résultats viennent conforter ceux obtenus précédemment à l'aide des mesures de perte de poids, notamment la valeur de la concentration optimale en E2. Néanmoins, malgré les bonnes performances inhibitrices des deux inhibiteurs E1 et E2, E1 apparaît comme le plus efficace.

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

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique en présence d'inhibiteur E2 a été également effectuée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 0,5M contenant différentes concentrations de E2 sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist (figure III.23). La taille des boucles augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.



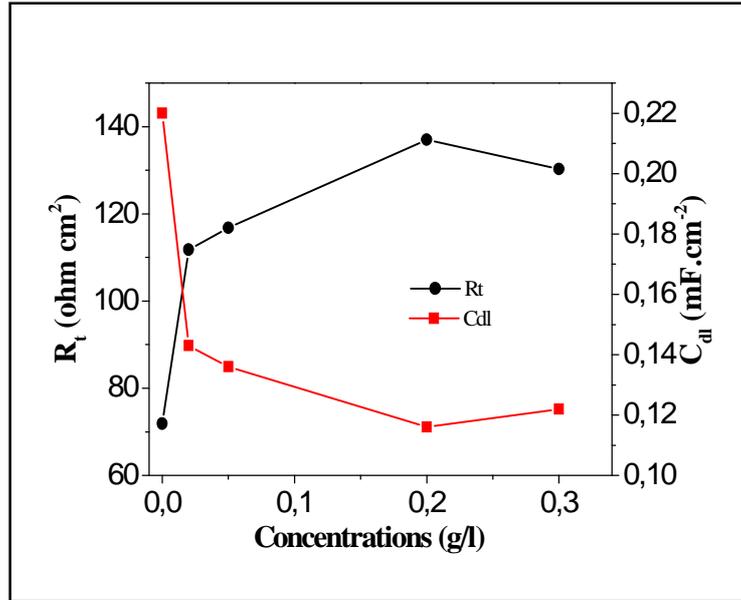
**Figure III.23.** Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 0,5M contenant différentes concentrations de E2.

Les paramètres impédancemétriques sont donnés dans le tableau III.6. Les valeurs de  $R_t$ , déterminées à partir des limites à basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant. Nous pouvons constater, aussi, que plus la concentration en E2 croît, plus les valeurs de la  $C_{dl}$  tendent à diminuer. Cette diminution de  $C_{dl}$  est due probablement à l'adsorption de E2 à la surface métallique [21]. La valeur optimale d'inhibition de la corrosion pour E2 est trouvée ici aussi égale à 0,2 g/l confortant les résultats précédents.

**Tableau III.6.** Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations de E2 pour la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$R_e$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )
0	5,37	71,88	0,22
0,02	5,44	111,794	0,143
0,05	4,74	116,794	0,136
0,2	6,56	138,325	0,115
0,3	5,81	130,256	0,122

L'exploitation des mesures d'impédance effectuées en milieu HCl 0,5M ont permis de calculer les variations de la capacité et de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration en inhibiteur E2. Ces mesures sont données sur la figure III.24.

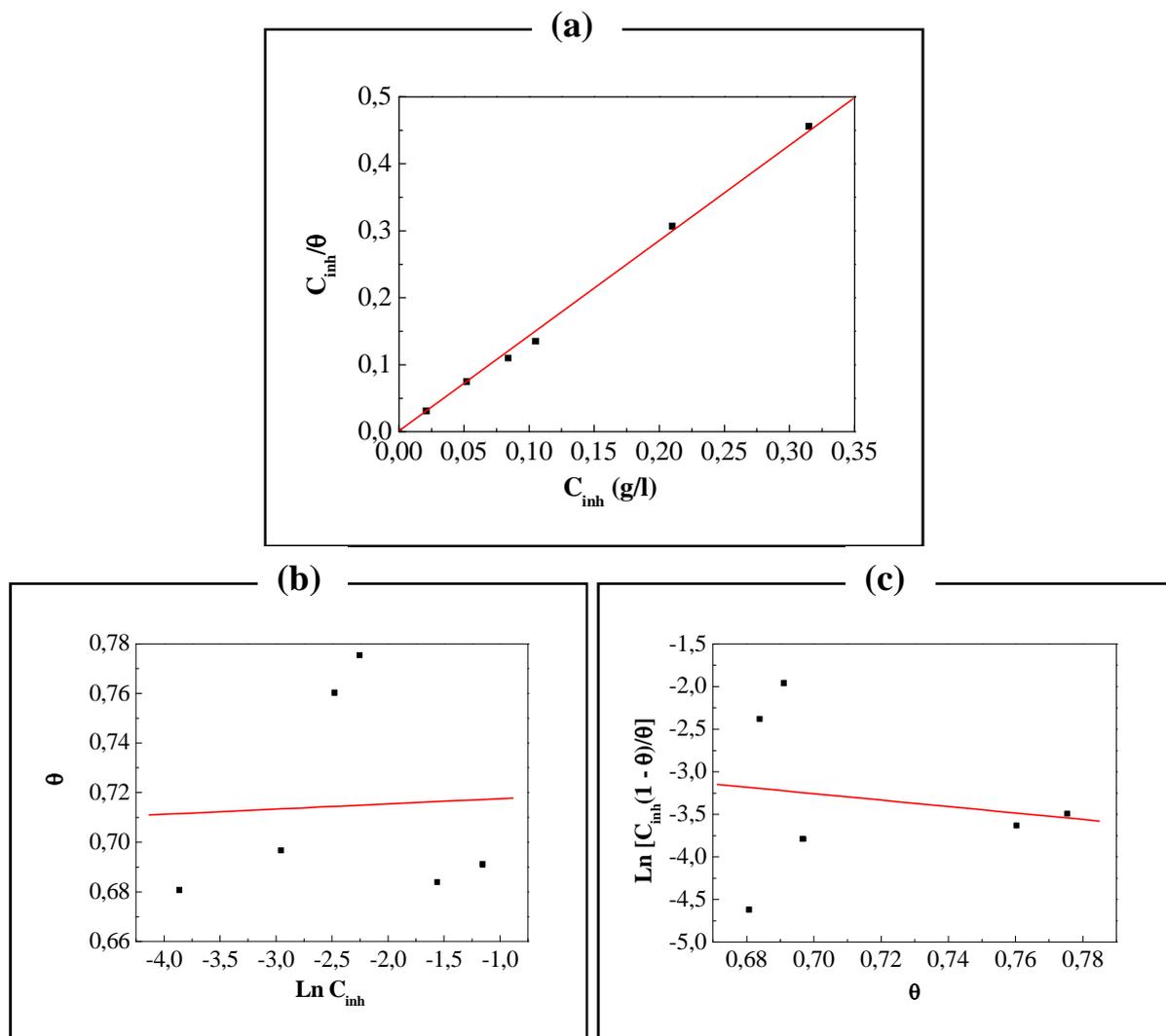


**Figure III.24.** Evolution de la capacité de double couche et de la résistance de transfert en fonction de la concentration en E2 dans HCl 0,5M.

Nous observons sur cette figure une augmentation de la résistance de transfert de charge indiquant que le pouvoir protecteur de E2 est renforcé avec la concentration et parallèlement une diminution de la capacité de double couche indiquant un épaissement de la couche formé à la surface de l'acier.

### III.2.3- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour l'arrangement du mécanisme des réactions électrochimiques des métaux [43]. Les valeurs du taux de recouvrement de surface ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin. Seule la courbe  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de la concentration est linéaire pour le E2 avec le meilleur facteur de corrélation de 0,99 (figure III.25 (a)), cela montre que l'adsorption de notre inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



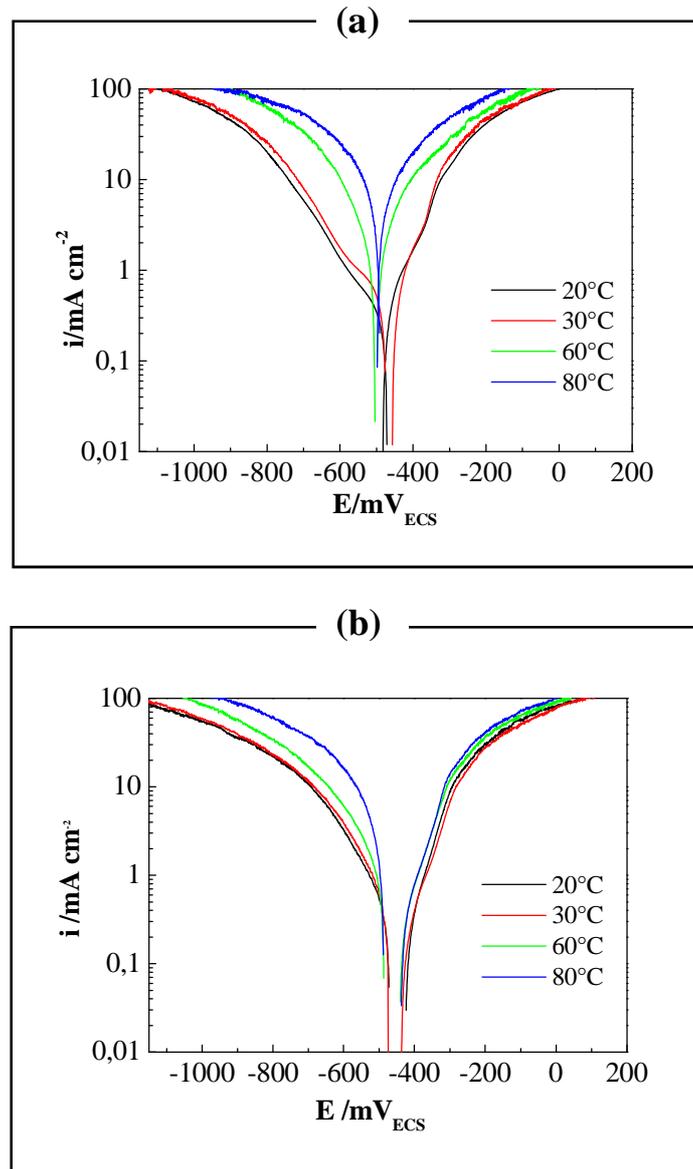
**Figure III.25.** Isotherme d'adsorption de: (a) Langmuir, (b) Temkin et (c) Frumkin de l'acier dans HCl 0,5M en présence de E2.

La valeur de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) de l'extrait E2 en milieu HCl 0,5M peut être donc calculée en utilisant l'équation III.10. La valeur trouvée est -35,9 kJ/mol, proche de -40 kJ/mol, montrant que cet inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique [19]. Le calcul de l'énergie d'activation  $E_a$  va nous permettre de vérifier la chimisorption de cet inhibiteur.

### III.2.4- Influence de la température

La température du milieu corrosif est un facteur important dans l'étude des réactions de corrosion.

Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec ajout de l'inhibiteur E2 de concentration égale à 0,2 g/l à différentes températures comprises entre 20°C et 80°C, sont présentées sur les figures III.26 (a) et (b).



**Figure III.26.** Courbes de polarisation obtenues pour l'acier immergé dans la solution (a) HCl 0,5M et (b) HCl 0,5M + 0,2 g/l de E2 à différentes températures.  $w = 500 \text{ tr. mn}^{-1}$

Le tableau III.7 regroupe les paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'exploitation de ces courbes pour différentes températures. Nous remarquons que l'augmentation de la température jusqu'à 60°C provoque un accroissement de l'efficacité inhibitrice.

**Tableau III.7.** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M sans et avec 0,2 g/l de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Températures (°C)	Concentrations (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
20	Blanc	1,25	-483,80	34,71	-
	0,2	0,28	-444,26	104,48	77,6
30	Blanc	1,56	-467,89	27,22	-
	0,2	0,29	-456,99	113,19	81,4
60	Blanc	4,55	-507,02	10,91	-
	0,2	0,43	-456,94	72,26	90,5
80	Blanc	6,42	-493,85	6,19	-
	0,2	1,08	-459,99	44,98	83,2

Les résultats de ce tableau montrent que cet inhibiteur est un produit stable qui garde son efficacité même à haute température, ce qui le met dans la catégorie des substances prometteuses à des utilisations industrielles dans le domaine de la corrosion du fer et des aciers dans les conditions sévères d'acidité et de température.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (figure III.27).

A partir des pentes de ces droites, nous pouvons estimer les énergies d'activation apparentes en utilisant la relation d'Arrhenius (équation III.7). Les valeurs de  $E_a$  sans et avec addition de E2 sont respectivement égales à 23,85 kJ.mol<sup>-1</sup> et à 7,812 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette diminution peut être attribuée à une chimisorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier. L'inhibition offerte par cet extrait peut être expliquée par l'action des différentes molécules présentes qui peuvent agir par un phénomène de synergie intermoléculaire [44].

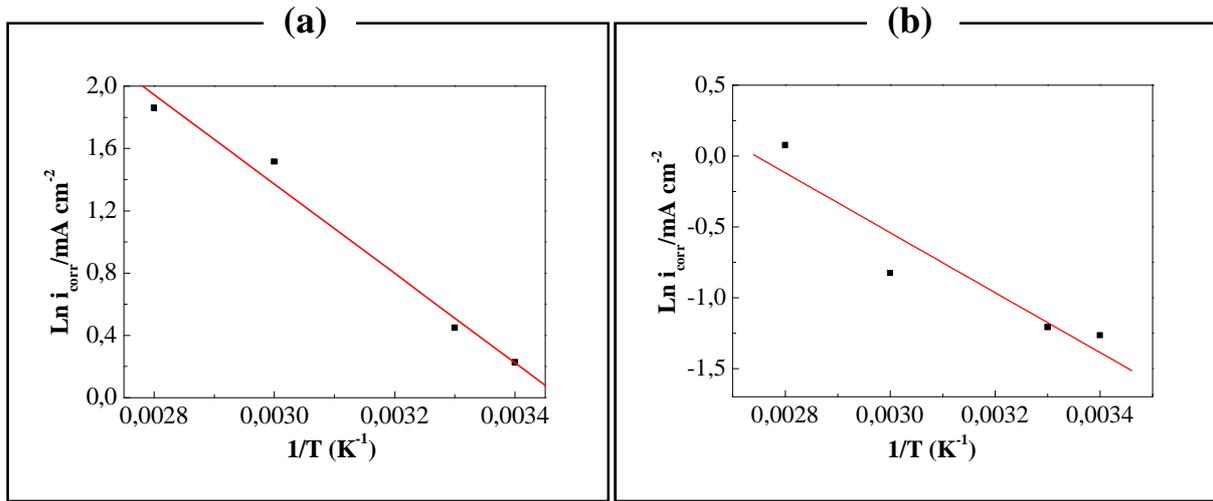
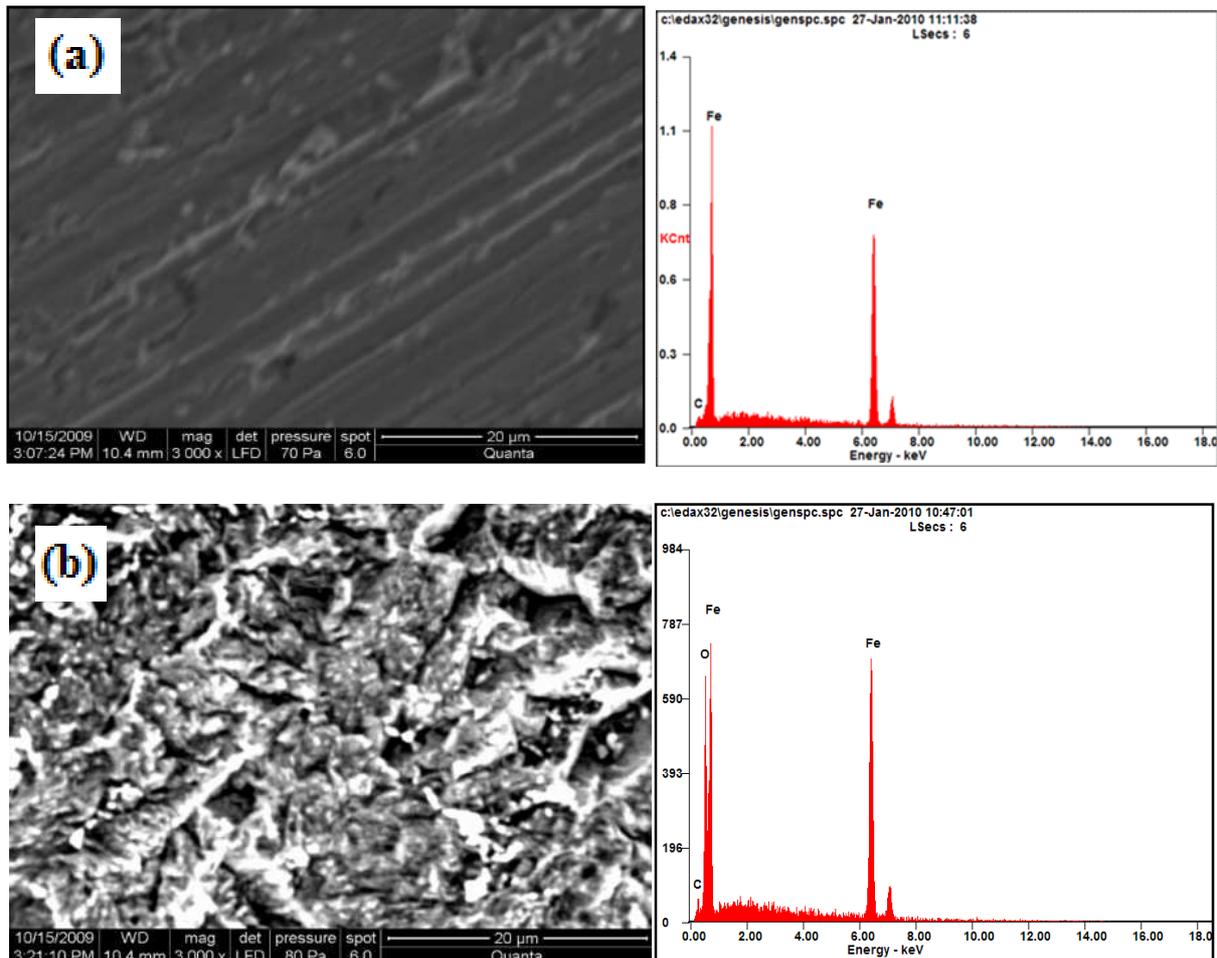
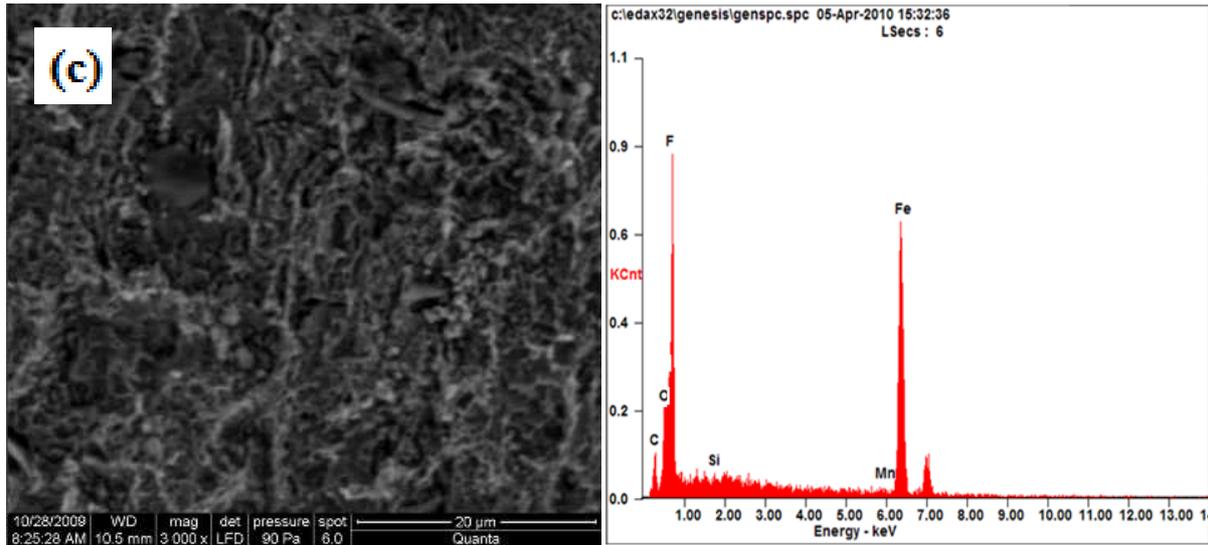


Figure III.27. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans (a) HCl 0,5M et (b) HCl 0,5M + 0,2 g/l de E2.

### III.2.5- Analyse de la surface de l'électrode par MEB et EDX

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (MEB).





**Figure III.28.** Photographies (MEB) et analyse EDX de la surface de l'électrode d'acier: (a) avant immersion, (b) et (c) dans HCl 0,5M et HCl 0,5M+0,2 g/l de E2 respectivement après 24 h d'immersion.

Dans le milieu HCl sans E2, la photo MEB (figure III.28b) montre un état de surface dégradé qui est le résultat de l'attaque par corrosion et la présence de l'élément O sur son spectre EDX confirme l'existence d'oxyde/hydroxyde de fer. Quand E2 est ajouté, la surface de l'électrode représentée par la figure III.28c est protégée par la couche d'inhibiteur adsorbée. Ceci est expliqué par la présence des éléments C, O, F, Mn et Fe qui sont les constituants de E2 (voir annexe B). Donc, nous pouvons en conclure les bons rendements de protection obtenus en fonction du temps d'immersion.

### III.3- PROTECTION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCL 0,5M EN PRÉSENCE DE L'EXTRAIT MACÉRÉ DANS LE MÉLANGE MÉTHANOL-EAU (E3)

#### III.3.1- Étude gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice de E3 sur la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 0,5M par gravimétrie a été effectuée à la température ambiante pour une durée d'immersion de 12 jours. Les valeurs de la perte de masse et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de E3 sont illustrées sur la figure III.29 (a) et (b).

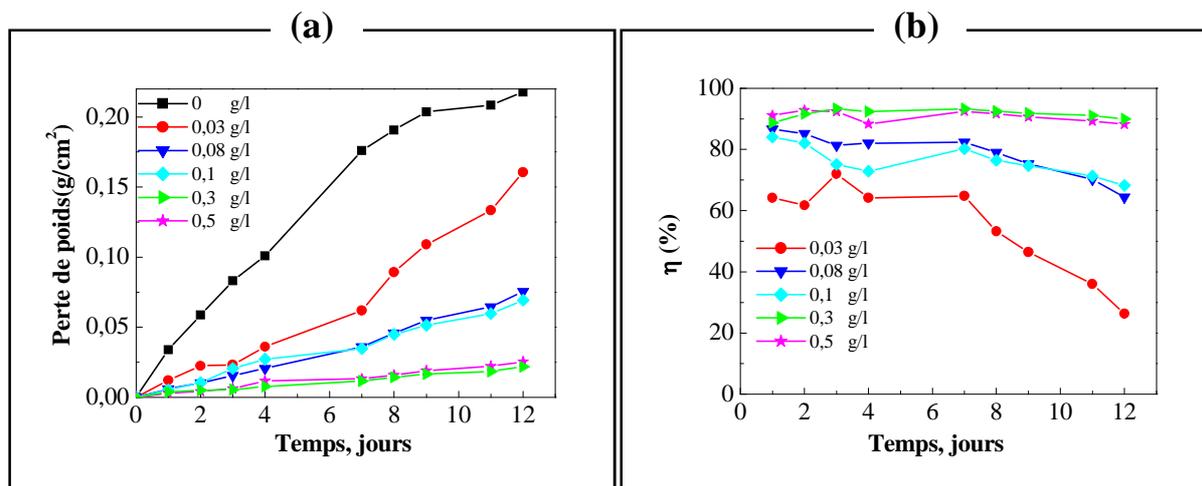


Figure III.29. Variation (a) de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de E3 en milieu HCl 0,5M.

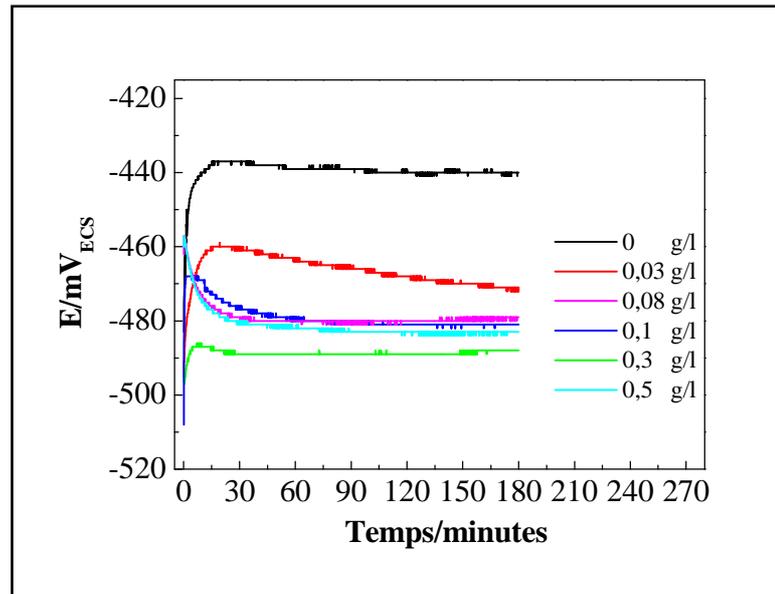
Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 93,4% en présence de 0,3 g/l de E3. Connaissant l'effet inhibiteur du solvant seul, cette concentration de 0,3 g/l de E3 correspond à 2 ml de mélange eau-méthanol donc ceci rentre dans la gamme des teneurs où le solvant n'a aucun effet inhibiteur.

### III.3.2- Étude électrochimique

#### III.3.2.1- Mesures chronopotentiométriques

L'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps relatif à notre électrode d'acier plongée dans le milieu HCl (0,5M) sans et avec différentes concentrations en inhibiteur E3 est présentée en figure III.30.

Nous constatons que l'addition de E3 déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus négatives. Cette variation qui reflète une augmentation de la surtension cathodique est due à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier qui ralentirait la réaction de réduction de proton. Nous confirmons ici aussi la valeur de la concentration optimale de E3 qui est égale à 0,3 g/l qui donne une valeur de surtension la plus élevée; donc une meilleure protection.



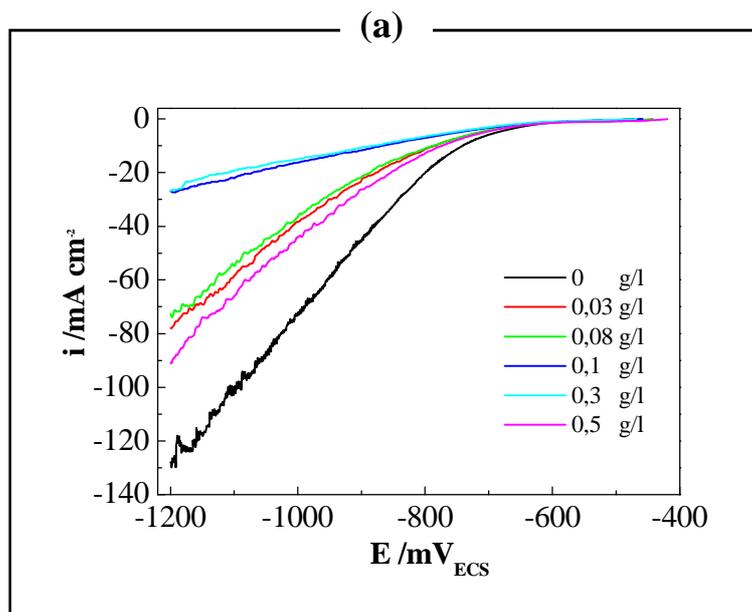
**Figure III.30.** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier en fonction du temps dans HCl 0,5M à différentes concentrations en E3.  $w=500 \text{ tr.mn}^{-1}$ .

### III.3.2.2- Mesures voltampérométriques

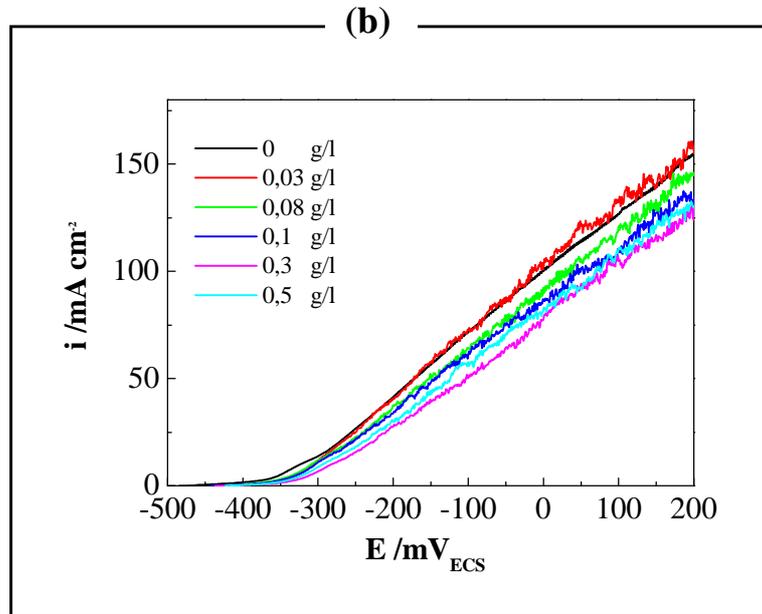
Les courbes intensité-potentiel sont tracées en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV/s}$  en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant cathodiquement ou anodiquement selon le cas.

#### — Comportements cathodique et anodique de l'acier

Les figures III.31 (a) et (b) rassemblent les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans HCl à 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur E3.



A l'examen de ces courbes, il apparait que l'adjonction de l'inhibiteur E3 au milieu entraîne une diminution importante des densités de courant cathodique par rapport à la solution exempte d'inhibiteur. Nous enregistrons la diminution maximale des courants cathodique et anodique quand la teneur du bain en inhibiteur est de 0,3 g/l; valeur optimale trouvée plus haut.



**Figure III.31.** Courbes (a) cathodique et (b) anodique obtenues sur l'acier à  $w=500 \text{ tr.mn}^{-1}$  dans HCl 0,5M avec et sans inhibiteur.

Afin d'estimer l'effet inhibiteur de E3 dans ce milieu, les valeurs des densités de courants de corrosion (tirées des courbes de Tafel non tracées ici) et l'efficacité inhibitrice qui en découle sont donnés dans le tableau III.8.

**Tableau III.8.** Variation des densités de courant de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de E3 à différentes concentrations

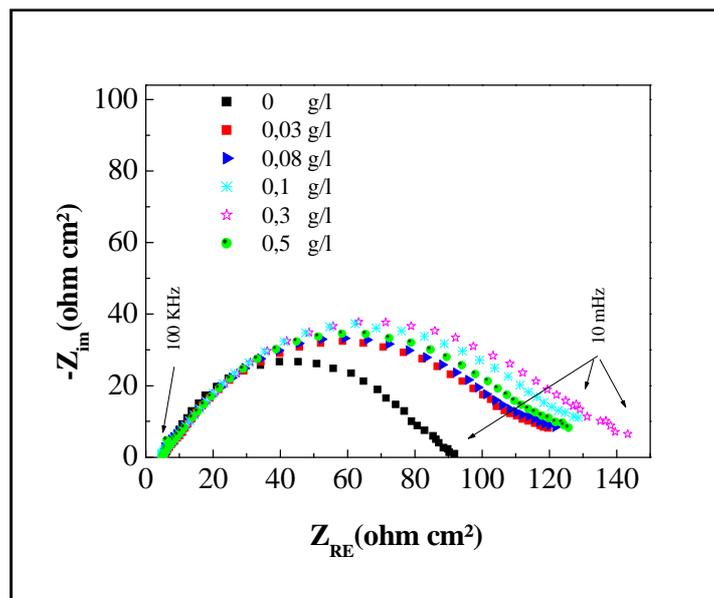
Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ %
0	1,26	-
0,03	0,33	73,81
0,08	0,28	77,78
0,1	0,22	82,54
0,3	0,17	86,51
0,5	0,27	78,57

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de E3 se traduit systématiquement par une diminution des densités de corrosion. La protection de la corrosion est maximale à la concentration seuil de 0,3 g/l avec une efficacité assez marquée de l'ordre de 87 %.

### III.3.2.3- Mesure d'impédance électrochimique

La figure III.32 présente l'évolution des diagrammes d'impédance d'une électrode d'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur E3 dans le milieu HCl à 0,5M.

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance sont donnés dans le tableau III.9. En absence d'inhibiteur, la faible valeur de la résistance de polarisation  $R_t$  obtenue témoigne de la corrosion de l'acier. La valeur élevée de la capacité  $C_{dl}$  peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant son maintien au potentiel de corrosion [45].



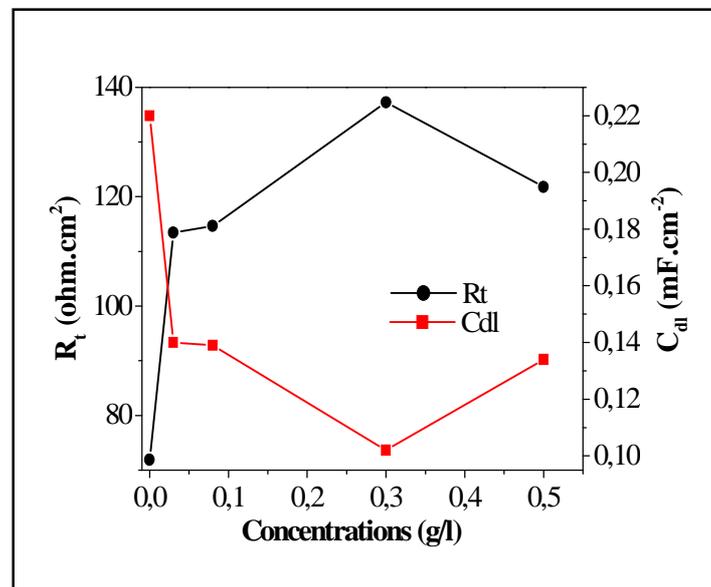
**Figure III.32.** Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion dans la solution en présence de différentes concentrations en inhibiteur.  $w=500 \text{ tr.mn}^{-1}$

En présence de l'extrait d'Ortie E3, nous observons que les valeurs de la résistance  $R_t$  augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur jusqu'à la valeur optimale de 0,3 g/l. Ceci confirme que l'efficacité de E3 est plus élevée à la concentration seuil de 0,3 g/l, en accord avec les résultats électrochimiques stationnaires. Nous remarquons que l'ajout de E3 n'influe pas sur la résistance de l'électrolyte.

**Tableau III.9.** Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour l'acier immergé dans la solution de HCl en absence et en présence de E3.

Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$R_e$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )
0	5,37	71,88	0,22
0,03	5,07	113,42	0,140
0,08	5,81	114,65	0,139
0,3	5,81	137,25	0,102
0,5	5,44	121,78	0,134

Les variations de la résistance de transfert et de la capacité de double couche en fonction de la concentration en inhibiteur sont représentées sur la figure III.33.

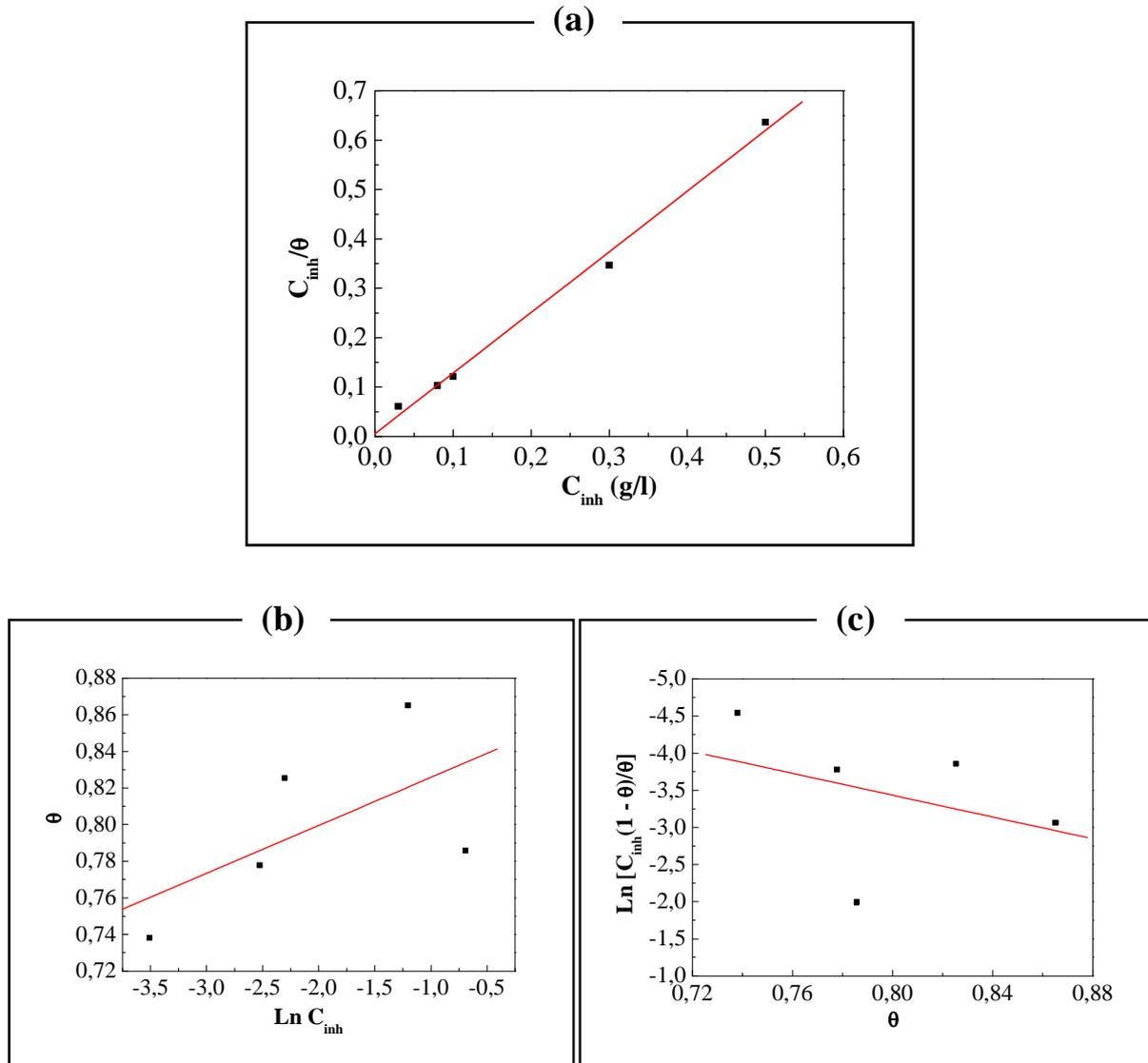


**Figure III.33.** Variation de la capacité de double couche et de la résistance de transfert en fonction de la concentration de E3 dans HCl 0,5M.

La variation décroissante de  $C_{dl}$  témoigne de l'adsorption de E3 sur la surface de l'électrode, ce qui fait varier sa rugosité et sa charge. A partir de ces valeurs de  $C_{dl}$ , nous avons estimé le taux de l'efficacité inhibitrice de E3 à la concentration optimale (résultats non présentés ici) et la valeur enregistrée est inférieure à celle trouvée par les méthodes stationnaires (écart de 35%). Nous notons néanmoins que d'un point de vue qualitatif, cette méthode d'impédance aussi suit les mêmes variations que celle trouvées par les méthodes stationnaires.

### III.3.3- Étude de l'isotherme d'adsorption

Les résultats de protection de l'acier induit par l'adsorption de E3 peuvent être analysés en terme d'isotherme d'adsorption.



**Figure III.34.** Isotherme d'adsorption de: (a) Langmuir, (b) Temkin et (c) Frumkin de l'acier dans HCl 0,5M en présence de E3.

La seule courbe dont la variation est linéaire avec un coefficient de corrélation égale 0,997 est celle donnant  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de la concentration en inhibiteur. Cela montre que l'adsorption de E3 sur la surface de l'acier en milieu HCl suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

A partir de l'équation III.10, la valeur de  $\Delta G_{ads}^0$  calculée est trouvée égale à -22,87 kJ/mol, indiquant que notre inhibiteur est physisorbé sur la surface métallique.

### III.3.4- Étude de l'influence de la température

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur de E3, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 20-80°C à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires et transitoire.

#### III.3.4.1- Courbes de Tafel

La Figure III.35 présente l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 0,5M pour la concentration seuil de 0,3 g/l de E3.

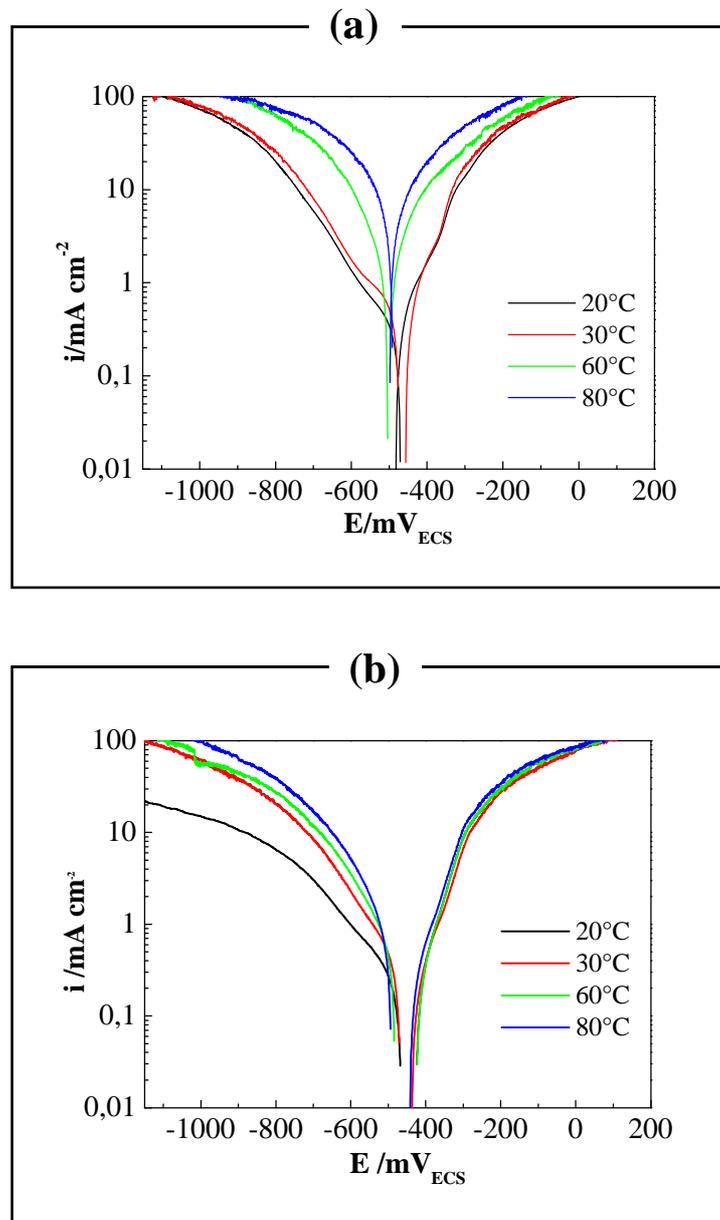


Figure III.35. Effet de la température sur les courbes de Tafel de l'acier en milieu HCl 0,5M (a) en absence et (b) en présence de 0,3 g/l de E3.

Les valeurs de densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice de E3 en fonction de la température sont données dans le tableau III.10. Nous remarquons que l'augmentation de la température provoque un accroissement de  $i_{corr}$  et une diminution de l'efficacité inhibitrice de l'ordre de 8 % quand l'écart de température est de 40°C. Nous retrouvons un comportement similaire quand le solvant utilisé est l'eau. L'ajout du méthanol avec l'eau ne modifie pas de manière importante le comportement de l'inhibiteur. Nous pouvons conclure que cet extrait reste efficace aux températures assez élevée et cela grâce à sa stabilité.

**Tableau III.10.** Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 0,5M en absence et en présence de 0,3 g/l de E3.

Températures (°C)	Concentrations (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ %
20	Blanc	1,25	-
	0,3	0,17	86,51
30	Blanc	1,56	-
	0,3	0,43	72,44
60	Blanc	4,55	-
	0,3	1,16	74,51
80	Blanc	6,42	-
	0,3	2,69	58,1

La figure III.36 illustre la variation du logarithme de la densité de courants de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. De ces droites, nous évaluons les énergies d'activation qui sont respectivement de 23,85 kJ.mol<sup>-1</sup> et 35,62 kJ.mol<sup>-1</sup> en absence et en présence de E3.

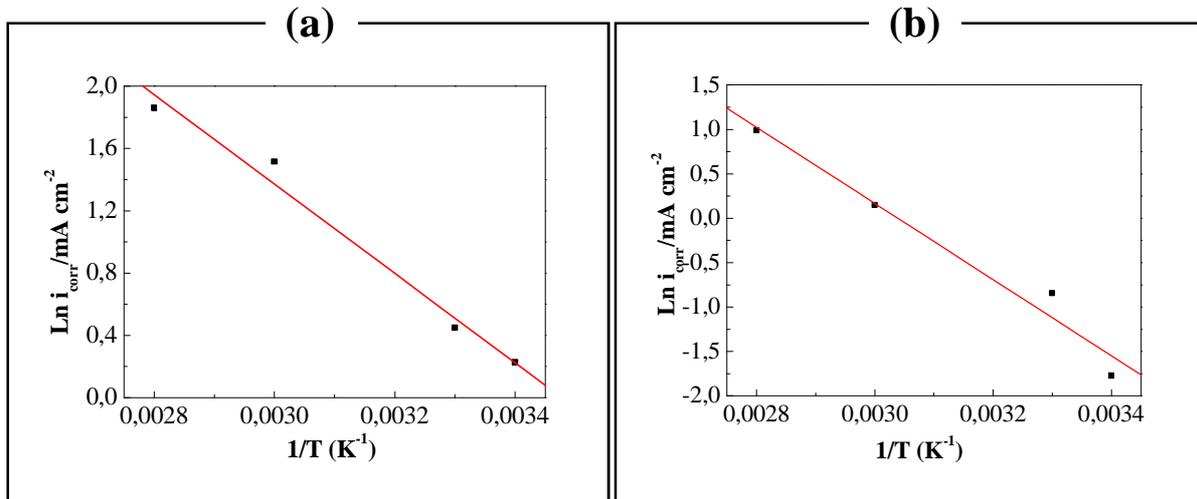
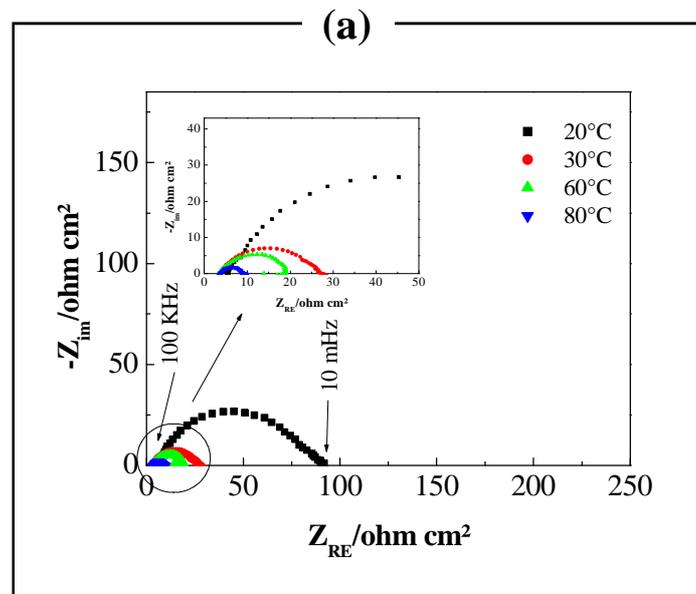


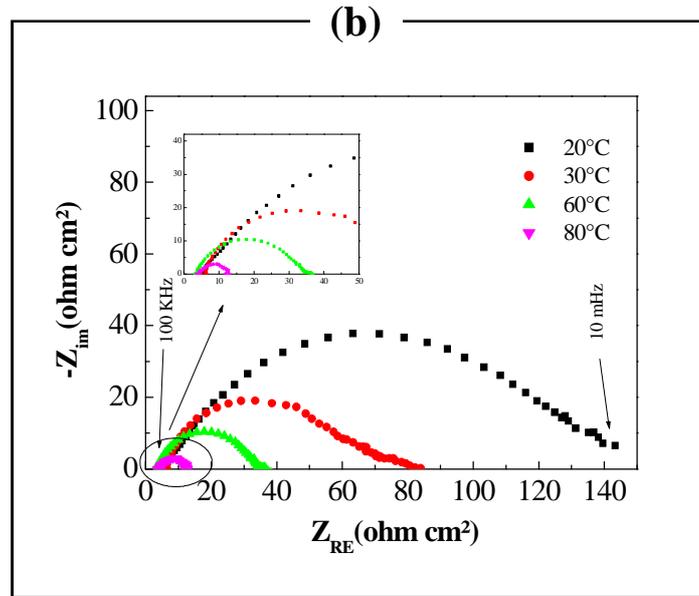
Figure III.36. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier dans (a): HCl 0,5M, (b): HCl 1M + 0,3 g/l de E3.

L'inspection des données montre que l'énergie d'activation est supérieure en présence d'inhibiteur qu'en son absence ce qui est attribuée à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier.

### III.3.4.2- Tracé des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion

La figure III.37 montre les spectres d'impédance électrochimique obtenus à différentes températures au potentiel de corrosion en absence et en présence de 0,3 g/l de E3. Quelle que soit la concentration, les diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive.

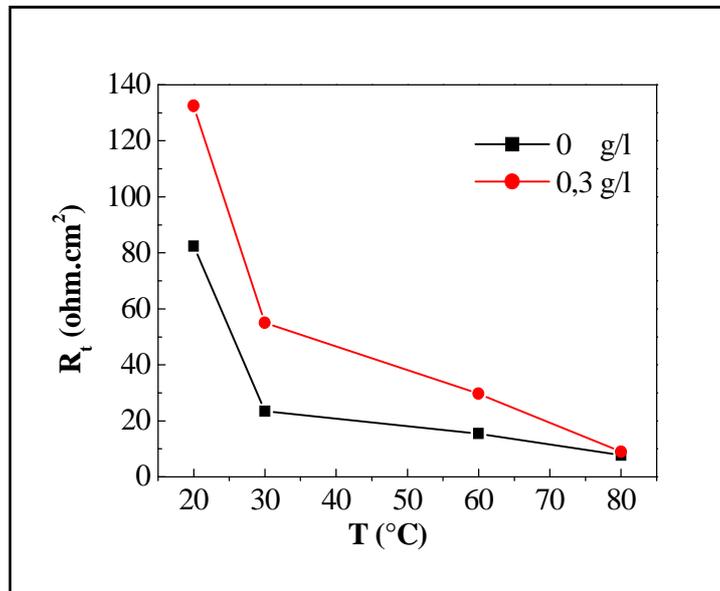




**Figure III.37.** Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion (a) en absence et (b) en présence de l'inhibiteur à différentes températures.

D'un point de vue qualitatif, nous observons que la résistance de transfert ( $R_t$ ) décroît avec l'élévation de la température. Cette décroissance est plus marquée quand l'inhibiteur est présent.

Les variations de la résistance de transfert en fonction de la température dans le milieu HCl 0,5M sans et avec inhibiteur sont illustrée sur la figure III.38.

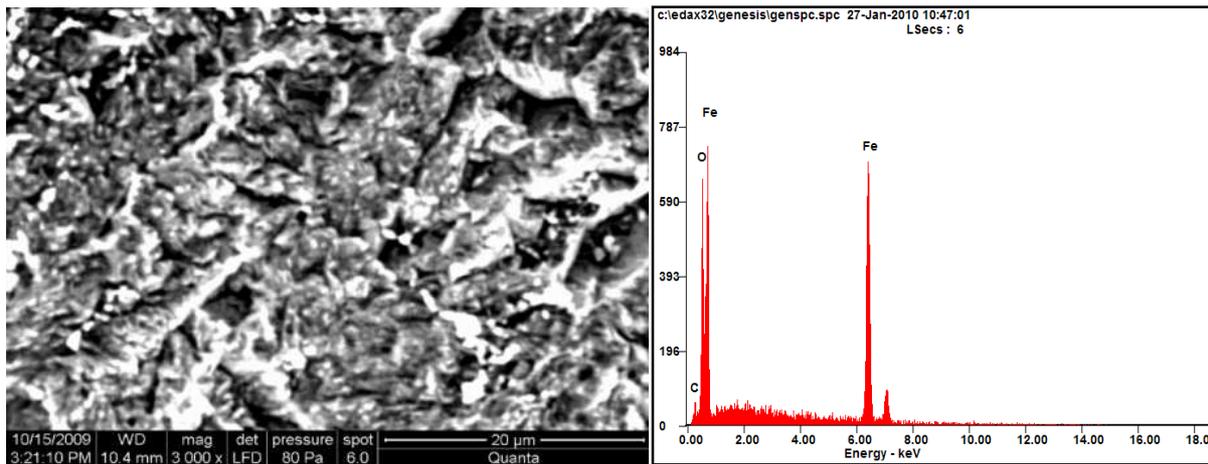


**Figure III.38.** Variation de  $R_t$  en fonction de la température dans HCl 0,5M sans et avec 0,3 g/l de E3.

### III.3.5- Observation de la surface par MEB et analyse EDX

#### — En absence d'inhibiteur

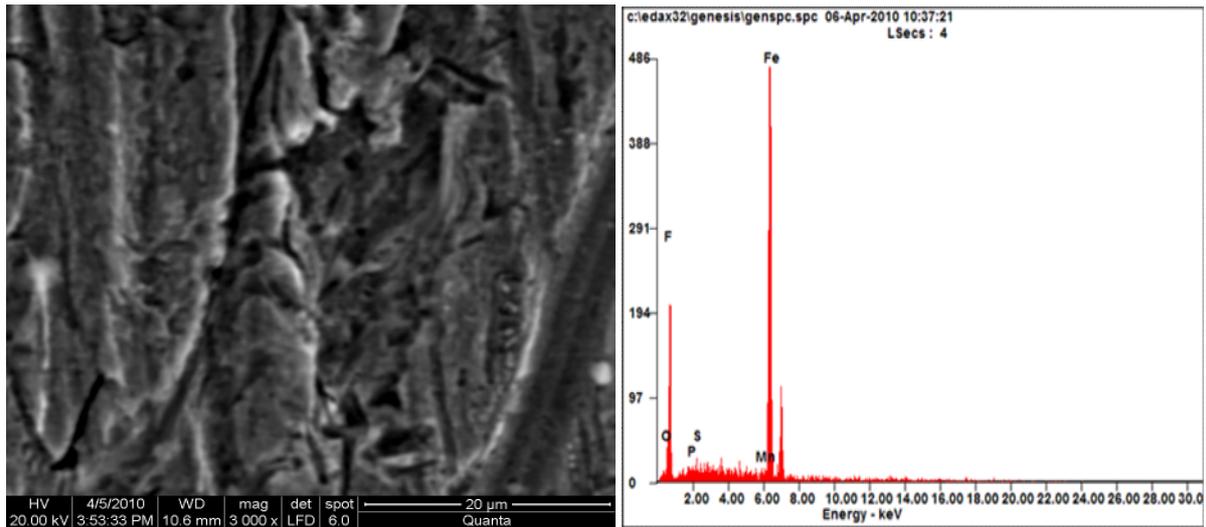
La figure III.39 (a) montre la morphologie de la couche de produits de corrosion formée après 24 h d'immersion dans la solution de HCl à 0,5M. Nous remarquons que la surface de l'électrode est attaquée avec formation d'oxyde/hydroxyde de fer. L'analyse EDX révèle la présence d'oxygène et de fer. Ceci doit correspondre vraisemblablement à la structure d'un composé d'oxyde/hydroxyde de fer.



*Figure III.39 (a). Micrographie (MEB) et analyse EDX de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans HCl 0,5M.*

#### — En présence d'inhibiteur

La figure III.37 (b) montre la morphologie de la couche formée après 24 h d'immersion dans la solution contenant 0,3 g/l d'inhibiteur E3. L'analyse EDX réalisée sur cette électrode montre la présence d'oxygène, de fluor, de phosphore, de soufre, de manganèse et de fer.



**Figure III.39 (b).** Micrographie (MEB) et analyse EDX de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans HCl 0,5M+0,3 g/l de E3.

### III.4- CONCLUSION

A partir de cette étude sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl, nous constatons d'une façon générale la présence d'un pouvoir d'inhibiteur satisfaisant des trois extraits de la plante d'Ortie. Un ensemble de résultats a été obtenu par l'application de différentes méthodes. Le résumé des résultats trouvés est cité dans ce qui suit:

- L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend du solvant utilisé et de leur concentration et l'évaluation de leur pouvoir inhibiteur a révélé que E1 est l'inhibiteur le plus efficace,
- Ces inhibiteurs agissent par effet de seuil et avec un mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir,
- Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  et de  $E_a$  calculées, indiquent que E2 est chimisorbé, tandis que E1 et E3 sont physisorbés sur la surface métallique.
- Les courbes de polarisation montrent que E1 est un inhibiteur mixte à tendance anodique dans le milieu étudié, E2 et E3 sont des inhibiteurs essentiellement cathodiques.

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] M. E. Lucchesi «Extraction sans solvant assistée par micro-ondes conception et application à l'extraction des huiles essentielles» thèse de doctorat, université de la réunion (2005).
- [2] M. A. Migahed «Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide» Prog. Org. Coat. **5491** (2005) 98.
- [3] J. M. Abdel-Kader, A. A. EL-Warraky, A. M. Abdel-Aziz «Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution: Part 1: Behaviour in distilled water» Br. Corros. J. **33** (2) (1998) 139.
- [4] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 1186.
- [5] K. E. Heusler, G. H. Cartledge, J. Electrochem. Soc. **108** (1961) 732.
- [6] K. O. Orubite, N. C. Oforika «Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb» Mat. Lett. 58 (2004) 1768.
- [7] A. D. Mercier «Proceedings of the 5<sup>th</sup> European Symposium of Corrosion Inhibitors» Ann. Univ. Ferrara (Italie) (1980) p. 553.
- [8] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač «Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors» Corros. Sci. **50** (2008) 1498.
- [9] F. S. de Souza, A. Spinelli «Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel» Corros. Sci. **51** (2009) 642.
- [10] O. K. Abiola, J.O.E. Otaigbe «The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution» Corros. Sci. **51** (2009) 2790.
- [11] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi «Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid)» Corros. Sci. **51** (2009) 1935
- [12] Lawrencet Brian M. 2000. «Essential oils: from agriculture to chemistry» The International Journal of Aromatherapy, 10: 82-98.

- [13] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua et R. Kherrat «Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement» *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 11 N°3 (2008) 357.
- [14] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K. Lyer «Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel» *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1478.
- [15] Mohammed A. Amin, Sayed S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini et Rady S. Bayoumi «The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by Succinic acid Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies» *Electrochimic. Acta* **52** (2007) 3588.
- [16] F. Bentiss «Hétérocycles Pentaatomiques: Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes» *Habilitation A Diriger Des Recherches, Université Des Science et Technologies de Lille* (2006).
- [17] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk «Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel» *Mat. Chem. Phys.* **85** (2004) 420.
- [18] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek «2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid» *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 1371.
- [19] A.Y. El-Etre «Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel» *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 8521.
- [20] Z. Stoinov, *Electrochim. Acta.* **35** (1990) 1493.
- [21] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion «Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid» *Corros. Sci.* **46** (2003) 387.
- [22] J.A. DEAN «*langé's Handbook of Chemistry*» éd. Sd, MCGRAW-Hill, New York, (1973) p. 148.
- [23] G. K. Gomma «Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe<sup>2+</sup> ion» *Mat. Chem. Phys.* **52** (1998) 200.
- [24] G. K. Gomma «Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric acid» *Mat. Chem. Phys.* **55** (1998) 131.

- [25] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-lakhdar, B. Hamouti, M. Benkaddour, a. Mansri «Poly(4-vinylpyridine-poly(3-oxide-ethylene) tosyle) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80°C» *Corros. Sci.* **46** (2004) 2421.
- [26] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda «New synthesised pyridazine derivatives as effective inhibitors for the corrosion of pure iron in HCl medium». *Prog. Org. Coat.* **45** (2002) 373.
- [27] A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar «Poly (4-vinylpyridinepoly-(3-oxide-ethylene) tosyle) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80°C» *Corros. Sci.* **46** (2004) 2421.
- [28] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi «Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media» *Appl. Surf. Sci.* **249** (2005) 375.
- [29] E. Hamner Norman «Scope and importance of inhibitor technology» cite dans: C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, 1973, p.28.
- [30] AUDISIO S. Ed. Le Livre multimédia de la corrosion [CDROM]. Lyon : LPCI, INSA de Lyon, 1999.
- [31] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives» *Corros. Sci.* **45** (2003) 33.
- [32] O. Radovici citée dans: Proceedings of the 2nd European Symposium of Corrosion Inhibitors», *Ann. Univ. Ferrara (ITALIE)*, 1965, p. 178.
- [33] E. E. Oguzie «Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel» *Corros. Sci.* **50** (2008) 2993.
- [34] A.Y. El-Etre «Inhibition of c-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root» *Mat. Chem. Phys.* **108** (2008) 278.
- [35] N. Hackerman, E. L. Cook, *J. Electrochem. Soc.* **97** (1950) 2.
- [36] E. Ahlberg, M. Friel, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 190.
- [37] N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barannik «Metallic Corrosion Inhibitors» Pergamon Press, Oxford, London (1960).

- [38] A.Y. El-Etre «Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves» *J. Colloid. Int. Sci.* **314** (2007) 578.
- [39] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J.P. Millet, B. Normand «Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy» *Electrochim. Acta.* **51** (2005) 1076.
- [40] A.Y. El-Etre «Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root» *Mat. Chem. Phys.* **108** (2008) 278.
- [41] E. P. Abrahamson, S. L. Lopata, Calculated from ICSD using POWD-12<sup>++</sup>, *Trans. Met. Soc. AIME.* **236** (1966) 76.
- [42] A.N. Shmakov, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya, A.L. Chuvilin, L.P. Solovèra, *J. Appl. Crystallorg.* **28** (1995) 141. Calculated from ICSD using POWD-12<sup>++</sup>, (1997).
- [43] N. Hackerman, E. Mc Cafferty, *Proceedings of the Fifth International Congress on Metallic Corrosion*, Houston, TX (1974) p. 542.
- [44] A. Bouyanzer, L. Majidi, B. Hammouti «Inhibition of steel corrosion in 1M HCl by essential oil of cedre» *Phys. Chem. News* **37** (2007) 70.
- [45] M. Duprat, Thèse présentée à l'INP, Toulouse, 1981

# CHAPITRE IV

## CORROSION ET PROTECTION DE L'ACIER DANS LE MILIEU NaCl À 3% PAR L'INHIBITEUR E1

---

*Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique de la corrosion et de la protection de l'acier dans le milieu NaCl 3% en absence et en présence de l'inhibiteur. L'inhibiteur testé est celui jugé le plus efficace en milieu HCl 0,5M, à savoir celui extrait par la méthode à reflux (noté E1).*

*Cette étude a été réalisée à l'aide des techniques électrochimiques et par gravimétrie en testant l'effet de la concentration de l'inhibiteur et de la température sur l'efficacité de la protection de la corrosion. Certaines techniques d'analyse de surface (MEB et EDX) ont été également utilisées en vue d'appuyer les résultats obtenus par les techniques précédentes.*

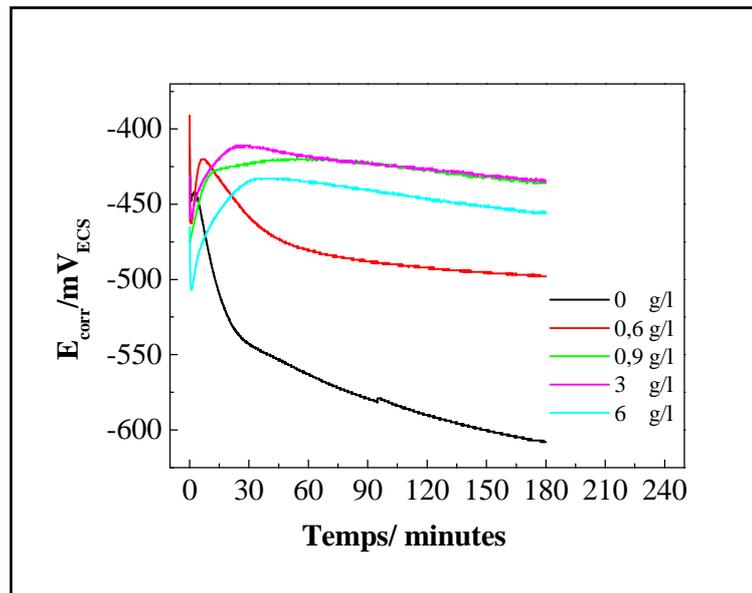
---

## IV.1- ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE

### IV.1.1- Suivi des potentiels de corrosion en fonction du temps de l'électrode de travail

La figure IV.1 présente l'évolution du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) en fonction du temps, dans le milieu NaCl 3% pour différentes concentrations en inhibiteur E1. Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

La courbe chronopotentiométrique, pour l'essai réalisé dans la solution exempte d'inhibiteur évolue rapidement, notamment pendant les premières minutes d'immersion vers des valeurs de plus en plus négatives en potentiel. Ce comportement est lié au phénomène de dégradation de l'état de surface de l'électrode de travail par une corrosion marquée.



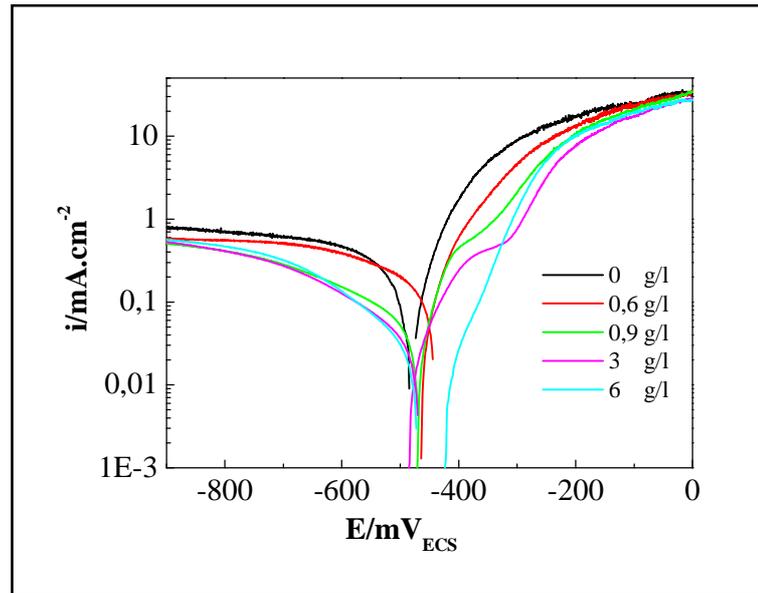
**Figure IV.1.** Evolution du potentiel de corrosion de l'électrode d'acier en fonction du temps dans NaCl à 3% à différentes concentrations de E1.  $\omega = 500 \text{ tr. mn}^{-1}$

Les essais réalisés en présence de l'inhibiteur se caractérisent par un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. L'évolution du potentiel, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice. Néanmoins, l'anoblissement du potentiel atteint une valeur limite pour la teneur en inhibiteur de 0,9 g/l. Au-delà de cette valeur, le potentiel se stabilise (pour 3 g/l) ou rechute de nouveau (pour 6 g/l). Pour des concentrations en inhibiteur supérieures à 3 g/l, nous observons le même phénomène que dans le milieu HCl 0,5M, c'est-à-dire, après la saturation de la surface de l'acier par l'inhibiteur, celui-ci se détache et provoque l'altération de l'acier qui se traduit par la chute du potentiel.

Pour confirmer et compléter ces résultats, nous proposons dans ce qui suit une étude de l'effet de l'inhibiteur vert par la voltampérométrie et par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

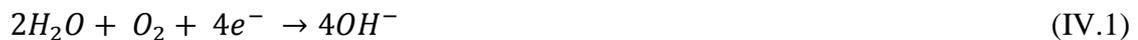
#### IV.1.2- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier en absence et en présence de E1 sont présentées sur la figure IV.2.



**Figure IV.2.** Courbes de Tafel relatives à l'acier dans NaCl 3% à différentes concentrations en inhibiteur.  $v_b=1\text{mV s}^{-1}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

En absence et en présence de l'inhibiteur, les courbes cathodiques présentent un palier de courant de diffusion limite relatif à la réaction de réduction l'oxygène dissous suivant la réaction IV.1:



En effet, divers travaux ont été réalisés pour étudier le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone en milieux neutres aérés [1,2], où il est montré que le processus de corrosion est contrôlé par la réduction de l'oxygène. Cette réaction est sous contrôle diffusionnel ou mixte, où le transport de l'oxygène a lieu dans la phase liquide et/ou à travers une couche poreuse de produits de corrosion [3,4].

Pour les valeurs des concentrations testées, nous notons une diminution de la densité de courant cathodique jusqu'à la valeur de 0,9 g/l en inhibiteur; valeur seuil trouvée ci-dessus.

Au-delà du potentiel donné par  $E = -0,06 \text{ pH}$ , soit  $E = -0,8 V_{ECS}$ , la contribution de la décharge de l'eau pour donner de l'hydrogène selon l'équation IV.2 est thermodynamiquement possible.



L'exploitation des courbes anodiques et cathodiques dans la représentation de Tafel a permis de déterminer des paramètres de la corrosion de l'acier dans ce milieu contenant différentes concentrations en E1 (tableau IV.1).

**Tableau IV.1.** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif NaCl 3% contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
0	0,242	-480,58	135,52	-
0,6	0,152	-456,19	213,60	37,2
0,9	0,039	-471,79	736,82	83,9
3	0,038	-475,38	895,51	84,2
6	0,141	-444,07	-	41,7

Ainsi les résultats obtenus révèlent que:

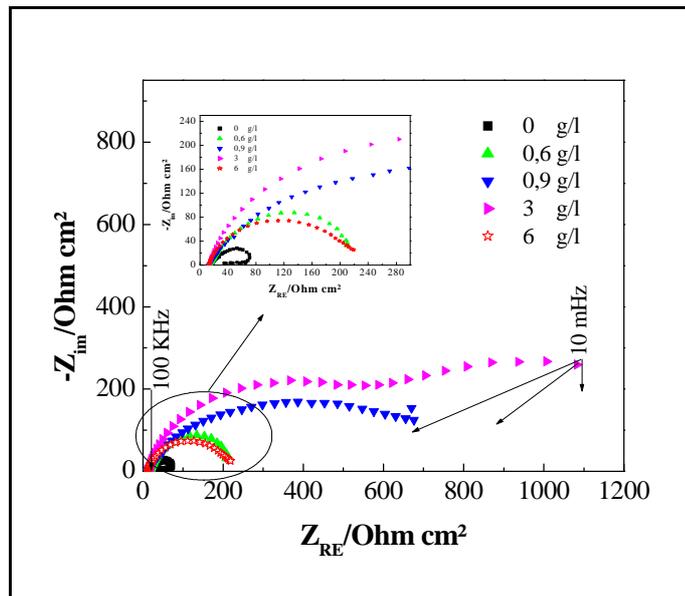
- La densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur alors que la résistance de polarisation augmente, jusqu'à la concentration optimale de 0,9 g/l (avec 3 g/l les résultats sont confondus avec ceux trouvés avec 0,9 g/l, d'où le choix de 0,9 g/l comme concentration optimale).
- L'efficacité  $\eta$  augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur de l'ordre de 84 % pour 0,9 et 3 g/l. Ceci confirme l'évolution des potentiels de corrosion trouvés précédemment.
- Les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs positives en présence de l'inhibiteur suite à son action d'adsorption sur la surface de l'acier [5]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en chronopotentiométrie. Ces évolutions de potentiel nous laissent penser que l'action principale de notre inhibiteur est plutôt de type anodique.

**VI.1.3- Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion**

La figure IV.3 présente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en E1. Ces tracés sont effectués à température ambiante et dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 10 mHz.

En présence de l'inhibiteur, une amélioration de la résistance à la corrosion se caractérise, sur les diagrammes d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles.

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance son donnés dans le tableau IV.2.



**Figure IV.3.** Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier dans NaCl à 3% obtenus pour différentes concentrations en inhibiteur à  $E_{corr}$ .

**Tableau IV.2.** Paramètres de la corrosion de l'acier, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif NaCl 3% contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur.

Concentration de l'inhibiteur (g/l)	$R_e$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (mF.cm <sup>-2</sup> )	$\eta$ (%)
0	14,28	84,37	4,764	-
0,6	13,26	234,4	3,194	32.95
0,9	12,25	547,1	0,835	82.47
3	10,70	682,9	0,969	79.66
6	12,28	215,6	3,211	32.59

En présence et en absence de l'inhibiteur, la résistance de l'électrolyte reste presque constante.

En absence de l'inhibiteur, la faible valeur de la résistance de transfert obtenue pour l'acier dans la solution corrosive témoigne de la corrosion de l'acier dès l'immersion. La valeur élevée de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant son maintien au potentiel de corrosion [6].

En présence de l'inhibiteur vert, les valeurs de la résistance de transfert  $R_t$  augmentent avec l'augmentation de la concentration en E1 jusqu'à une concentration de 0,9 g/l en inhibiteur. Cette variation de  $R_t$  dénote de la protection du métal contre la corrosion. Pour les concentrations en E1 supérieures, la valeur de  $R_t$  rechute de nouveau; ainsi, pour cette concentration l'efficacité inhibitrice est amoindrie. Nous pensons que cet effet est peut-être dû à la désorption de E1 mettant ainsi à nu une partie de l'électrode.

La capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) estimée dans ces conditions présente une variation décroissante en fonction de la concentration en inhibiteur (tableau IV.2). Ce résultat est en relation avec la texture de la surface de l'électrode (variation de la rugosité) dû à une variation du taux de recouvrement de cette dernière par l'adsorption de l'inhibiteur. En terme électrique, ce recouvrement par E1 chasse les espèces chargées existantes initialement sur la surface de l'électrode, ce qui diminue sa capacité, d'où cette décroissance de  $C_{dl}$ .

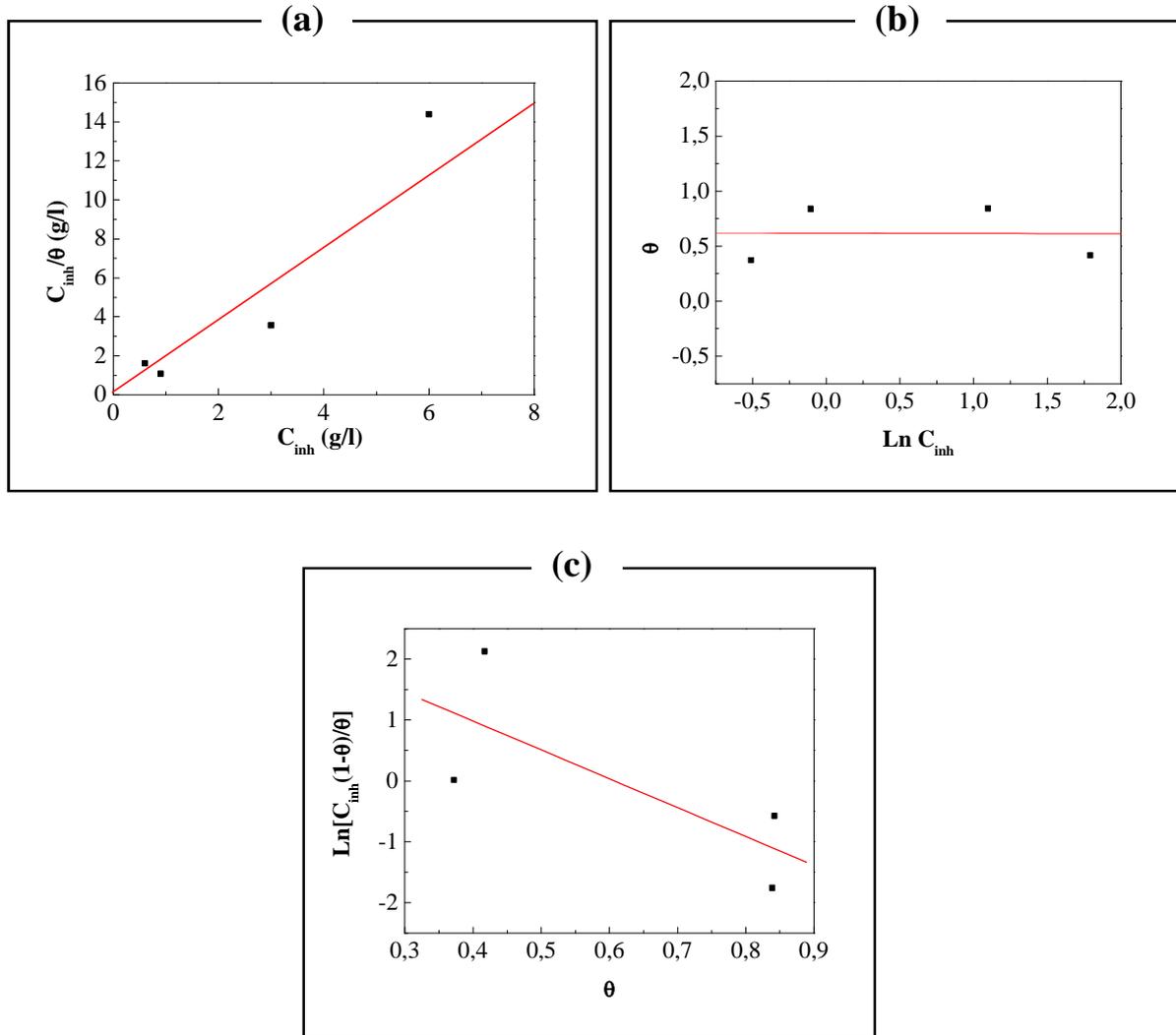
Les mesures d'impédances confirment que l'efficacité de cet inhibiteur est la meilleure à la concentration de 0,9 g/l en E1, avec une valeur de 82 % en accord avec les résultats électrochimiques obtenus précédemment (84%).

## IV.2- ISOTHERME D'ADSORPTION

Les résultats de l'impédance électrochimique ou de polarisation peuvent être analysés en termes d'adsorption. Ainsi, différentes isothermes d'adsorption comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures IV.4 (a), (b) et (c)). Selon les isothermes décrites précédemment,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur ( $C_{inh}$ ).

La variation de  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  en fonction de  $C_{inh}$  est linéaire, indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur, en milieu neutre, suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est proche de 1, confirmant la validité du modèle choisi.

Le même type d'adsorption a été trouvé dans le milieu corrosif HCl. Le milieu corrosif n'influe pas sur le mécanisme d'adsorption qui est propre aux constituants de l'inhibiteur.



**Figure IV.4.** Isotherme d'adsorption selon le modèle de (a) Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier dans NaCl à 3% en présence de l'inhibiteur vert.

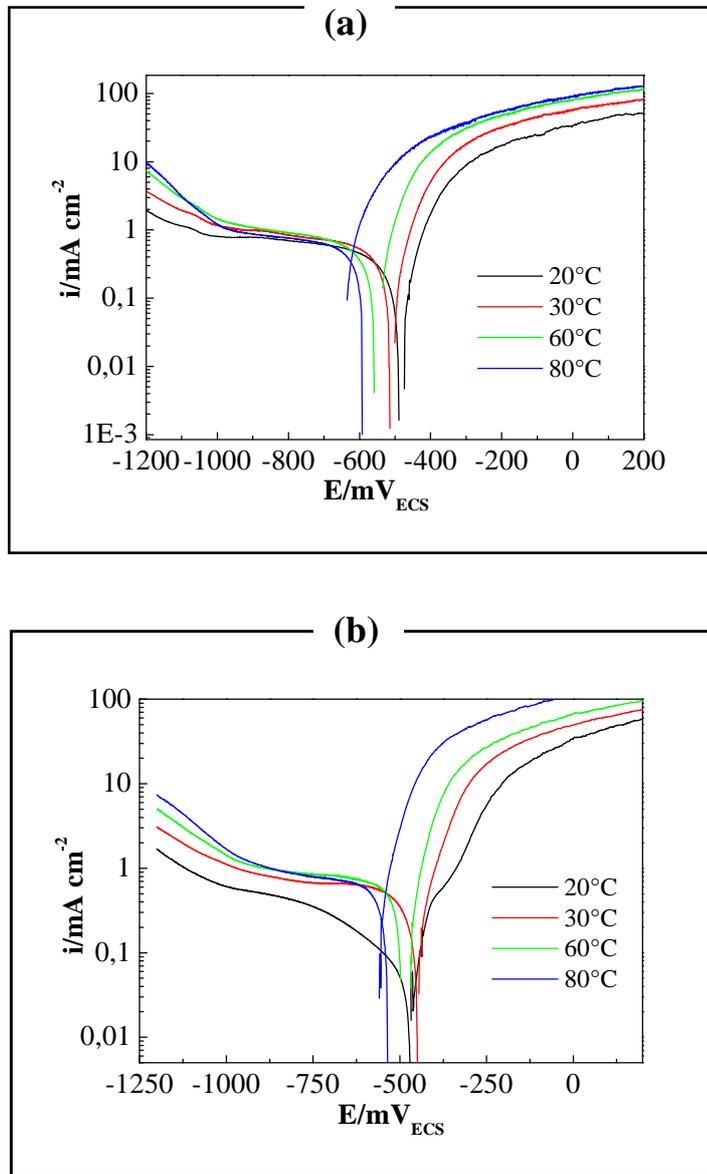
La valeur de  $\Delta G_{ads}^0$  calculée à partir de l'équation III.10 est égale à -23,05 kJ/mol, plus négative que -20 kJ/mol, montrant que cet inhibiteur est physisorbé sur la surface métallique.

### IV.3- EFFET DE LA TEMPERATURE

L'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur du produit vert étudié en milieu NaCl a été également réalisé dans les mêmes conditions qu'en milieu acide. Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition de l'inhibiteur, pour la concentration seuil de 0,9g/l, sont présentées respectivement sur les figures IV.5 (a) et (b).

Les paramètres de la corrosion de l'acier en fonction de la température sont présentés dans le tableau IV.3.

Au vu des résultats obtenus, nous remarquons que dans ce milieu neutre, l'efficacité inhibitrice de E1 diminue de manière importante quand la température est augmentée.



**Figure IV.5.** Courbes de Tafel (a) dans NaCl 3% seul et (b) dans NaCl 3% contenant 0,9 g/l en inhibiteur à différentes températures.  $v_b=1\text{mV/s}$  et  $\omega = 500 \text{ tr.mn}^{-1}$

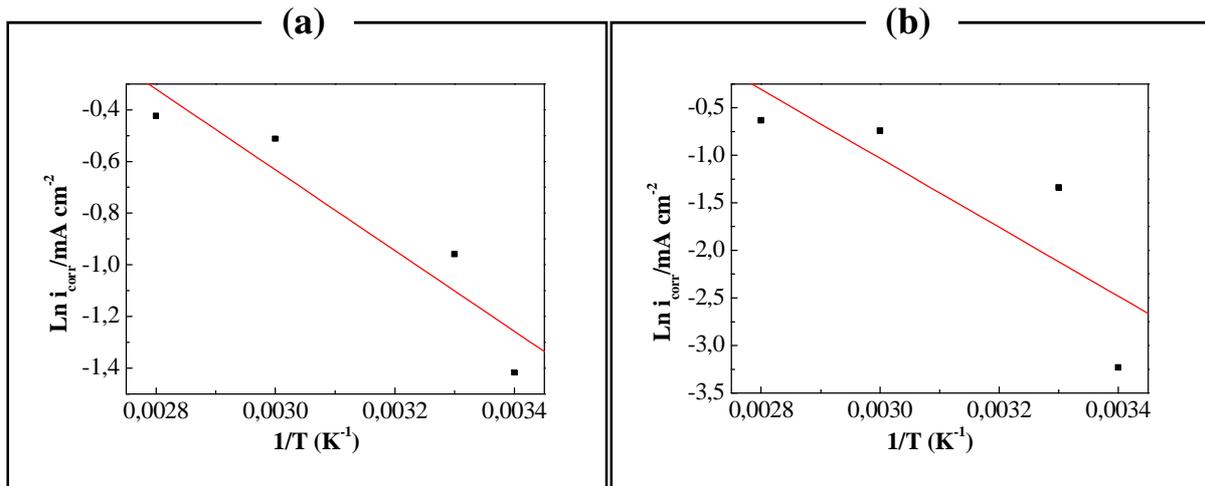
En effet, l'efficacité inhibitrice diminue rapidement avec la température et atteint une valeur minimale de 18,8% à la température de 80°C. En revanche, en milieu acide chlorhydrique 0,5M, le pourcentage du pouvoir inhibiteur est plus élevé et atteint une valeur de 70,3% à la même température de 80°C. Cette différence d'efficacité est généralement

attribuée à la forte tendance d'adsorption de l'inhibiteur en milieu acide comparé au milieu neutre.

**Tableau IV.3.** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl à 3% sans et avec 0,9 g/l de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Températures (°C)	Concentrations (g/l)	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$b_a$ (mV/dec)	$b_c$ (mV/dec)	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$\eta$ %
20	Blanc	0,242	-480,58	94,75	369,83	135,52	-
	0,9	0,039	-471,79	98,35	201,51	727,49	83,9
30	Blanc	0,383	-510,78	92,16	540,18	89,37	-
	0,9	0,262	-453,63	84,24	279,39	107,41	31,6
60	Blanc	0,599	-553,66	92,16	-	66,89	-
	0,9	0,476	-485,75	84,24	632,72	69,21	20,5
80	Blanc	0,654	-627,39	85,76	-	57,01	-
	0,9	0,531	-552,42	69,09	652,72	51,15	18,8

Le tracé du  $\text{Ln } i_{corr} = f(1/T)$  sans et avec 0,9 g/l de E1 donne une droite (figure IV.6). A partir des pentes de ces droites et en utilisant la relation d'Arrhenius, les énergies d'activation ont été évaluées. La valeur de cette dernière  $E_a$  est estimée à 12,99 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la solution sans inhibiteur et à 30,13 kJ.mol<sup>-1</sup> pour celle contenant 0,9 g/l en inhibiteur E1.



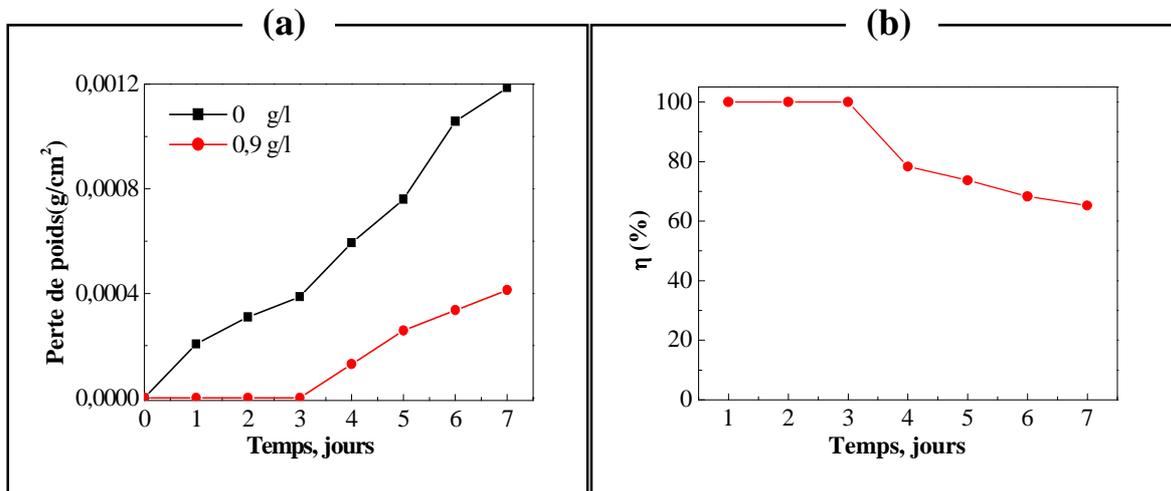
**Figure IV.6.** Variation de  $\text{Ln } i_{corr}$  en fonction de  $1/T$  pour l'activation de l'acier dans NaCl à 3% (a) en absence et (b) en présence de 0,9 g/l de l'inhibiteur vert.

Nous remarquons que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'inhibiteur qu'en son absence. Cette augmentation de la valeur de  $E_a$  en présence de l'inhibiteur vert est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [7]. Nous constatons que l'adsorption du produit vert sur la surface de l'acier se fait aussi par des liaisons de natures électrostatiques dans le milieu neutre. Ce phénomène est également constaté en milieu acide.

#### IV.4- ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE

La perte de poids des échantillons d'acier est suivie pendant 7 jours d'immersion, à la température ambiante, dans la solution de NaCl 3% en absence et en présence de 0,9 g/l d'inhibiteur vert. Les résultats sont donnés sur les figures IV.7 (a) et (b).

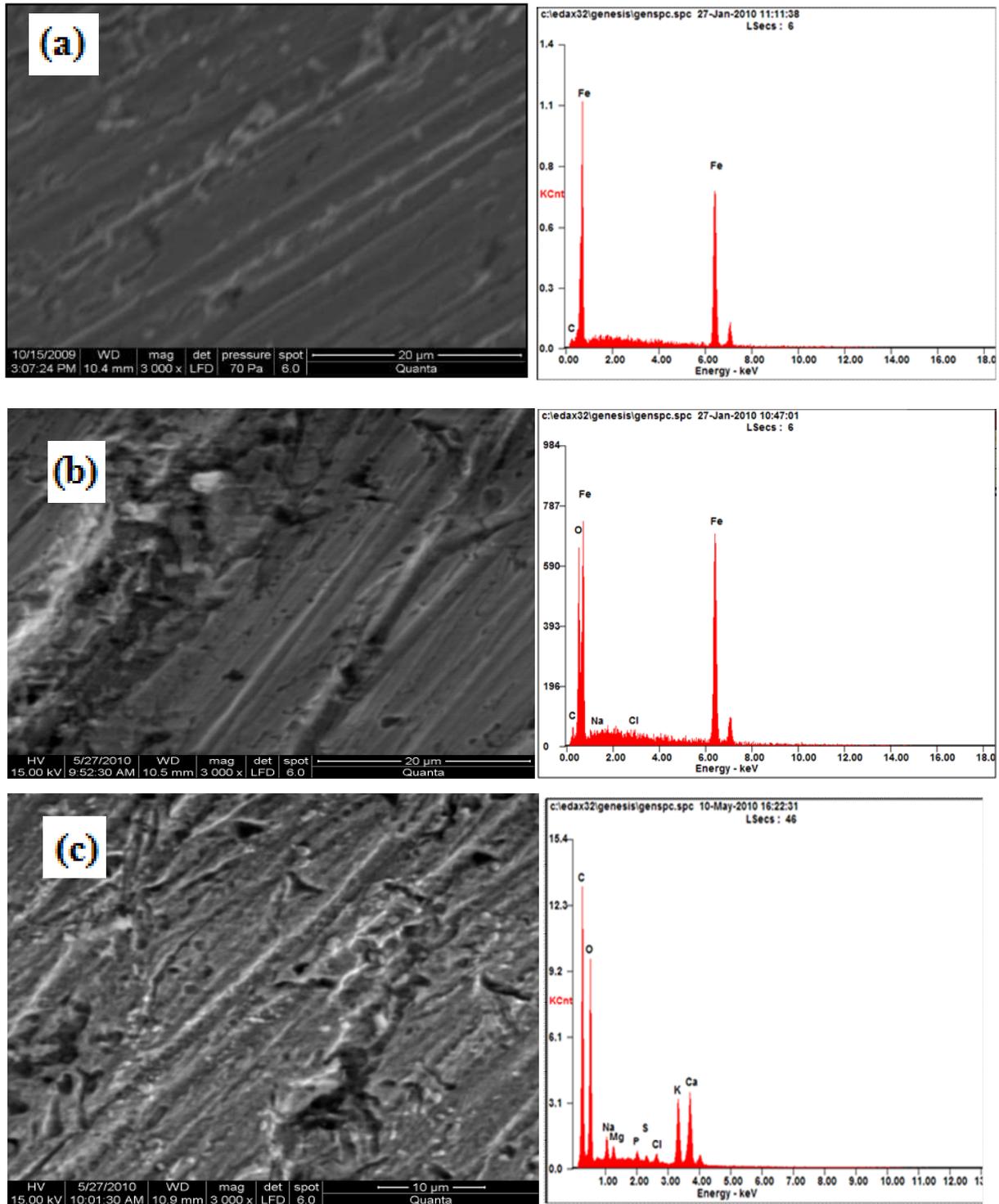
Nous constatons que l'électrode immergée dans la solution qui contient l'inhibiteur est totalement protégée jusqu'à 3 jours d'immersion (efficacité inhibitrice de 100 %).



**Figure IV.7.** (a) Variation de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice de EI (0,9 g/l) sur la corrosion de l'acier dans NaCl 3% en fonction du temps d'immersion.

#### IV.5- OBSERVATION DE LA SURFACES PAR MEB ET ANALYSE EDX

L'observation au MEB de la surface après immersion dans la solution exempte d'inhibiteur pendant 24 h (figure IV.8a) montre la dégradation de la surface due à la présence d'une couche de produits de corrosion dont l'analyse d'éléments par EDX montre l'apparition de pics attribués à l'oxygène, carbone, fer, sodium et chlore. La présence de l'oxygène révèle la présence d'un oxyde. Les deux derniers éléments sont propres à l'électrolyte.



**Figure IV.8.** Photographie MEB et analyse EDX de la surface de l'électrode (a) témoin, (b) dans la solution NaCl seul et (c) dans NaCl+0,9 g/l de EI après 24h d'immersion.

En présence d'inhibiteur, l'analyse EDX révèle l'absence du fer témoignant de l'adsorption de l'inhibiteur en recouvrant de manière efficace la totalité de la surface de l'échantillon. Les pics relatifs au carbone, oxygène, sodium, magnésium, phosphore, soufre, chlore, potassium et calcium appartiennent à l'extrait (voir annexe B).

#### IV.6- CONCLUSION

L'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait d'Ortie obtenu par la méthode à reflux noté E1 sur la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3 % a montré que cet extrait aqueux agit sur l'inhibition de la corrosion en suivant un mécanisme de type mixte à tendance anodique (en bloquant la dissolution métallique par adsorption). L'efficacité inhibitrice atteinte variant de 79% à 84% pour une concentration seuil de 0,9 g/l en E1 a été trouvée en utilisant deux méthodes d'investigation, à savoir les techniques d'impédances électrochimiques et les tracés de Tafel. Avec la méthode gravimétrique, l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 100 % après 3 jours d'immersion. L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice, les données thermodynamiques obtenues montrent que ce dernier est physisorbé sur la surface d'acier. L'étude par MEB et analyse EDX de l'état de surface de l'électrode montre l'adsorption effective de l'inhibiteur sur l'échantillon. Le type d'adsorption de E1 sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, B. Tribollet, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 761, citée dans: X. H. To, N. Pebere, N. Pelapat, B. Boutevin, Y. Hervaud «A corrosion-protective film formed on a carbon steel by an organic phosphonate» Corros. Sci. **39** (1998) 1925.
- [2] L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki «Impedance spectroscopic study of a steel electrode in condition of scaling and corrosion - Interphase model» Electrochim. Acta. **44** (1999) 4357.
- [3] M. Duprat, M. C. Lafont, F. Moran, F. Dabosi, Electrochem. Acta. 30 (1985) 353, citée dans: Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy, T. Bouissou «A corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by zinc salt/phosphonic acid association» Corros. Sci. **37** (2000) 1823.
- [4] S. Haruyama, T. Tsuru «Passivity of Metals» J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 41.
- [5] J. M. Abdel-Kader, A. A. El-Warraky, A. M. Abdel-Aziz «Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution: Part 1: Behaviour in distilled water» Br. Corros. J. **33** (2) (1998) 139.
- [6] M. Duprat, Thèse présentée à l'INP, Toulouse (1981).
- [7] S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. V. K. Lyer «Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel» J. Electrochem. Soc. **142** (1995) 1478.
- [8] F. Mansfeld, M. W. Kending, W. J. Lorenz «Corrosion Inhibition in Neutral, Aerated Media» J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 29.

# CHAPITRE V

## TENTATIVE PREMIÈRE D'IDENTIFICATION DES CORPS PRÉSENTS DANS L'EXTRAIT MÉTHANOLIQUE

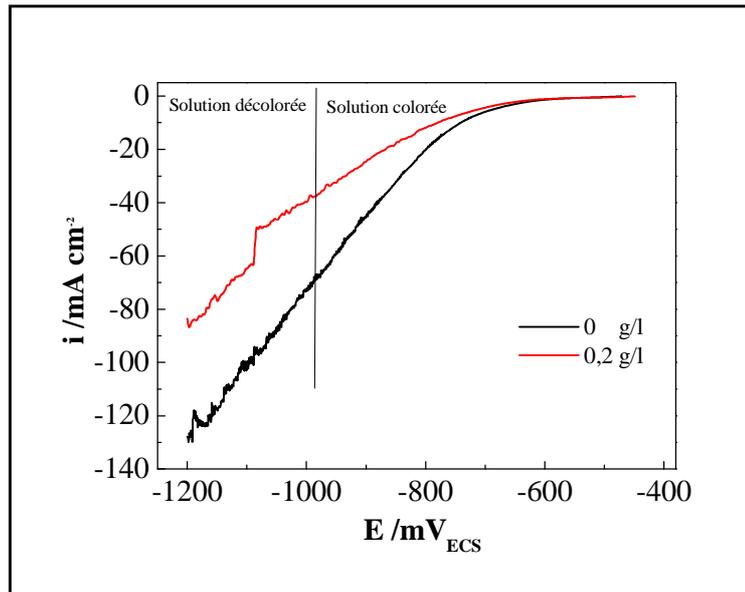
---

*Nous nous proposons de présenter dans cette partie une tentative d'identification des corps présents dans l'extrait obtenu avec le méthanol (E2). Cette étude préliminaire est entamée dans le but de caractériser le(s) corps actif(s) dans la protection de la corrosion. Pour cela, la spectroscopie UV-Visible a été utilisée conjointement avec les courbes cinétiques intensité-potentiel. Le choix de l'extrait méthanolique par rapport aux autres extraits est dicté par le fait que cet extrait, étant coloré initialement, perd sa coloration après l'avoir utilisé en tant qu'inhibiteur de la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène (réaction moteur de corrosion dans notre cas). L'idée que nous voulions élucider est de savoir si la coloration qui a disparu est à l'origine ou non de l'inhibition. Pour cela, plusieurs tests électrochimique et analyse UV-Visible des différentes solutions (colorées et non colorées) ont été entrepris.*

---

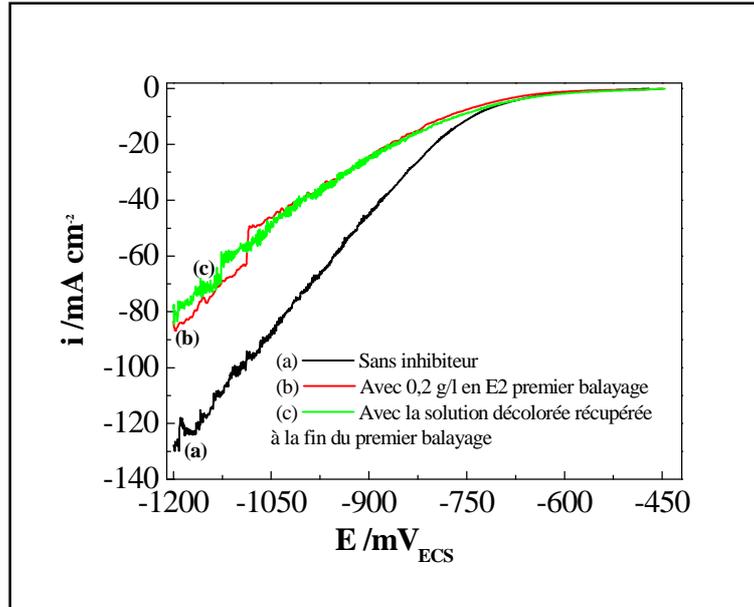
### V.1- Identification de l'élément actif présent dans l'extrait E2 inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 0,5M

Les courbes de polarisations cathodiques de l'acier dans le milieu corrosif d'HCl 0,5M en absence et en présence de 0,2 g/l en E2 (concentration optimale de l'inhibiteur) sont présentées en figure V.1. Ce comportement est décrit en détail dans le chapitre III; mais nous rappelons ici que l'inhibiteur agit de manière notable sur le freinage de la réaction de réduction de l'hydrogène (réaction moteur de corrosion dans ce cas). Avec l'inhibiteur, au début de l'expérience, dans la gamme des potentiels explorés jusqu'à  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , la solution est colorée (marron-vert). Dès que le balayage en potentiel dépasse  $-1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , la solution se décolore. A ce niveau d'expérience, nous pensons que les substances colorées qui ont quitté la solution se sont adsorbées sur la surface pour inhiber la réaction d'hydrogène. Normalement, en suivant ce raisonnement, la solution claire restante ne devrait pas contenir d'éléments actifs vis-à-vis de l'inhibition de la réaction de dégagement d'hydrogène. Nous avons refait la même manipulation avec la solution décolorée récupérée à la fin de la première expérience (figure V.2).



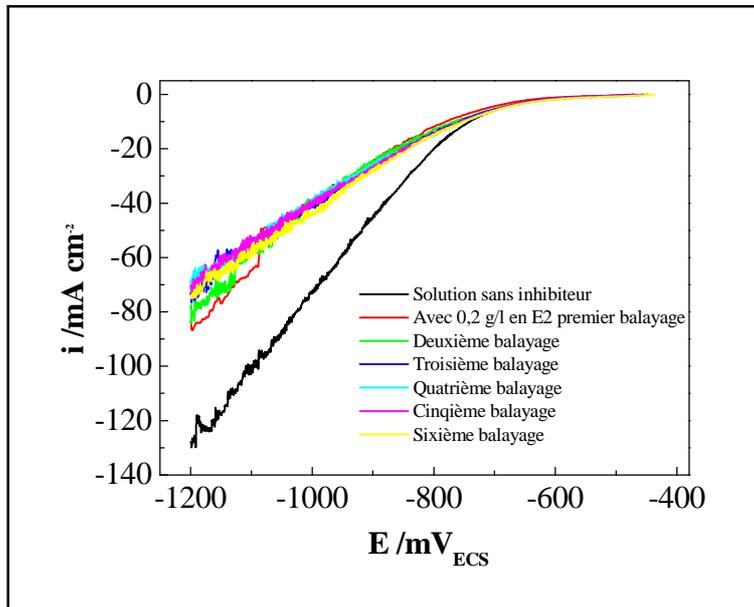
**Figure V.1.** Comportement de la réduction d'hydrogène sur l'acier en absence et en présence de l'inhibiteur.

Nous remarquons que cette dernière courbe est superposée à celle obtenue avec l'inhibiteur fraîchement préparé (solution colorée).



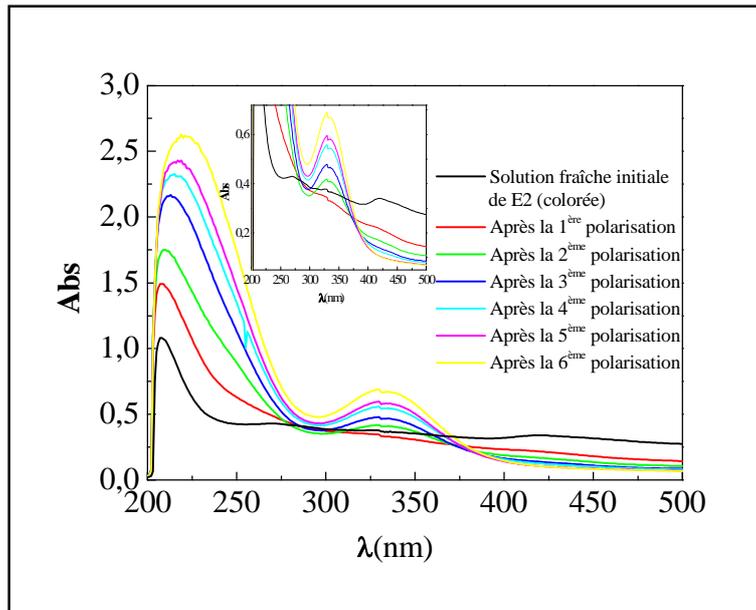
**Figure V.2.** Comportement de la réduction d'hydrogène sur l'acier (a) en absence, (b) en présence de l'inhibiteur coloré (1<sup>er</sup> balayage) et (c) dans la solution décolorée récupérée à la fin du 1<sup>er</sup> balayage.

La même procédure a été reconduite jusqu'au 6<sup>ème</sup> balayage (figure V.3).



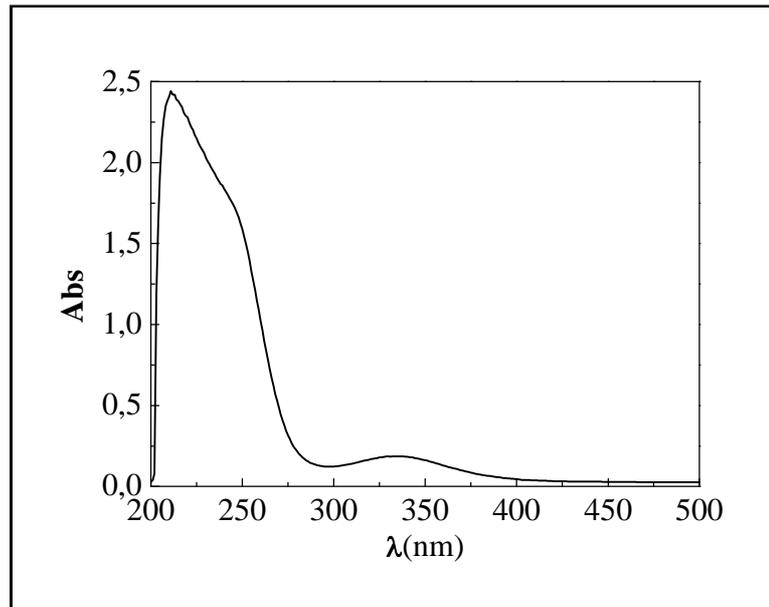
**Figure V.3.** Courbes de polarisation cathodique obtenues dans la solution exempte d'inhibiteur et dans les solutions colorée et décoloré après plusieurs balayages.

Au vu de ces résultats, nous pouvons dire que les éléments colorés ne sont pas la cause de l'inhibition de la corrosion. Pour approfondir notre investigation, nous avons analysé les solutions d'inhibiteur par UV-Visible, d'abord celle fraîchement préparée (solution colorée) et ensuite celles récupérées après chaque polarisation jusqu'à la 6<sup>ème</sup> (solutions décolorées).



**Figure V.4.** Spectres UV-Visible de la solution HCl + 0,2 g/l de E2 initiale après plusieurs polarisations.

Le spectre UV-Visible de la solution fraîchement préparée (solution colorée) présente 3 pics aux longueurs d'ondes suivantes: 417, 330 et 271 nm après la 1<sup>ère</sup> utilisation de l'inhibiteur (courbe 2 de la figure V.4), nous remarquons la disparition des pics 271 et 417 nm. Avec la disparition de ces pics, la solution garde toujours son pouvoir inhibiteur. Nous pouvons conclure à ce niveau que les éléments qui absorbent à ces deux longueurs d'ondes ne sont pas les éléments actifs de l'inhibition de la corrosion. Le pic qui existait à la longueur d'onde 330 nm dans la solution et qui persiste dans les solutions successives peut être attribué à l'élément actif de l'inhibition. D'après l'analyse élémentaire de cet inhibiteur (voir annexe B), parmi les différents éléments présents, il y a l'élément fer qui, d'après la littérature joue un rôle inhibiteur dans la corrosion de certains métaux [1]. Pour conforter cette hypothèse, nous avons analysé par UV-Visible une solution aqueuse préparée contenant des ions de fer (figure V.5). La courbe enregistrée donne effectivement un pic très marqué à la longueur d'onde de 330 nm. Ce résultat met clairement en évidence que l'élément actif dans l'extrait de la plante vis-à-vis de l'inhibition est bien un composé qui contient le fer.



*Figure V.5. Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse contenant des ions de fer*

## V.2. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons montré que parmi les différents éléments extraits par le méthanol de la plante d'Ortie et qui peuvent jouer un rôle actif dans la protection de la corrosion de l'acier est bien un corps qui peut être simple ou complexe mais qui contient du fer.

## V.3. RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

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

# *Conclusion Générale*

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES D'ÉTUDE

---

L'objectif principal de ce travail est de proposer de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'acier en vue de remplacer l'utilisation des inhibiteurs chimiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

En premier lieu, nous nous sommes d'abord intéressés à l'extraction des composés d'Ortie par deux méthodes d'extraction: à reflux dans l'eau et par macération dans le méthanol pur et dans un mélange eau- méthanol à une proportion de 50%; ensuite ces extraits ont été utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion dans deux milieux agressifs, le milieu acide HCl 0,5M et le milieu neutre de chlorure à 3%.

Le mode d'action des différents extraits ainsi que l'effet de leurs concentrations ont été étudiés. Ceci a été réalisé en utilisant plusieurs méthodes telles que: l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, voltampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude a été approfondie en associant, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX). Afin de vérifier l'efficacité de ces extraits vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier, quelques paramètres ont été étudiés (l'effet de la concentration, le temps d'immersion, la température, ...).

En milieu HCl 0,5M, les résultats obtenus ont montré que ces extraits inhibent de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de l'acier. En effet, le suivi du potentiel d'abandon de l'acier en fonction du temps d'immersion a révélé que l'ajout de l'extrait à reflux (E1) fait varier le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives, alors que les extraits obtenus par macération (E2 et E3) déplacent les potentiels de corrosion dans le sens négatif.

L'étude voltampérométrique a montré que la présence de l'extrait E1 dans le milieu corrosif affecte les courants cathodiques et anodiques, tandis que les extraits E2 et E3 fait varier le potentiel cathodiquement. Ce résultat nous laisse penser que E1 suit un mécanisme d'action mixte à tendance anodique, E2 et E3 sont plutôt des inhibiteurs cathodique. Nous notons néanmoins la présence de la concentration seuil efficace. Les mesures par impédance électrochimique a révélé que la capacité de double couche décroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur vert et cela jusqu'à la concentration optimale. Ce phénomène

peut être interprété par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante d'Ortie due à l'adsorption de celui-ci sur la surface de l'acier. Les tracés des taux de recouvrement en fonction de la concentration de l'inhibiteur vert obéissent à l'isotherme de Langmuir.

L'étude de l'influence du temps d'immersion sur les performances inhibitrices de l'inhibiteur vert a été réalisée par les mesures d'impédance électrochimique. Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans un intervalle 20-80°C. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice. La diminution légère du pouvoir protecteur peut être corrélée à une évolution importante de la cinétique de dissolution de l'acier. Ainsi, les énergies d'activation ont été calculées à partir de la vitesse instantanée de corrosion et la température. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs verts E1 et E3 sont typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier, tandis que pour E2, le mécanisme d'adsorption est de type chimique.

L'étude gravimétrique a révélée aussi une efficacité importante pour la protection de l'acier par notre inhibiteur et confirme les résultats électrochimiques obtenus.

Par comparaison de l'efficacité de ces trois extraits vis-à-vis de la protection de l'acier en milieu HCl, il semble que E1 est l'inhibiteur le plus efficace.

En milieu NaCl 3%, l'inhibiteur trouvé précédemment efficace a été également testé. Dans ce milieu aussi, les rendements de protection sont jugés acceptables.

Une tentative d'analyse de notre composé inhibiteur a été menée en vue d'identifier la/les molécule(s) active(s) vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion. Nous avons pu montrer que parmi les différents éléments extraits par le méthanol de la plante d'Ortie et qui peuvent jouer un rôle actif dans la protection de la corrosion de l'acier est bien un corps qui peut être simple ou complexe mais qui contient du fer.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'approfondir avec des techniques plus sophistiquées (RMN, Spectroscopie de masse, CPG-SM,...) pour identifier de manière plus poussée la(es) substance(s) active(s) dans l'inhibition de la corrosion de l'acier. Il est également souhaitable d'étendre cette étude à d'autres métaux (Cu, Al, Zn,..). A ce niveau, nous proposons l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons (XPS) afin d'approfondir l'étude du mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur.

Enfin, il serait intéressant de tester cet inhibiteur vert qui montre son effet sur les réactions de réduction du proton et de l'oxygène dissous dans l'inhibition de l'entartrage, dans les processus de cémentation des métaux et dans les dépôts électrolytiques des métaux en générale.

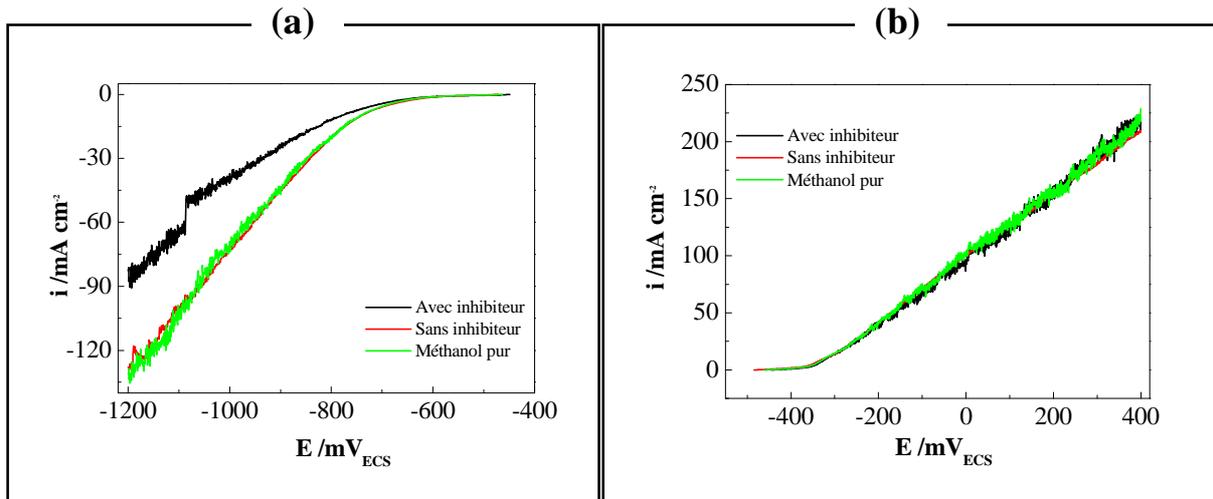
# ANNEXES

---

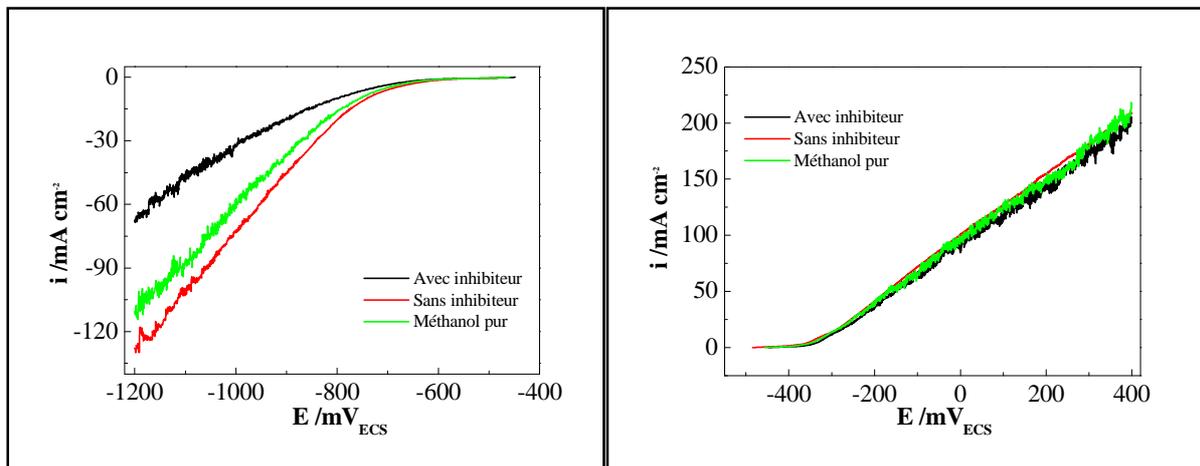
# ANNEXE A

## EFFET DU METHANOL SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DANS LE MILIEU HCl 0,5M

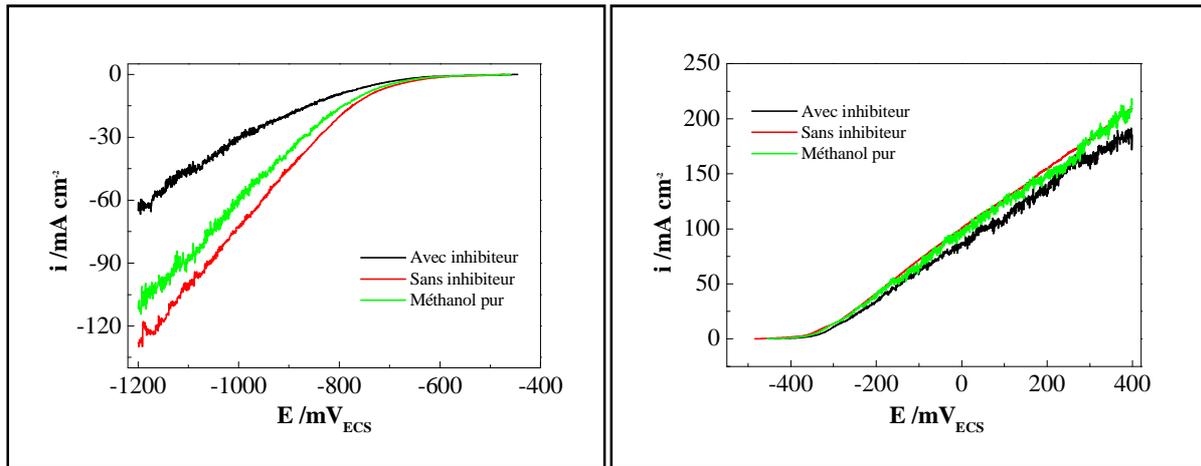
POUR 1ml



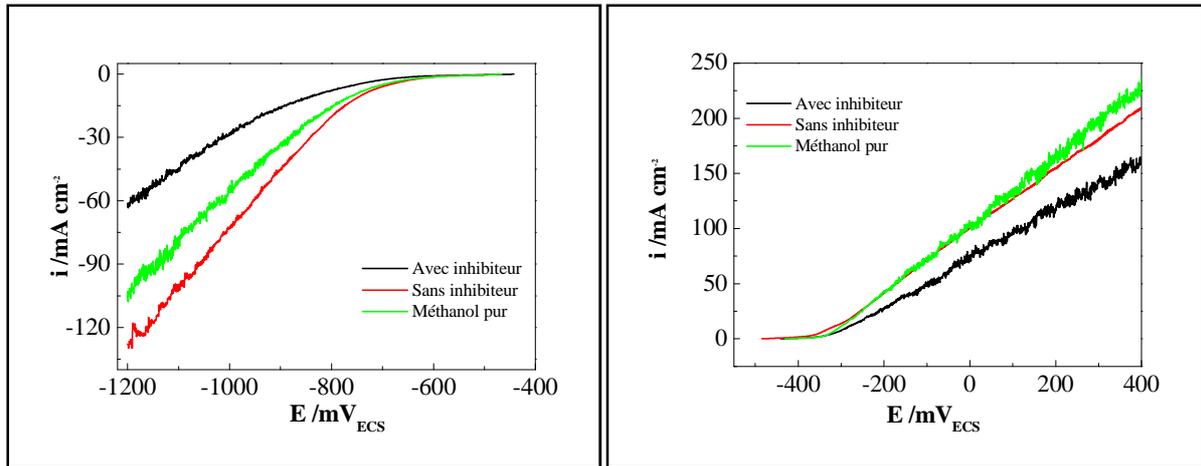
POUR 3ml



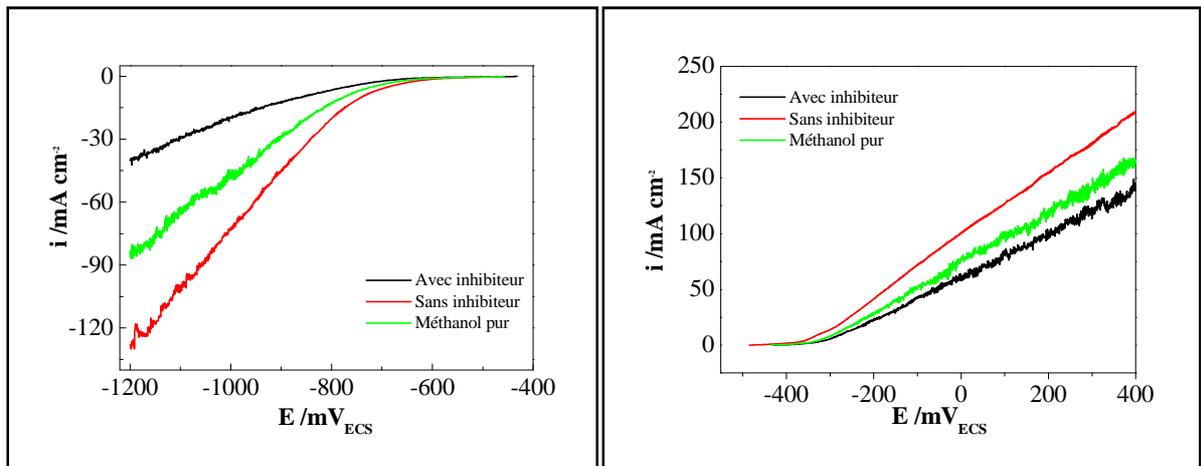
## POUR 5ml



## POUR 10ml



## POUR 20 ml



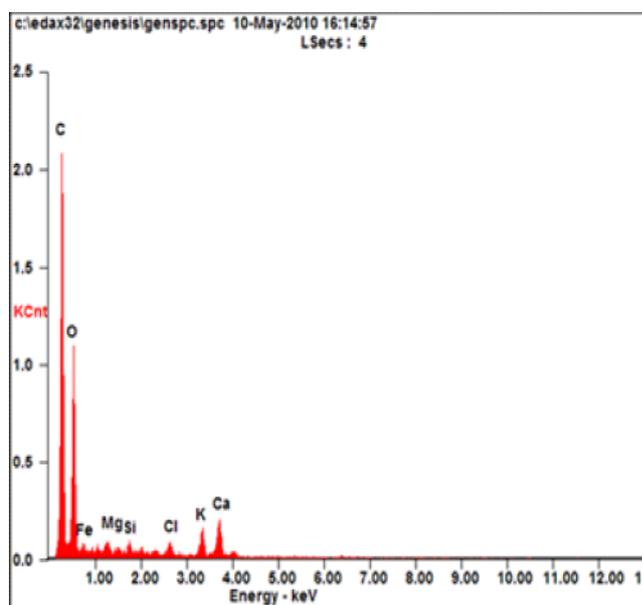
# ANNEXE B

## IDENTIFICATION DES ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LA POUDRE D'ORTIE ET DANS LES EXTRAITS E1, E2 ET E3

### 1. IDENTIFICATION DE LA POUDRE SECHE D'ORTIE

#### 1.1. Analyse par EDX

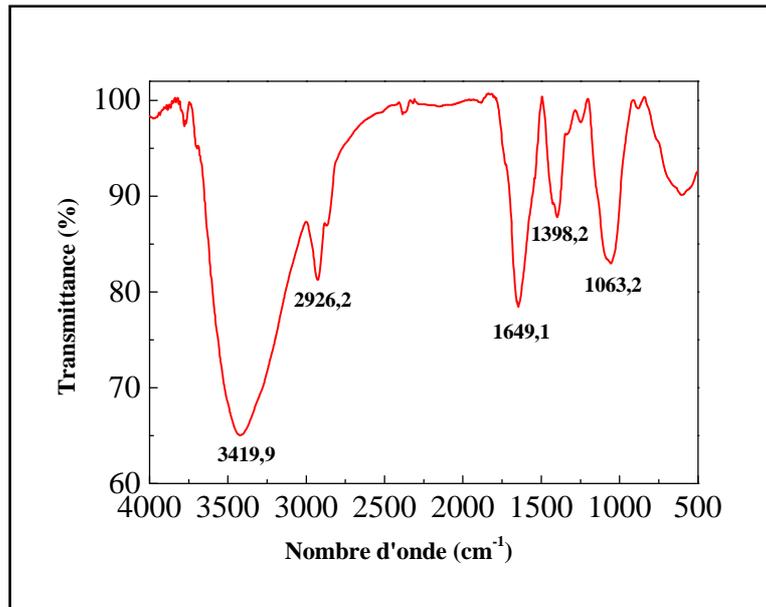
L'analyse révèle la présence des pics attribués aux éléments C, O, Fe, Mg, Si, Cl, K et Ca.



*Figure 1. Analyse EDX de la poudre sèche d'Ortie.*

#### 1.2. Étude par spectroscopie infrarouge (FTIR)

L'analyse IR de la poudre d'Ortie donne les résultats suivants: une bande d'élongation du groupement O-H et/ou N-H située vers  $3419,9\text{ cm}^{-1}$ , celle de C-H située vers  $2926,2\text{ cm}^{-1}$  et les bandes à  $1649,1\text{ cm}^{-1}$  et  $1398,2\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des composées aromatiques. Quant au pic situé à  $1063,2\text{ cm}^{-1}$ , il correspond à des liens C-O [3].



*Figure 2. Spectre Infrarouge de la poudre d'Ortie*

## 2. CARACTÉRISATION DES EXTRAITS E1, E2 ET E3

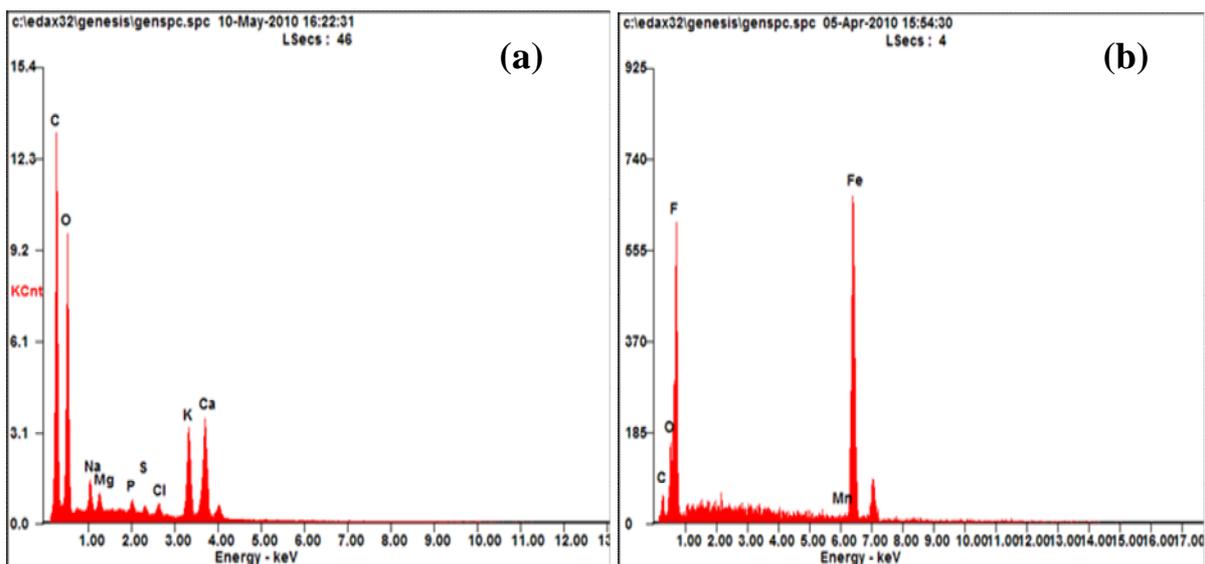
### 2.1. Analyse EDX

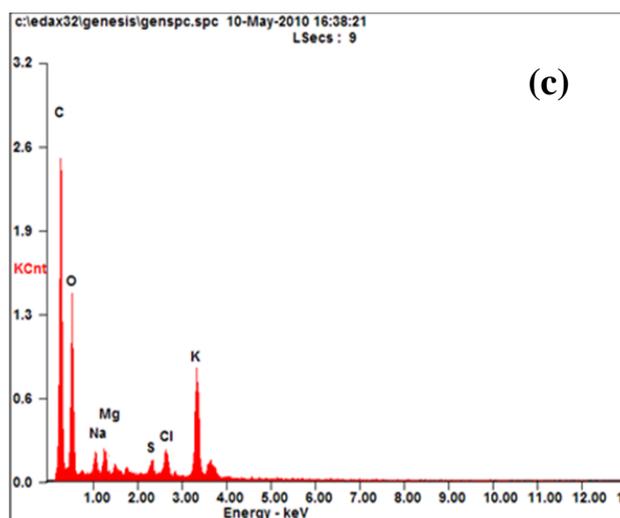
Dans les trois extraits E1, E2 et E3 les éléments détectés sont:

Pour E1: C, O, Na, Mg, P, S, Cl, K et Ca

Pour E2: C, O, F, Mn et Fe

Pour E3: C, O, Na, Mg, S, Cl et K.

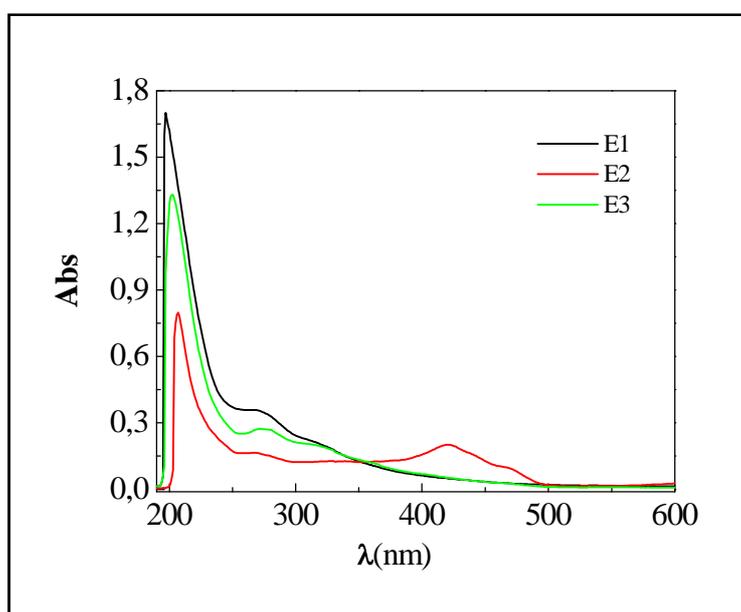




**Figure 3.** Analyse EDX des extraits: (a) E1, (b) E2 et (c) E3.

## 2.2. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des extraits E1, E2 et E3 ont des bandes d'absorption maximale à 196 et 270 nm pour les extraits E1 et E3 et des bandes d'absorption à 196, 270 et 421 nm pour l'extrait E2.



**Figure 4.** Spectres UV-Visible des extraits de la plante d'Ortie.

## 2.3. Étude par spectroscopie Infrarouge

Les bandes d'absorption majeures de ces extraits, sont reportées dans le tableau 1.

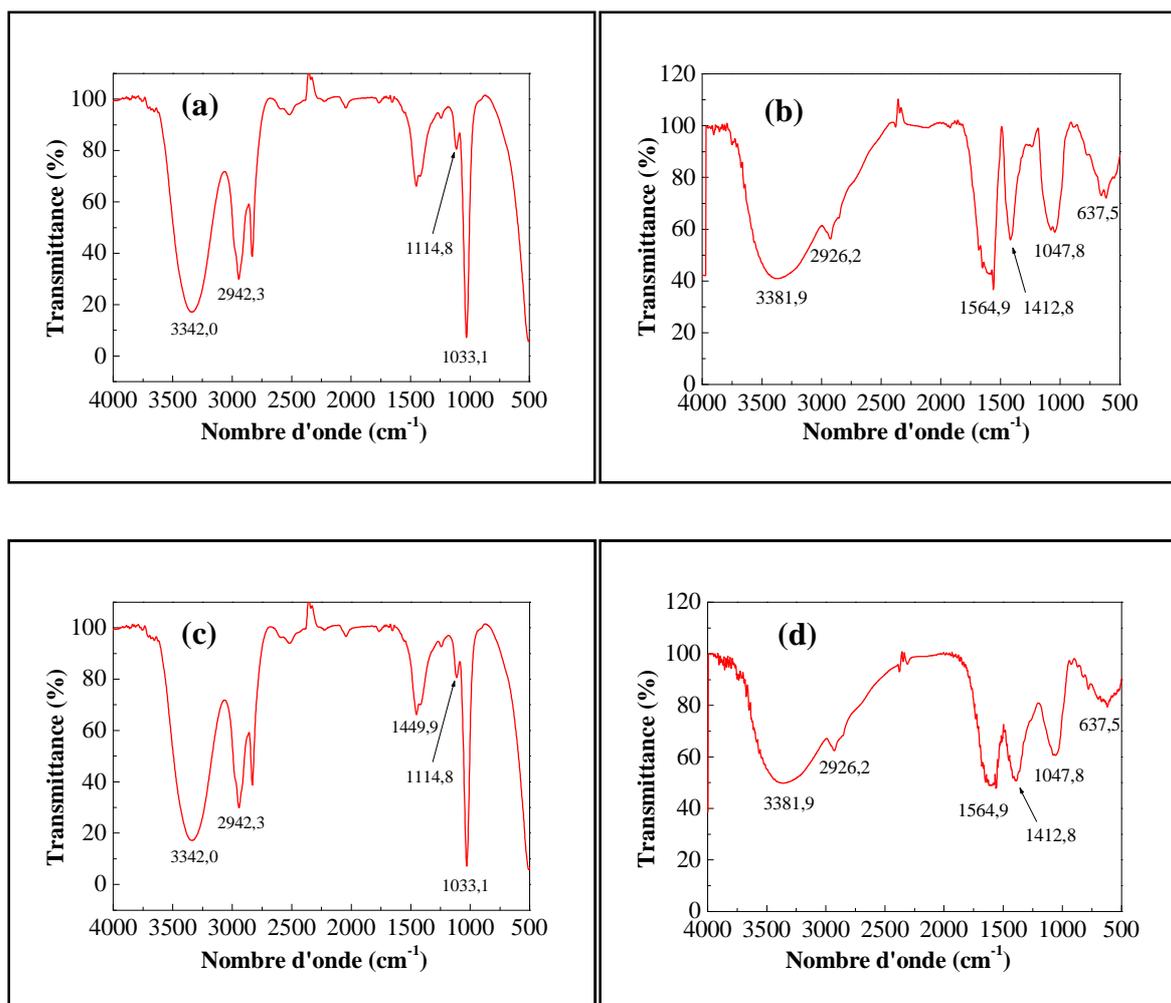


Figure 5. Spectre Infrarouge de: (a) méthanol pur, (b) E1, (c) E2 et (d) E3.

Tableau 1. Données d'absorption Infrarouge des extraits de la plante d'Ortie

	$1/\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
Méthanol pur	3342,0	élongation O-H
	2942,3	élongation C-H
	1449,9	déformation angulaire C-H
	1114,8 et 1033,1	élongation C-O
E1	3381,9	élongation O-H et/ou N-H
	2926,2	élongation C-H
	1564,9 et 1412,8	composées aromatiques
	1047,8	C-O
E2	3342,0	élongation O-H
	2942,3	élongation C-H
	1449,9	déformation angulaire C-H
	1114,8 et 1033,1	élongation C-O
E3	3381,9	élongation O-H et/ou N-H
	2926,2	élongation C-H
	1564,9 et 1412,8	composées aromatiques
	1047,8	C-O