

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

YAHIAOUI Walid et SALHI Dahbia

Thème

**Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (X42) par
l'extrait de *l'inule visqueuse* dans le milieu acide sulfurique 0,5m.**

Soutenue le 04/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M ^{me} . TOUAZI Souad	MCA	Université de L'ENP d'Alger	Président
M ^{me} . AMOURA Damia	MCB	Université de Bejaia	Examinateur
M. MAIZIA Radouane	MCB	Université de Bejaia	Encadrant
M.DJERMOUNE Atmane	Assistant de recherche au centre de recherche CRAPC	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaïa

Avant tout, nous tenons à remercier DIEU le tout puissant, le miséricordieux qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur M. MAIZIA Radouane maître de conférence classe (B) à l'université de Bejaia et Co-encadreur M. DJERMOUNE Atmane, assistant de recherche au centre de recherche CRAPC de Bejaia pour l'aide, le suivi et le grand intérêt accordé à notre travail ; Ainsi pour la patience dont ils nous ont fait part à notre égard et pour toutes les orientations qu'ils nous ont transmis.

Nous remercions ensuite l'ensemble des membres du jury, qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention notre travail. Leurs remarques et suggestions lors de l'analyse de notre travail nous permettront d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

On tient aussi à exprimé nos sincères remerciements aux techniciens de laboratoires du département de génie des procédés pour leur disponibilité.

Notre sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Dédicace

Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé

Je le dédie à toutes personnes qui me sont chère ;

Au deux être les plus chers au monde qui ont donnés sens à mon existence et qui m'ont soutenu nuits et jours durant tout mon parcours.

Ma très chère mère qui a consacré sa vie pour bâtir la mienne, je lui serais éternellement reconnaissante, merci maman

Mon très cher père qui m'a donné un magnifique modèle de volonté, merci père, avec mes prières qu'ils soient toujours en bonne santé.

A mes très chers petits frères : Lamine, Sofiane et Hicham.

A mon binôme Dahbia, je te remercie pour ton soutien moral, ta patience et ton dévouement dans ce travail, je te dédie le fruit de nos efforts.

A toutes mes amies et mes amis

A tous ceux qui me sont chers ...

YAHIAOUI Walid

Dédicaces

Mes chers parents :

A ma très chère mère : pour ton soutien, tes prières et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher papa : pour ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes chères sœurs :

Lilia la généreuse et Assil ma petite sœur que j'adore.

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde

A mon binôme walid, je te remercie pour ton soutien moral, ta patience et ton dévouement dans ce travail, je te dédie le fruit de nos efforts.

A toutes mes amies et mes amis

A tous ceux qui me sont chers ...

SALHI Dahbia

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Généralités sur la corrosion.....	5
I.1.1 Définition de la corrosion	5
I.1.1.1 Selon la norme internationale ISO 8044 du 15 aout 1999	5
I.1.1.2 Selon « National association of corrosion en corrosion engineers » NACE (la norme ISO 15156).....	5
I.1.2 Les type de corrosion	5
I.1.2.1 Corrosion chimique.....	6
I.1.2.2 Corrosion électrochimique	7
I.1.2.3 Corrosion biologique (bactérienne).....	7
I.1.3 Les formes de corrosion.....	8
I.1.3.1 Corrosion uniforme	8
I.1.3.2 Corrosion localisée.....	9
I.1.4 Les facteurs de corrosion	10
I.2 Méthodes d'étude de la corrosion	10
I.3 Moyens de lutte contre la corrosion.....	10
I.3.1 Protection cathodique.....	11
I.3.2 Protection anodique.....	11
I.3.3 Protection par revêtements	12
I.3.4 Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	12

I.3.4.1 Définition	12
I.3.4.2 Propriétés	12
I.3.3.3 Domaine d'application.....	13
I.3.3.4 Classification d'inhibiteurs	14
I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles	18
I.5 <i>L'Inule visqueuse (Inula viscosa)</i>	20
I.5.1 Noms vernaculaires.....	20
I.5.2 Généralité sur l'inule visqueuse (<i>Inula viscosa</i>).....	20
I.5.3 Description botanique	21
I.5.4 Composition chimique	22
I.5.5 Usage traditionnelle de l'inule visqueuse	23
Références bibliographiques	25

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1 Techniques d'étude	31
II.1.1 La gravimétrie.....	31
II.1.2 Méthodes électrochimiques	32
II.1.2.1 Méthodes stationnaires	33
II.1.2.2 Méthodes transitoires.....	35
II.2 Conditions expérimentales.....	40
II.2.1. L'acier d'étude API 5L-X42.....	40
II.2.2. Milieu électrolytique.....	41
II.2.3 Préparation des surfaces	41
II.2.4 Préparation de l'extrait <i>IV</i>	41
II.2.5 Cellule électrochimique	43
II.3 Dispositifs expérimentaux	43

II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	44
II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique	44
II.4 Protocoles expérimentaux.....	45
II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse.....	45
II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques	45
II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel	45
II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion	46
II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique.....	46
II.1.3 Analyse de surface	46
II.1.3.1 Angle de contact	46
II.1.3.2. Diffraction des rayons X.....	47
Références bibliographiques	49

Chapitre III : Résultats et Discussion

III.1 Etude gravimétrique	52
III.2 Etude électrochimique	54
III.2.1 Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	54
III.2.2 Courbes de polarisation	55
III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	58
III.3 Isotherme d'absorption.....	61
III.4 Effet de température	65
III.5 Analyse de surface.....	68
III.5.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	68
III.5.2 Angle de contact.....	69
Références bibliographiques	71
Conclusion générale	74

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	6
Figure I.2 : Exemple de corrosion chimique.....	6
Figure I.3 : Corrosion électrochimique.....	7
Figure I.4 : Corrosion biochimique.....	7
Figure I.5 : Les formes de corrosion.	8
Figure I.6 : Corrosion uniforme (généralisée).....	8
Figure I.7 : Corrosion localisée.....	9
Figure I.8 : Les différentes formes de la corrosion localisée.....	9
Figure I.9 : Les principaux facteurs de la corrosion.....	10
Figure I.10 : Propriétés des inhibiteurs.....	13
Figure I.11 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	14
Figure I.12 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).....	16
Figure I.13 : Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion.	16
Figure I.14 : Carte de la répartition géographique d' <i>Inula viscosa</i> dans le monde.....	21
Figure I.15 : Photographie des fleurs et feuilles de l'Inule Visqueuse.....	21
Figure I.16 : Structures des flavonoïdes selon la racine R.....	22
Figure I.17 : Structure chimique des terpènes.....	22
Figure I.18 : Structure chimique des sesquiterpènes lactones.....	23

Chapitre II

Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel.	34
Figure II.2 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.	37
Figure II.3 : Représentation de l'impédance $Z(\omega)$: (a) diagramme de Nyquist et (b)diagramme de Bode.	39
Figure II.4 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	40
Figure II.5 : Schéma du montage d'extraction à reflux.	42
Figure II.6 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.	43
Figure II.7 : Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.	44
Figure II.8 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.	45
Figure II.9 : Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure de l'angle de contact.	47
Figure II.10 : Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®.	48

Chapitre III

Figure III.1 : (a) Variation de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 1 jour d'immersion, de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert IV.	53
Figure III.2 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier X42 en fonction du temps dans H_2SO_4 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur (IV).	55
Figure III.3 : Courbes de Tafel de l'acier X42 dans H_2SO_4 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur, $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	56
Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans H_2SO_4 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait IV à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	59
Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans H_2SO_4 0,5 M en absence de l'inhibiteur IV à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	59
Figure III.6 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.	60
Figure III.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier X42 dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'extrait (IV).	64
Figure III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans H_2SO_4 0,5 M (a) absence de l'extrait IV et (b) contenant $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait IV, $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$	65
Figure III.9 : Variation de $\ln i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ de l'extrait IV.	67
Figure III.10 : Spectres DRX de la surface d'acier X42, (a) après 4h d'immersion en milieu H_2SO_4 0,5 M seul et (b) 4h d'immersion en milieu H_2SO_4 0,5 M + $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'inhibiteur vert IV.	68
Figure III.11 : Mesures de l'angle de contact dans 0.5 M H_2SO_4 , après 3h du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait IV.	70

LISTE DES TABLEUX

Chapitre I

Tableau. I.1: Usage traditionnel de l'inule visqueuse.....	23
--	----

Chapitre II

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique.....	41
---	----

Chapitre III

Tableau III.1: Paramètres de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H_2SO_4 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur IV, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.....	57
--	----

Tableau III.2: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu H_2SO_4 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur IV.....	61
---	----

Tableau III.3: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec $2,6 \text{ g.L}^{-1}$ de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.....	66
--	----

Liste des abréviations

IV : inule visqueuse

E_{corr} : Potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon (mV)

I_{corr} : Courant de corrosion (mA)

i_{corr} : Densité de courant de corrosion ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)

EI : l'efficacité d'inhibition (%)

ω : Pulsation ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)

w : Perte de poids ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

ba et bc : Les coefficients de Tafel ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)

θ : Taux de recouvrement

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

R_d : la résistance de polarisation ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)

R_p : Résistance de polarisation ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)

R_{tc} : la résistance de transfert de charge ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)

R_s : la résistance de solution ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)

C_{dl} : Capacité de double couche ($\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)

f: Fréquence (Hz)

DRX: Diffraction des Rayons XMO: Microscope Optique

$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$: L'énergie libre standard d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Introduction générale

La corrosion est un phénomène de dégradation naturel des matériaux métalliques, qui sous l'effet d'un environnement agressif subissent des réactions chimiques et/ou électrochimiques, retournent à leur états d'oxydes thermodynamiquement plus stable [1].

Parmi les métaux, le fer constitue l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre d'où sa grande utilisation dans l'industrie sous forme d'alliages d'acier. De nos jours, l'acier occupe une place prépondérante dans notre vie quotidienne, vue son bas coût de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications variées telles que l'industrie du pétrole et du gaz et l'industrie automobile [2].

L'acier API 5L X42, constitue le type d'acier de notre étude, il doit son nom à sa limite d'élasticité minimale de 42100 Psi ou 290 Mpa. Le choix et l'importance de ce type d'acier, tient compte de sa large exploitation dans notre pays, comme étant un Oléoducs, ou pipe pour le transport de produits pétroliers depuis des gisements de Hassi Messaoud au sud de l'Algérie, vers les ports pétroliers et zones industrielles au nord.

Cependant, malgré les mesures de protection prises, cet acier est soumis aux problèmes de corrosion et les conséquences sont importantes dans les industries : arrêt de production, remplacement des tronçons corrodés, accidents et risques de pollutions, qui peuvent être accompagnée parfois de lourdes incidences économiques et dégâts environnementales [3].

Au cours d'utilisation, des opérations de nettoyage et de décapage des surfaces métalliques requiert le plus souvent l'emploi des solutions acides agressives. Pour pallier à ce problème, l'usage des inhibiteurs chimiques constitue l'une des techniques efficaces pour lutter contre la corrosion interne des structures en acier. C'est l'un des moyens les plus pratiques, permettant d'assurer une protection convenable [4].

Des composés chimiques de synthèse, d'origines organiques ou inorganiques, sont utilisés comme inhibiteurs. Leurs efficacités tiens son origine à la présence dans leurs structures, des fonctions polaires, d'hétéro-atomes (O, S, N etc.) ou d'hétéro-cycles, considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [5].

Cependant, ce type d'inhibiteurs présente l'inconvénient d'être très toxiques et nuisibles à l'environnement. Des restrictions en matière de réglementation environnementale ont conduit progressivement à mettre hors service un grand nombre de ces composés [6].

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à utiliser l'extrait des feuilles de plante, qui est l'*Inule Visqueuse* dans l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X42 dans la solution aqueuse de H₂SO₄ 0,5M.

L'inule visqueuse est une plante annuelle, herbacée, visqueuse et glanduleuse, à odeur forte qui appartient à la famille des astéracées (composées). Elle peut atteindre 50 cm à 1 m de hauteur et présente des capitules à fleurs jaunes très nombreuses au sommet de la tige.

Le choix porté sur cette plante tient compte de son abondance, sa non toxicité et sa solubilité dans les milieux acides.

L'étude que nous présentons dans ce mémoire est subdivisée en trois chapitres et se termine par une conclusion.

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique relative à la corrosion et la présentation des méthodes de protection usuelles, l'utilisation d'inhibiteurs en général, ainsi que l'application des inhibiteurs verts en particulier.

Le second chapitre présente la méthode d'extraction, la description des méthodes d'étude de la corrosion et les conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, voltampérométrie et impédance électrochimique) ainsi que l'étude de surface.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier X42 par l'extrait de la plante *Inule Visqueuse* dans le milieu H_2SO_4 à 0,5M. En tenant compte de l'effet de la concentration en inhibiteur et la température.

Une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

Références bibliographiques

- [1] S. Z. Salleh *et al.*, « Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review », *J. Clean. Prod.*, vol. 304, p. 127030, 2021.
- [2] M. Soudani *et al.*, « Efficiency of green inhibitors against hydrogen embrittlement on mechanical properties of pipe steel API 5L X52 in hydrochloric acid medium », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 4, n° 3, p. 1-11, 2018.
- [3] M. Djellab, H. Bentrach, A. Chala, et H. Taoui, « Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄ », *Mater. Corros.*, vol. 70, n° 1, p. 149-160, 2019.
- [4] M. DJELLAB, « Corrosion des installations pétrolières: Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides. », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2019.
- [5] M. P. Asfia, M. Rezaei, et G. Bahlakeh, « Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: electrochemical and theoretical studies », *J. Mol. Liq.*, vol. 315, p. 113679, 2020.
- [6] M. Djellab, H. Bentrach, A. Chala, H. Taoui, S. Kherief, et B. Bouamra, « Synergistic effect of iodide ions and bark resin of *Schinus molle* for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄ », *Mater. Corros.*, vol. 71, n° 8, p. 1276-1288, 2020.

Dans ce chapitre nous allons rappeler quelques données bibliographiques nécessaires au positionnement du contexte de notre étude. On y décrira tout d'abord le phénomène de corrosion et en particulier celui de l'acier. On introduira ensuite des notions sur les inhibiteurs de corrosion, notamment l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par l'emploi d'inhibiteurs verts (à base de plantes).

I.1 Généralités sur la corrosion

I.1.1 Définition de la corrosion

Étymologiquement, le mot « corrosion » provient du latin corroder, signifie ronger, attaquer [1] et de façon générale, la corrosion est souvent définie comme l'altération d'un matériau ou d'une structure par réaction chimique ou physicochimique avec le milieu environnant . Toutefois, une multitude de définitions plus ou moins différentes peuvent être rencontrées :

I.1.1.1 Selon la norme internationale ISO 8044 du 15 aout 1999 :

La corrosion est définie comme l'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 [2].

I.1.1.2 Selon « National association of corrosion en corrosion engineers » NACE (la norme ISO 15156) :

La corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est-à-dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles –chimique ou pétrochimique-ou d'extraction pétrolière [3].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques ou le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux forme plus stables sous lesquelles il existait déjà dans la nature [4]. Ceci provient du fait qu'à l'exception des métaux noble (or, platine) qui se trouvent sur terre à l'état natif, la

majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale, tels que des oxydes, sulfures, carbonates et silicates [5].



Figure I.1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion [5].

I.1.2 Les type de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion [6].

I.1.2.1 Corrosion chimique

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase gazeuse. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. A titre d'exemple : l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air [6].

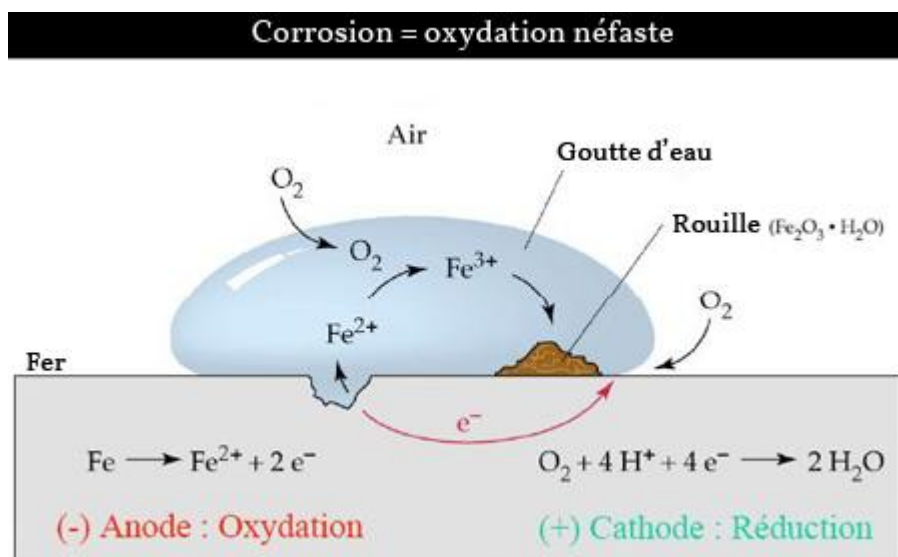


Figure I.2: Exemple de corrosion chimique [6].

I.1.2.2 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et l'électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de matériaux métalliques en milieu acide [7].

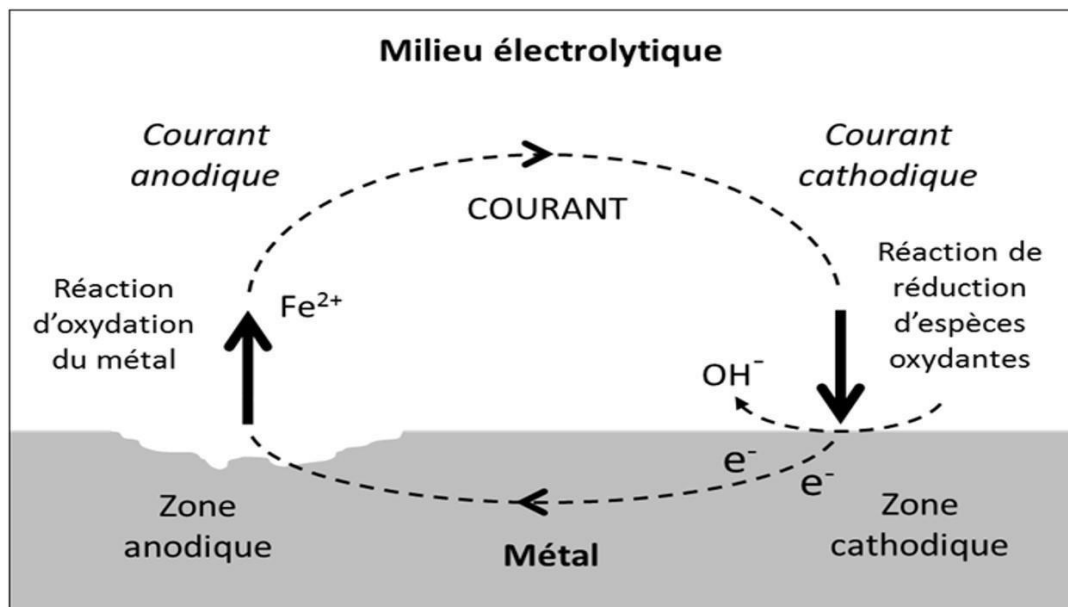


Figure I.3: Corrosion électrochimique [7].

I.1.2.3 Corrosion biologique (bactérienne)

Elle correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées et sur les coques des bateaux [8].

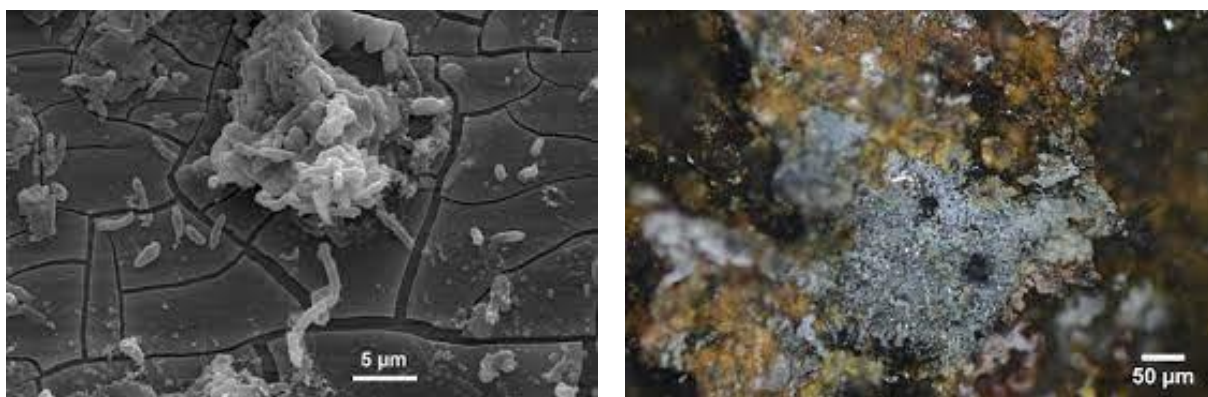


Figure I.4 : Corrosion biochimique [8].

I.1.3 Les formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [9, 10].

En général, Ces formes principales sont classées en deux grandes familles différentes : la corrosion généralisée (uniforme) et la corrosion localisée (figure I.5).

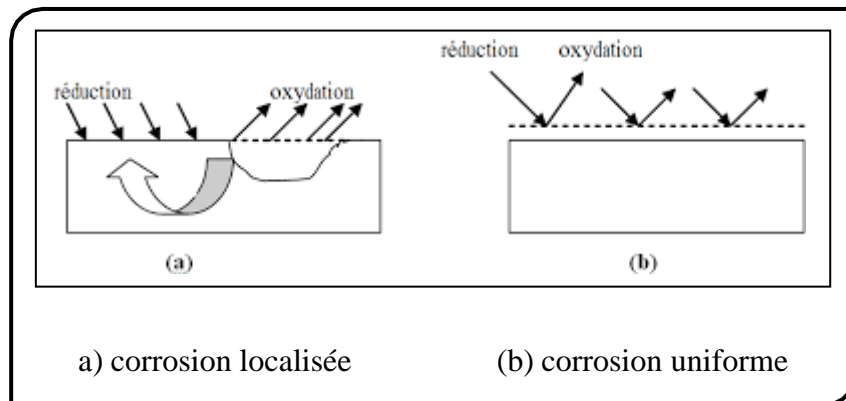


Figure I.5: Les formes de corrosion [9].

I.1.3.1 Corrosion uniforme

C'est la forme la plus classique, et le mieux connu, appelée aussi corrosion généralisée, Elle se produit uniformément sur toute la surface de l'objet exposé à l'environnement agressif. (Absence de gradient de température, de pression ou de composition le long de l'interface). Ce type de corrosion n'est pas la forme la plus dangereuse, et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface [11].

Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Figure I.6: Corrosion uniforme (généralisée) [11].

I.1.3.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée intervient sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux. Car, l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal [12].



Figure I.7: Corrosion localisée [12].

Pour la corrosion localisée, nous distinguons plusieurs types que nous pouvons schématiser comme suit :

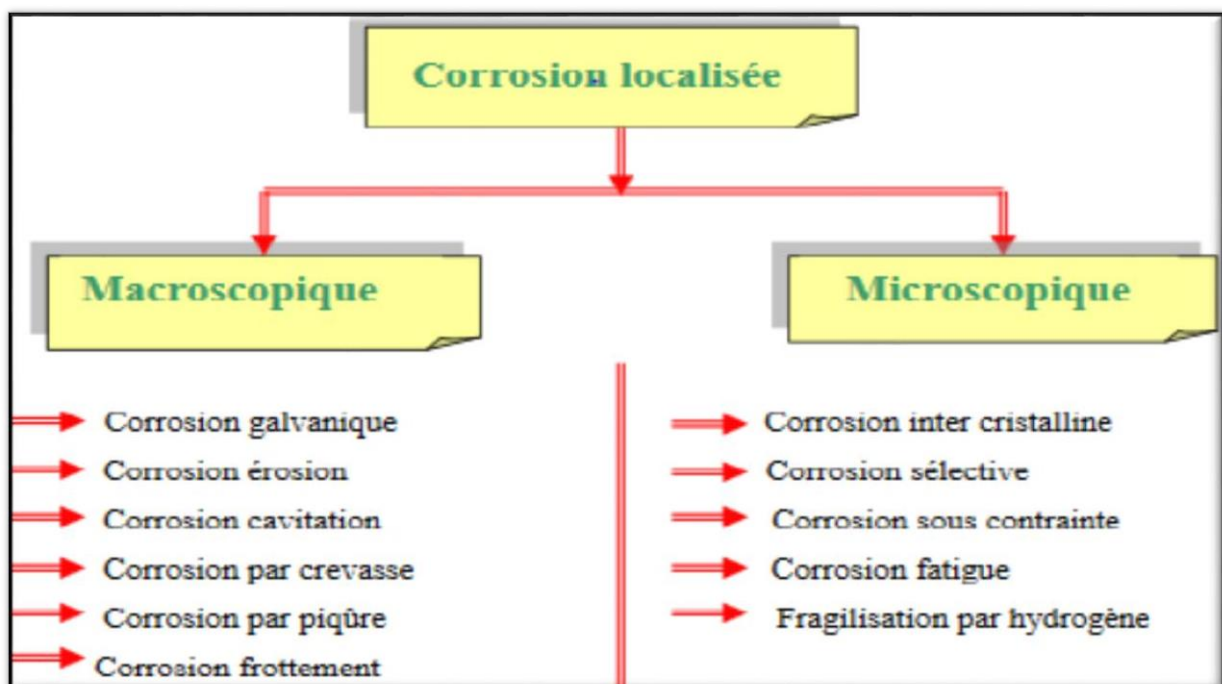


Figure I.8: Les différentes formes de la corrosion localisée [12].

I.1.4 Les facteurs de corrosion

La corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux en illustrés dans la figure suivant [13] :

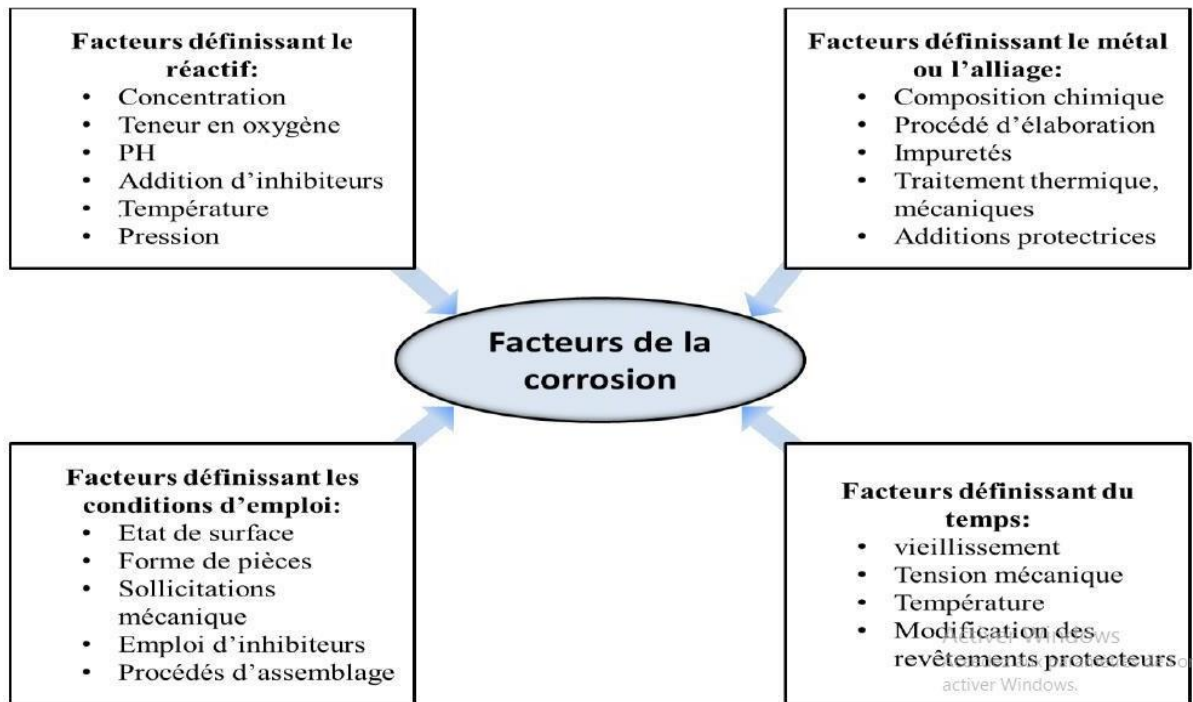


Figure I.9 Les principaux facteurs de la corrosion [13].

I.2 Méthodes d'étude de la corrosion

Les méthodes d'évaluation de la corrosion nous donnent une indication sur l'évolution des vitesses de corrosion et aussi le potentiel de corrosion au niveau du métal.

Les méthodes les plus courantes sont : l'inspection visuelle ou optique (microscopique), la gravimétrie ou la perte de masse, qui est une méthode très ancienne de mesure directe et les méthodes électrochimiques, stationnaires (courbes de polarisation) et transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [14].

I.3 Moyens de lutte contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution agressive d'autre part. Il ne sera possible de lutter contre la corrosion, qu'en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, la plupart du temps, on ne peut modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un inhibiteur de

corrosion pourra être faite. Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considère. Cependant, dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré et l'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse. Une première méthode de protection très souvent utilisée consiste à construire les installations en alliage à bas prix et à les recouvrir d'un revêtement mince qui les isole du réactif corrosif. La seconde méthode consiste à modifier le processus électrochimique de corrosion en portant le métal à protéger à un potentiel pour lequel l'intensité du courant anodique est très faible ou nulle. C'est la protection électrochimique [15].

Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivants :

I.3.1 Protection cathodique

La protection cathodique permet de ralentir ou même d'arrêter la corrosion, grâce à l'application d'une polarisation qui abaisse le potentiel de l'acier jusqu'à atteindre une valeur dite « potentiel de protection », qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable.

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 de fer avec un métal qui, prend un potentiel inférieur à celui du fer, et 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

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_{passif}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [16].

I.3.3 Protection par revêtements

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. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [17].

I.3.4 Protection par les inhibiteurs de corrosion**I.3.4.1 Définition**

Le mot « inhiber » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêté retenir. Le mot «inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [18].

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

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est« une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [19].

Selon la norme ISO 8044: « un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [20].

I.3.4.2 Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [21].

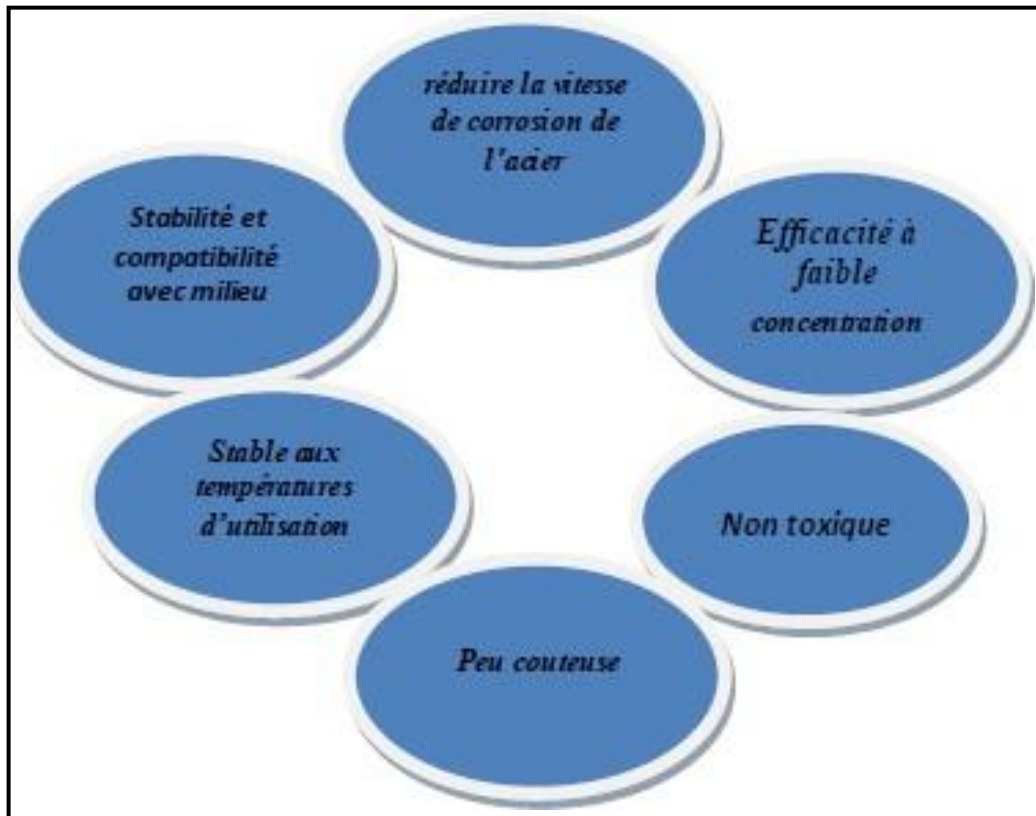


Figure I.10: Propriétés des inhibiteurs [21].

I.3.3.3 Domaine d'application

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [22] :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.3.3.4 Classification d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances sont classées par plusieurs façons [23, 24] :

- ✓ Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteur Cathodique, anodique ou mixtes).
- ✓ Par domaine d'application (milieu aqueux, milieu organique et phase gazeuse).
- ✓ Par la nature (la formation des produits : inhibiteur organique ou minéraux).

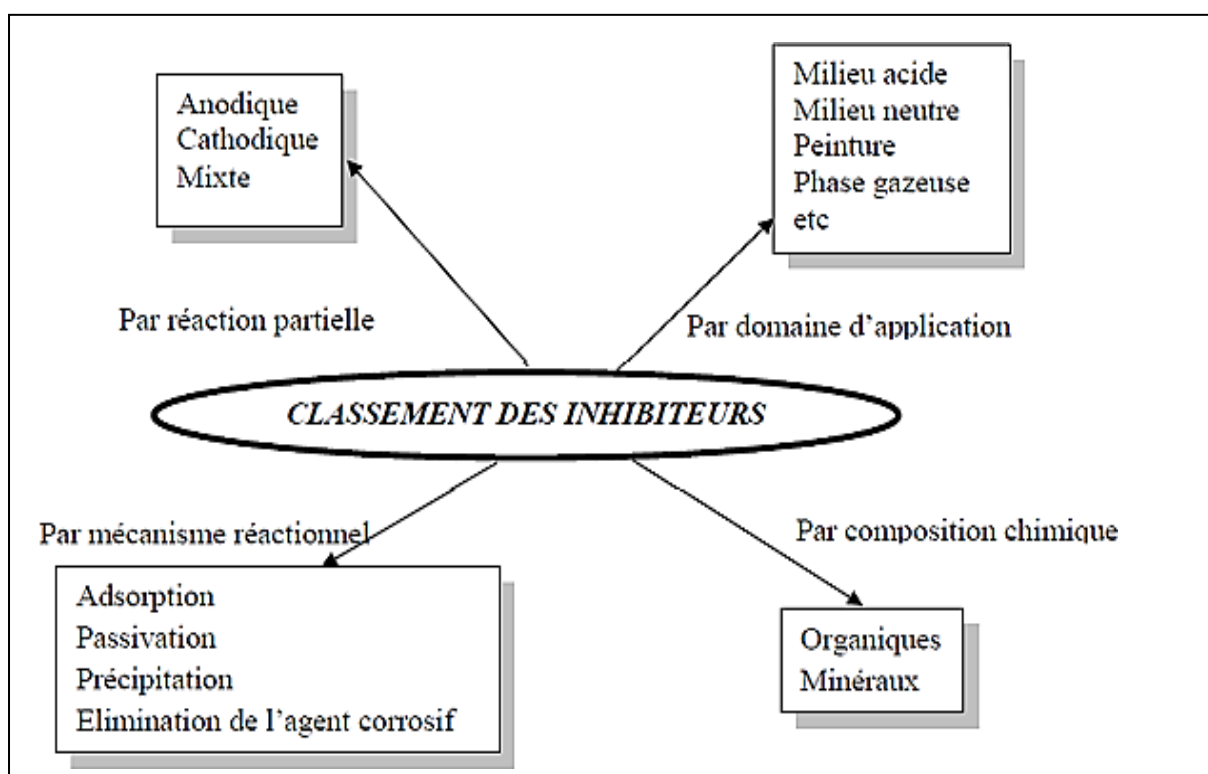


Figure I.11: Classement des inhibiteurs de corrosion [23].

I .3.3.4.1 Classification selon la compositions chimique

a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après l'adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur

Donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

b) Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [25].

I.3.3.4.2 Classification selon le mécanisme d'action (réaction partielle)

a) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques se traduisent par le ralentissement de la réaction anodique et donc par la diminution de la densité de courant anodique et le déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs positives. L'inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques où les atomes métalliques passent en solution. Ce sont généralement des composés inorganiques qui forment un film passif protecteur sur l'anode. L'intérêt de ce genre d'inhibiteur réside en sa capacité à recouvrir l'ensemble de l'anode. Mais le danger est que, en cas de concentration insuffisante en inhibiteur, la surface anodique restée non protégée subit une corrosion accélérée appelée corrosion par piqûre [26].

b) Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide). Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [27].

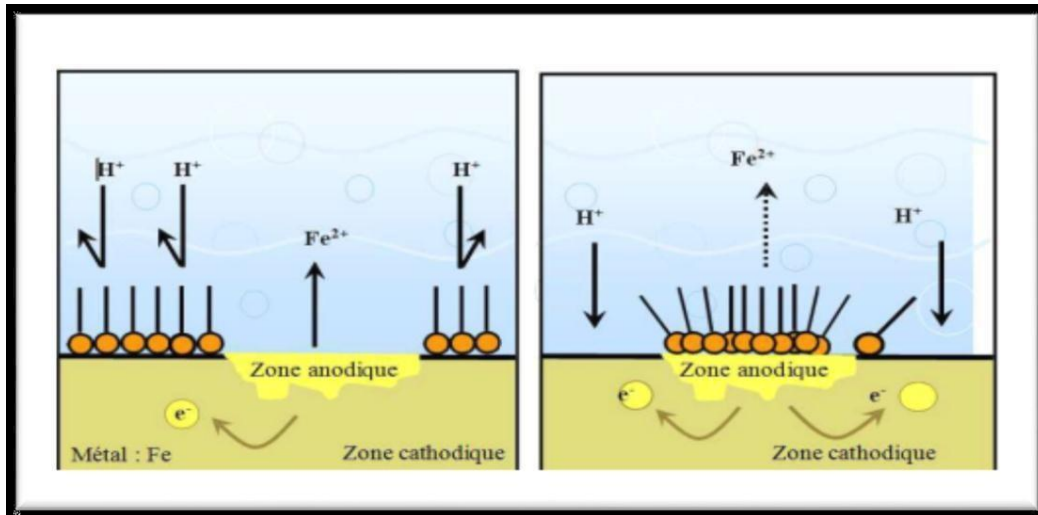


Figure I.12 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques) [27].

c) Inhibiteurs mixtes:

Les inhibiteurs de corrosion mixtes sont principalement des composés organiques qui ne peuvent être ni classifiés comme inhibiteurs cathodiques ni comme inhibiteurs anodiques, car ils affectent les deux processus. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion mixtes est contrôlée par leur capacité à s'adsorber sur la surface du métal. Ce processus dépend fortement d'une part de la composition chimique et de la structure de l'inhibiteur et d'autre part de la morphologie, de la rugosité et de la composition de la surface métallique [28].

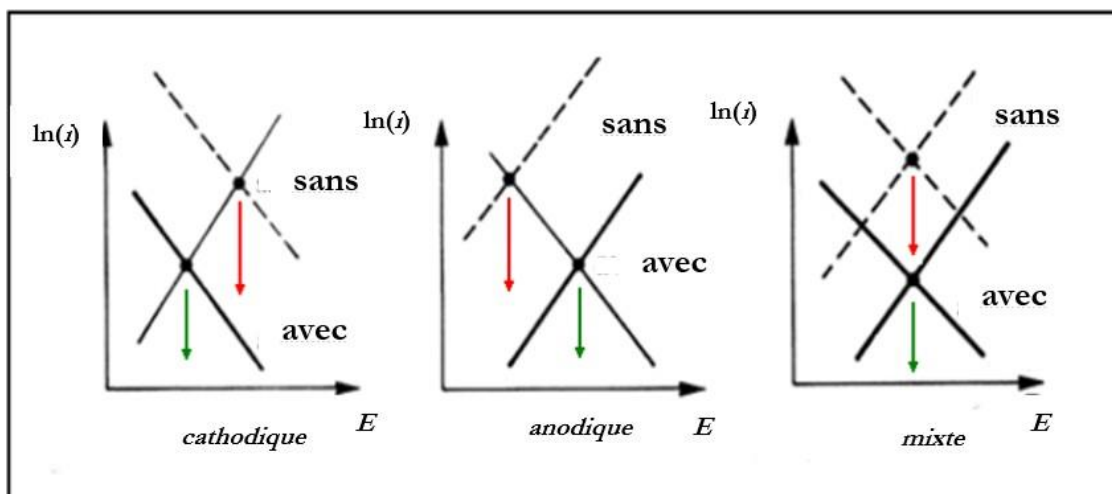


Figure I.13: Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion.

I.3.3.4.3 Classification selon le mécanisme réactionnel**a) Les inhibiteurs agissant par adsorption**

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption physique conserve l'identité des molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres). Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface [27].

b) Les inhibiteur agissant par passivation

Ils forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- ✓ Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- ✓ Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivant comme Cl^- [7].

c) Les inhibiteurs agissant par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il

s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [29].

d) Les inhibiteurs agissant par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et dé-ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [30].

I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles

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

L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels sont biodégradables, écologiques, peu onéreux et présentent une disponibilité abondante. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans le milieu corrosif.

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 employés 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.

En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélidoine (*chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes, etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à sa protection contre la corrosion.

En 1964, les tanins et leurs dérivées ont été utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [32]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [33] rapportent sur l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les bains acides. Aussi, les extraits de lawsonia, de miel, d'opuntia, de ficus et d'huile de jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [34].

Saleh et al. ont étudié les extraits issus des écorces d'orange, de mangue, d'opuntia et des feuilles d'aloé vera, comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu acide [35]. Khamis et al. ont montré que les herbes (coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide [36].

Les acides aminés utilisés en tant qu'inhibiteurs vert et leurs effets d'inhibition de la corrosion du cuivre ont été étudiés par la technique de perte de poids et la méthode de polarisation électrochimique [37]. Les résultats obtenus ont montré que la valine et la glycine augmentent la vitesse de corrosion, tandis que l'arginine, la lysine, et la cystéine inhibent le processus de corrosion, avec la cystéine étant le meilleur parmi les acides aminés testés.

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu H_3PO_4 1 M par l'*Artemisia herba-alba* a été réalisée par Boudalia et al. [38]. Les résultats obtenus ont montré que l'huile essentielle d'*Artemisia* réduit considérablement la vitesse de dissolution de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 88% pour une concentration de $1g.L^{-1}$.

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.

C'est dans ce contexte que nous nous intéressons aux extraits bruts de la plante d'inule qui sont testés en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M.

I.5 L'INULE VISQUEUSE (INULA VISCOSA)

I.5.1 Noms vernaculaires

En français : Inule visqueuse, en anglais : Sticky fleabane. En arabe : Magramane et en berbère : Amagramane.

I.5.2 Généralité sur l'inule visqueuse (Inula viscosa)

Inula viscosa, connue également sous le nom de *Dittrichia viscosa*, appartient à la famille des composées. Cette plante se caractérise par les bractées sous forme des languettes jaunes externes qui sont visqueuses sur l'extérieure et qui justifie son nom. Quant au nom du genre « inule », il dérive du grec « inaien » qui signifie purifier [39]. Elle est originaire du bassin méditerranéen [40], distribuée largement dans le Sud d'Espagne, le Nord de l'Afrique et du Moyen Orient [41], ainsi que dans le Nord d'Algérie [42], dans les rocailles et autant sur les terrains argileux que sableux [43]. Elle pousse dans les champs sauvages et dans les alentours du bassin méditerranéen [44]. Elle se retrouve dans les collines, les zones humides et les bords des routes, et apprécie les sols secs et calcaires [45] (Figure I.14).



Figure 1.14: Carte de la répartition géographique d'*Inula viscosa* dans le monde [46].

I.5.3 Description botanique

L'inule Visqueuse, est une plante annuelle, herbacée, visqueuse et glanduleuse, à odeur forte qui appartient à la famille des Astéracées (Composées). Elle peut atteindre de 50 cm à 1m de hauteur, et présente des capitules à fleurs jaunes très nombreuses au sommet de la tige. Les feuilles, alternées, allongées à lancéolées, sont insérées directement sur la tige, sans pétioles. La base du limbe des feuilles de la tige semble l'entourer partiellement (feuilles embarrassantes). Leur marge est lisse ou dentée, et le sommet aigu. Toute la plante est couverte de poils glanduleux qui libèrent une résine odoriférante et collante [47]. Les racines sont fortes pivotantes lignifiées peuvent atteindre 30 cm de long [48]. (Figure I.15)



Figure I.15: photographie des fleurs et feuilles de l'Inule Visqueuse [48].

I.5.4 Composition chimique

L'espèce inule visqueuse est riche en métabolites secondaires. Ces derniers ont fait l'objet de plusieurs travaux. Cette plante est composée de flavonoïdes (Figure 16) [49, 50] et terpènes (Figure 17) [51] et lactones sesquiterpéniques (Figure 18) [49]. Elle est très riche en huiles essentielles, dont la concentration varie selon les différentes parties (feuilles, racines et fleurs). Ses composants majoritaires sont le camphre, l'eucalyptol et le thymol [52].

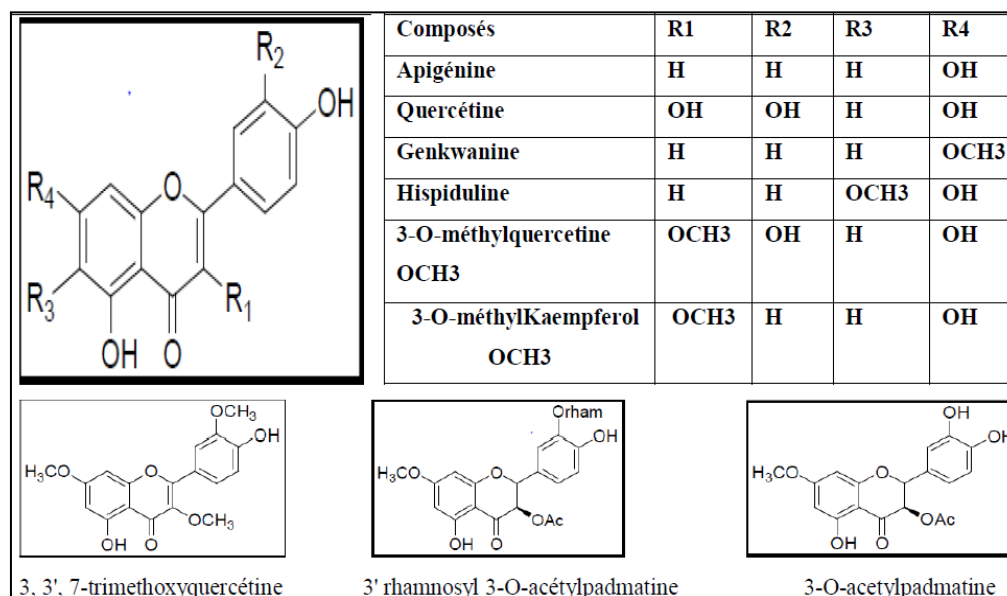


Figure I.16: Structures des flavonoïdes selon la racine R [49].

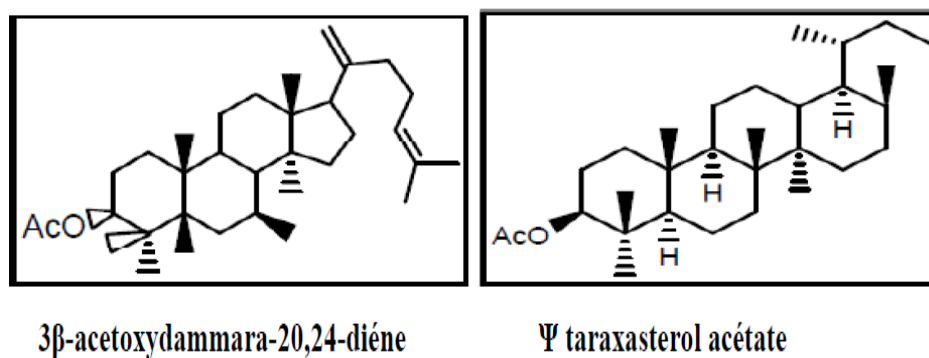


Figure I.17 : Structure chimique des terpènes [51].

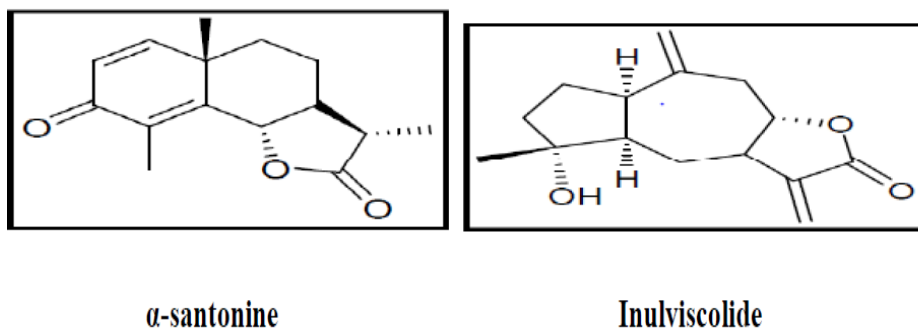


Figure I.18: Structure chimique des sesquiterpènes lactones [49].

I.5.5 Usage traditionnelle de l'inule visqueuse

Considéré comme «la reine des plantes médicinales», en Algérie, les feuilles sont utilisées séchées en tisanes et les huiles essentielles sont extraites pour le traitement de diverses maladies telles que la bronchite, le diabète, et les maladies du système urinaire et digestif [53].

Depuis les temps anciens, l'Inule Visqueuse a été largement utilisé comme traitement pour ce qui suit [54] :

Tableau I.1 : Usage traditionnel de l'inule visqueuse.

Plaies	<ul style="list-style-type: none"> - l'application de feuilles fraîches, ou une poudre de feuilles sèches ou de saignement sur des plaies ouvertes ou les résultats des brûlures a l'arrêt de l'hémorragie. - sert comme antiseptique et anti-inflammatoires. - préféré par les villageois car il favorise la cicatrisation plus rapide.
les peaux sèches et rugueuses	- la poudre de l'inule séchée est mélangée avec de l'huile et appliqué à l'extérieur des parties touchées du Corp.
Hémorroïdes	- une pate est également préparée à partir des feuilles broyées, mélangée avec de l'huile d'olive est appliquée comme une pommade.
L'hypertension artérielle et le diabète	- les feuilles de l'inule sont cuites à l'eau et la tonique est consommée.
Bronchite et infections respiratoires	- l'extraites ajouté à l'eau bouillante et la tonique consommée.

Références bibliographiques

- [1] F. A. Sersa Amira, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de la corrosion d'un acier x70 ».
- [2] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire/fer métal en contexte in situ: résultats à 10 ans de contact », PhD Thesis, Poitiers, 2012.
- [3] C. A. Vanscoy, « The Use of Volatile Corrosion Inhibitors for the Protection of Steel in Storage or Transit », in 43rd Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Volume 3, Issue 5/6, 2009, n° 5-6, p. 268.
- [4] C. Vargel, le comportement de l'aluminium et de ses alliages-chapitre 30-action de produits et milieux divers. 1979.
- [5] M. Pourbaix, « Belgian Center for Corrosion Study CEBELCOR and Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium. », in Equilibrium Diagrams: Localized Corrosion: Proceedings of an International Symposium Honoring Professor Marcel Pourbaix on His Eightieth Birthday, 1984, vol. 84, n° 9, p. 337.
- [6] M. Benzargoun, N. Touban, « Etude de L'effet inhibiteur sur l'extrait de plante CalotropisProcera (Krnaka) la corrosion de L'acier X70 en milieu acide HCl 1M », PhD Thesis, université de Ghardaia.
- [7] O. Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [8] D. Amoura, « Utilisation de couche de polymères, de copolymères et de therpolymères conducteur pour les supercondensateurs et la protection contre la corrosion des métaux (Fe, Zn, ...) », PhD Thesis, Université de Bejaia-Abderrahmane Mira.
- [9] G. P. Rothwell, « Corrosion phenomena in introduction », Natl. Phys., 2003.
- [10] C. Casenave, « Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen de systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatisés », PhD Thesis, Toulouse, 1994.
- [11] M. Ratiba, « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », 2008.
- [12] L. T. Hamadi, « Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2014.
- [13] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, et J. Talbot, « Métallurgie générale » édition Masson ». Paris, 1991.
- [14] R. Baboian et R. S. Trese, « Corrosion Engineer's Reference Book », Natl. Assoc. Corros. Eng. NACE Houst. TX NACE, 2002.
- [15] H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.

- [16] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [17] H. Nguyen Thi Le, « Élaboration de films de polypyrrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », PhD Thesis, Paris 6, 2002.
- [18] K. Dob, « Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux », Université, vol. 20, p. 5, 1955.
- [19] E. H. Norman, « NACE glossary of corrosion terms », Mater. Prot., vol. 4, n° 1, p. 79, 1965.
- [20] G. Trabanelli et V. Carassiti, « Advances in corrosion science and technology », Plenum Press N. Y., vol. 1, p. 147, 1970.
- [21] A. Fiala, « Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leurs effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition. Application à la protection du cuivre en milieux acides », 2007.
- [22] A. Belloufi, « Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à Différents pH, en Présence de ZnCl₂ », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2010.
- [23] C. Fiaud, C. Lemaitre, et N. Pébère, « Corrosion et anticorrosion, chapitre 13 », Lavoisier Paris, 2002.
- [24] S. A. Bradford et J. E. Bringas, Corrosion control, vol. 115. Springer, 1993.
- [25] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », PhD Thesis, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [26] S. Zaitri, R. Aitout, et F. Goudjil, « Utilisation des huiles essentielles de plantes comme inhibiteurs de corrosion de l'acier », PhD Thesis, université A/Mira Bejaia, 2020.
- [27] K. Zahi et N. Zahouani, « Etude de l'effet de l'inhibition de l'hydrolat de la plante « Pituranthos Chloranthus » sur la corrosion de l'acier X70 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 1M », PhD Thesis, université de ghardaia, 2019.
- [28] N. Aimeur, « Contribution à l'étude de la biocorrosion de l'acier au carbone en eau de mer naturelle, influence de certaines bactéries genre bacillus sur l'inhibition de cette corrosion », PhD Thesis, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2019.
- [29] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, et 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., vol. 45, n° 1, p. 33-58, 2003.
- [30] K. Zahaf, M. Bahloul, et A. Hazourli, « Etude phytochimique et évaluation de l'activité anticorrosion des extraits des plantes Thapsia garganica L et Marrubium vulgare », 2019.

- [31] A. Bouyanzer et B. Hammouti, « A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel », *Pigment Resin Technol.*, 2004.
- [32] S. R. Al-Mhyawi, « Inhibition of mild steel corrosion using Juniperus plants as green inhibitor », *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, vol. 8, n° 1, p. 9-22, 2014.
- [33] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, et A. Aouniti, « Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by artemisia oil », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 18, p. 6212-6217, 2006.
- [34] A. Bouyanzer, L. Majidi, et B. Hammouti, « Inhibition of steel corrosion in 1M HCl by essential oil of cedre », *Phys Chem News*, vol. 37, p. 70-74, 2007.
- [35] R. M. Saleh, A. A. Ismail, et A. A. El Hosary, « Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids », *Br. Corros. J.*, vol. 17, n° 3, p. 131-135, 1982.
- [36] E. Khamis et N. Alandis, « Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel », *Mater. Werkst. Entwickl. Fert. Prüf. Eig. Anwendungen Tech. Werkst.*, vol. 33, n° 9, p. 550-554, 2002.
- [37] V. Moutarlier, B. Neveu, et M. P. Gigandet, « Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 10, p. 2052-2058, 2008.
- [38] M. Boudalia, R. M. Fernández-Domene, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Guenbour, et J. Garcia-Anton, « Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of Artemesia herba albamedium using plant extract », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, n° 6, p. 5763-5773, 2019.
- [39] M. Iguer-ouada, « Mémoire de Magister », 2007.
- [40] M. Maoz et I. Neeman, « Effect of Inula viscosa extract on chitin synthesis in dermatophytes and Candida albicans », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 71, n° 3, p. 479-482, 2000.
- [41] W. Q. Wang, B. H. Ben-Daniel, et Y. Cohen, « Extracts of Inula viscosa control downy mildew caused by Plasmopara viticola in grape-vines », *Phytoparasitica*, vol. 32, p. 208-211, 2004.
- [42] M. Zaki, « Natural products from Dittrichia Viscosa (Mini-Review) », *RHAZES Green Appl. Chem.*, vol. 9, p. 30-46, 2020.
- [43] S. Benayache, F. Benayache, H. Dendougui, et M. Jay, « Flavonoids in Inula viscosa L. », *Plantes Med. Phytother. Fr.*, 1991.
- [44] S. Brullo et G. de Marco, « Taxonomical revision of the genus Dittrichia (Asteraceae). », *Port. Acta Biol.*, vol. 19, n° 1, p. 341-354, 2000.
- [45] W. Wang, B. H. Ben-Daniel, et Y. Cohen, « Control of plant diseases by extracts of Inula viscosa », *Phytopathology*, vol. 94, n° 10, p. 1042-1047, 2004.

- [46] F. Gueribis, « Extraction et purification de métabolites purs de *Dittrichia (Inula) viscosa* (L.) Greuter et Evaluation de leur activité biologique à l'égard de quelques bio-agresseurs des cultures », PhD Thesis, 2020.
- [47] P. Quezel et S. Santa, « Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales », 1963.
- [48] L. Assam, « Activité biologiques de *Centaurea macrocephala* L. », PhD Thesis, Abdelhafid Boussouf, université centre-Mila, 2019.
- [49] A. Benguerba, « Etude phytochimique et de la phase butanolique de l'espèce *inula crithmoides* L. », 2008.
- [50] F. Benayache, « Etude de l'effet de la pollution du sol par les métaux lourds sur l'accumulation des métabolites secondaires de l'exsudat chéoroforme de *inula viscosa* (Compositae) ».
- [51] F. Bohlmann, H. Czerson, et S. Schoeneweiss, « Naturally occurring terpene derivatives, 83. New constituents of *Inula viscosa* Ait », *Chem. Informationsdienst*, vol. 8, n° 24, p. no-no, 1977.
- [52] N. Kissoum, A. Bouzaraa, et M. E. Benabdelkader, « Activité antifongique de l'extrait de l'espèce végétale *Inula viscosa* L. (*Dittrichia viscosa* L.) », PhD Thesis, Université de Jijel, 2019.
- [53] M. J. Abad, J. A. Guerra, P. Bermejo, A. Irurzun, et L. Carrasco, « Search for antiviral activity in higher plant extracts », *Phytother. Res. Int. J. Devoted Pharmacol. Toxicol. Eval. Nat. Prod. Deriv.*, vol. 14, n° 8, p. 604-607, 2000.
- [54] B. Salima et K. Nadia, « Extraction des flavonoïdes de la plante *Inula viscosa* de la région d'Oran et mise en évidence de l'activité microbienne

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Une description du matériau d'étude, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Les méthodes de caractérisation de surface utilisées permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

II.1 Techniques d'étude

Un processus électrochimique global peut être fractionné en plusieurs réactions chimiques ou électrochimiques élémentaires. Etant donné la complexité des phénomènes de corrosion, l'utilisation de techniques électrochimiques stationnaires et non stationnaires s'impose, afin de tenir compte de l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale, d'une part, et de séparer les différentes réactions élémentaires du processus électrochimique, d'autre part [1].

La méthode gravimétrique, ou communément appelée « perte de masse », est d'une mise en œuvre facile, et constitue la première approche de notre étude. Car, elle permet de valider le comportement à la corrosion même à de longues durées d'exposition. Mais il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques stationnaire et transitoire, afin de remonter au mécanisme d'inhibition de la corrosion.

Afin d'évaluer l'efficacité de notre inhibiteur *Inule Visqueuse (I.V)*, trois méthodes ont été retenues, à savoir, la perte de masse, les méthodes électrochimiques et les techniques d'analyse de surface.

II.1.1 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas de remonter aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

maintenue à température constante, en absence et en présence de l'inhibiteur [2]. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{s.t} \quad (I.1)$$

V : vitesse peut être exprimé en (g.cm⁻².h⁻¹) ;

$$\Delta m = m_i - m_f ;$$

m_i : masse de l'échantillon avant test en (g) ;

m_f : masse de l'échantillon après test en (g) ;

s : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en (cm²) ;

t : temps d'immersion en (h).

II.1.2 Méthodes électrochimiques

L'étude de la corrosion en environnement humide remonte aux années 1930, mais jusqu'aux années cinquante, le seul paramètre électrochimique permettant de caractériser un matériau se corrodant était son potentiel de corrosion libre, ou ce qu'on appelle le potentiel en circuit ouvert (OCP), mesuré par rapport à une électrode de référence, via un voltmètre. L'apparition des potentiostats électronique ont permis dès 1954, d'accéder à presque toutes les caractéristiques courant-potentiel, reliant ainsi la corrosion à des réactions anodiques et cathodiques bien définies.

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures, voir quelques minutes, de réaliser les essais et de remonter à la vitesse de corrosion [4].

Ces méthodes ont certains avantages et inconvénients, on cite [5]:

- ✓ Permettent d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion,
- ✓ Elles sont suffisamment sensibles pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion,
- ✓ Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

Les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion peuvent être classées en deux groupes: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.1.2.1 Méthodes stationnaires

Les méthodes électrochimiques stationnaires permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus de corrosion. Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints.

II.1.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les spectres d'impédances.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre, c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié [6].

Ainsi les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) peuvent fournir des informations sur le types de l'inhibiteur [7]:

- ✓ 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.
- ✓ 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 à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1.2.1.2 Courbe de polarisation

La Voltammétrie à balayage linéaire consiste à imposer une rampe de potentiel, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, par variation linéaire du potentiel dans le temps, et à mesurer le courant traversant l'électrode de travail. On trace ainsi une courbe de variation intensité-potentiel appelée courbe de polarisation. On impose le plus souvent une vitesse de balayage suffisamment faible, pour pouvoir considérer notre système quasi- stationnaire [8].

Par extrapolation des droites de Tafel (Figure II.1), cette méthode permet de déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), et la résistance de polarisation (R_p).

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}) 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 [9].

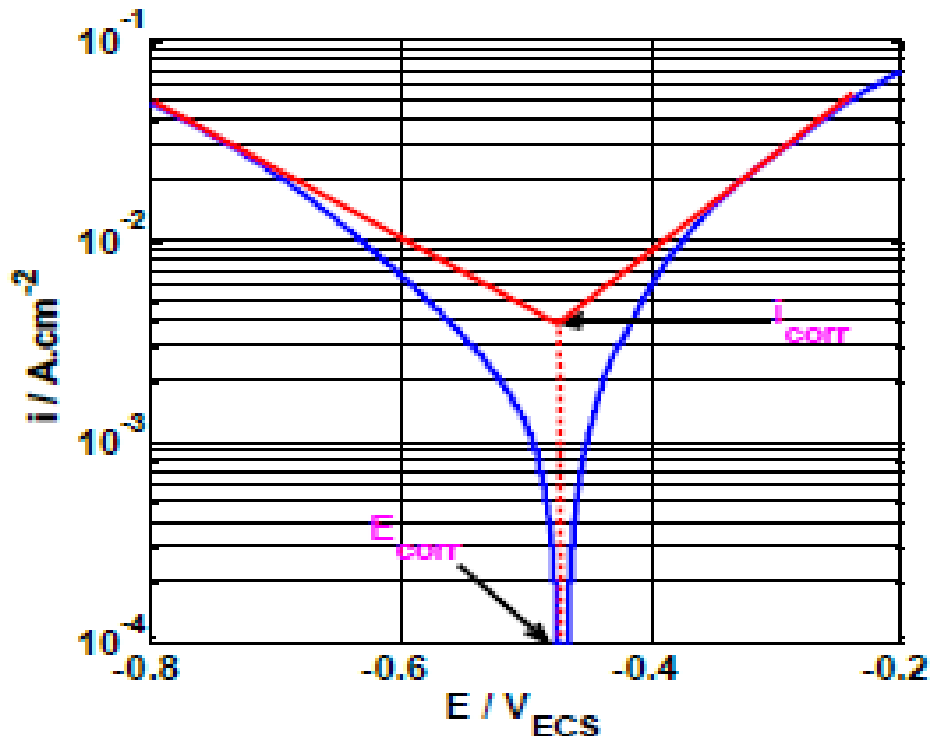


Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

Cette technique 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). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.1.2.2 Méthodes transitoires

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires permettent la séparation des différentes réactions élémentaires du processus électrochimique global. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque on veut étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu [10].

II.1.2.2.1 Chronopotentiométrie

Cette technique consiste à imposer une densité de courant constante et à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps.

II.1.2.2.2 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire, fondée sur la mesure de fonctions de transfert, suite à l'application d'une perturbation de faible amplitude. Le potentiel ou le courant de perturbation est un signal sinusoïdal, appliqué en un point de fonctionnement E_0 qui est supposé quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure.

Cette technique permet de différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [13] :

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges et la double couche électrique) ;
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences tels que le processus de diffusion ou d'adsorption.

a. Principe de la technique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en mode « potentiostat » consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant E_0 (Figure.II.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvanostatique ». Dans ce cas, c'est une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée [7]. Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ pour satisfaire le critère de linéarité dans le domaine perturbé (Figure.II.2). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface.

Le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.3})$$

Avec ω , la pulsation (en rad.s^{-1}) reliée à la fréquence f (en Hz) par $\omega = 2\pi f$ et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

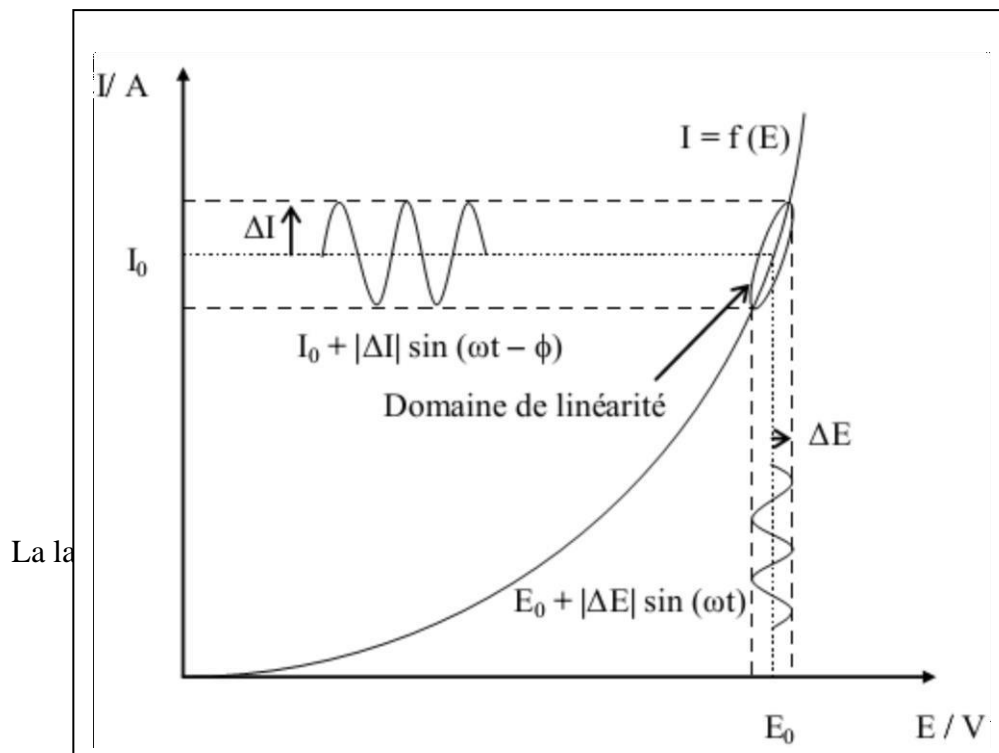


Figure I.2: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II. 4})$$

$\Delta(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$ peut être écrit sous deux formes équivalentes :

- Forme algébrique :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ(\omega) \quad (\text{II.5})$$

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

- Forme exponentiel :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II.6})$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, φ est le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

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

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\varphi) \quad (\text{II.7})$$

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\varphi) \quad (\text{II.8})$$

Tel que :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{\frac{Z_r^2}{r} + \frac{Z_j^2}{r}} \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right)$$

b. Représentation graphique des données :

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique

(Figure II.3) :

-Plan complexe de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire $-Z_j(\omega)$ est tracé en fonction de la partie réelle Z_r pour différentes fréquences. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, car sinon les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Nos résultats expérimentaux d'impédance seront donnés selon cette représentation.

-Plan de Bode qui consiste à porter le logarithme du module ($\log|Z|$) et l'angle de déphasage (φ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$. L'analyse f en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

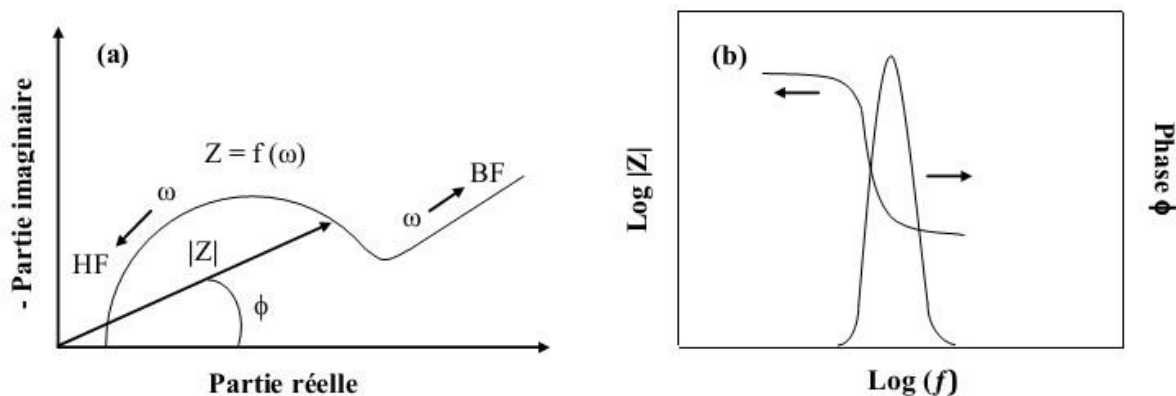


Figure.II.3 : Représentation de l'impédance $Z(\omega)$: (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode.

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins représentatif pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

c. Transfert de charge pur

L'impédance globale $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte (R_e) à la limite des hautes fréquences et la capacité de la double couche (C_{dc}), se réduit à un demi-cercle comme la montre la Figure (I.4). L'impédance faradique Z_F se réduit donc à une seule résistance de transfert de charge notée R_t ou R_{tc} à la limite des basses fréquences.

$$Z_F = \frac{R.T}{n.F.I_0} \quad (\text{II.9})$$

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

La capacité de la double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique f_{max} , correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance, et de la résistance de transfert de charge :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi \cdot f_{max} \cdot R_{tc}} \quad (II.10)$$

Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge R_t à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche C_{dc} .

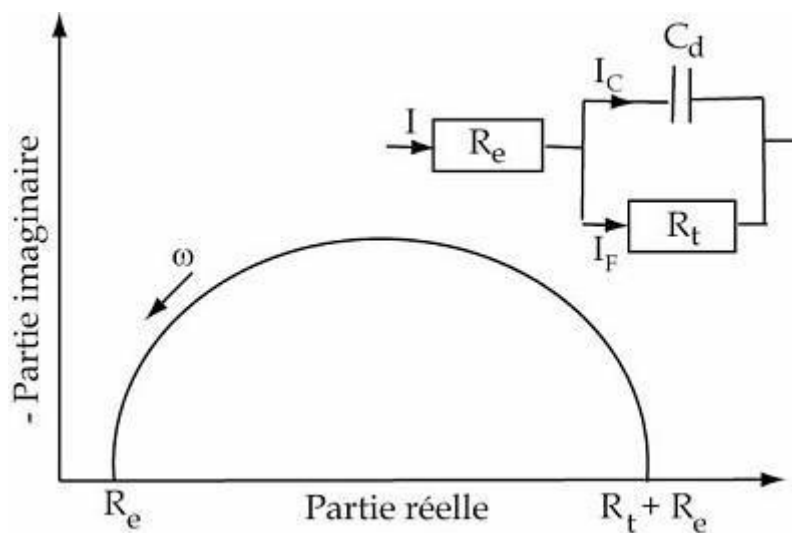


Figure II.4 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [14].

II.2 Conditions expérimentales

II.2.1. L'acier d'étude API 5L-X42

L'acier API 5L X42, utilisé comme électrode de travail, est connu sous le nom de tube L290 (selon la norme ISO 3183), doit son nom à sa limite d'élasticité minimale de 42100 Psi ou 290 Mpa. Il est couramment utilisé dans les industries pétrolières, les raffineries, les centrales électriques...etc. Sa composition chimique est donnée dans le tableau (II-1).

- API signifie : American Petroleum Institute.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

• 5L signifie : pipeline.

• X42 signifie : le grade de l'acier.

Tableau II-1: Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Fe
Teneur	0.23	1.18	0.1	0.01	0.01	0.4	0.4	0.035	0.020	97.595

Le choix et l'importance de ce type acier, tiens compte de sa large exploitation dans notre pays, comme étant un Oléoducs (transport des produits pétroliers depuis des gisements de Hassi Messaoud (HM) au sud de l'Algérie, vers les ports pétroliers et zones industrielles au nord)

II.2.2. Milieu électrolytique

Afin d'étudier l'efficacité de l'extrait de *L'Inule Visqueuse* sur la protection de l'acier X42 contre la corrosion, une solution contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4 à 0,5M) est préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique et de l'eau distillée. Le volume de la solution considérée est égal à 50 ml.

II.2.3 Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier X42 ont subi, avant chaque expérience, un polissage avec du papier abrasif au carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (allant de grade 120 jusqu'à 1200 grains /cm), en suite, la surface des échantillons est rincée avec de l'eau distillée, puis un dégraissage à l'éthanol.

II.2.4 Préparation de l'extrait IV

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est à base d'extrait des feuilles de plante *Inule Visqueuse (I.V)*. Le choix de cette plante est guidé par plusieurs facteurs :

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

- ✓ Produit naturel.
- ✓ La disponibilité.
- ✓ Non toxique
- ✓ Non couteuse

Les feuilles de *l'inule visqueuse* ont été cueillies durant trois mois de l'année 2022, (Mars, Avril et Mai), elles ont été séchées dans une étuve, à température de 40°C pendant 24h afin d'éliminer toutes traces d'eau. Après séchage, les feuilles ont été broyées afin d'obtenir une poudre fine et homogène qui va servir pour la préparation de l'extrait. Ce dernier est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau, en mélangeant 10 g de poudre sèche dans 100 ml d'eau distillée, puis chauffé pendant une heure (Figure II.5). Le reflux sera filtré par la suite afin d'éliminer toutes contamination.

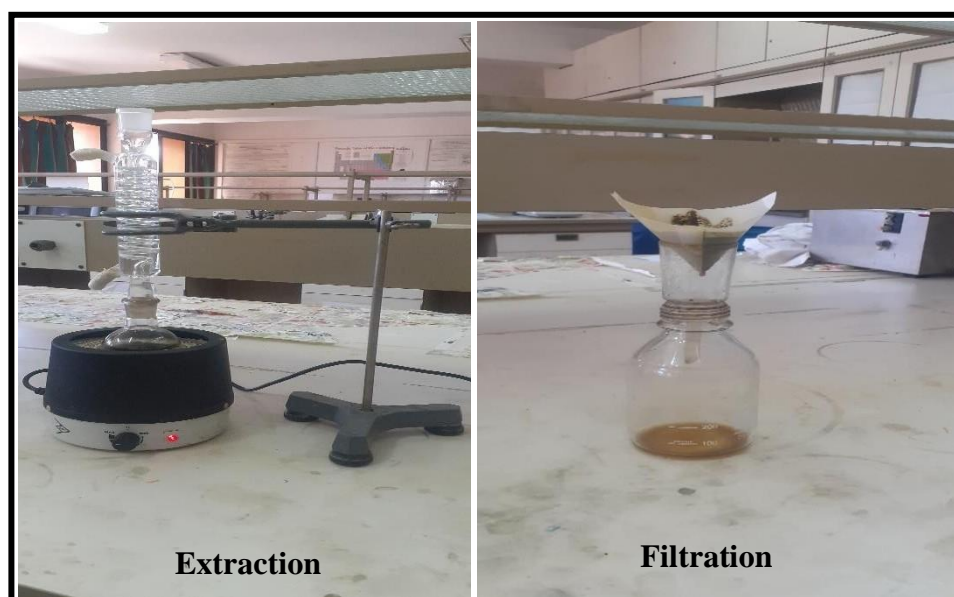


Figure II.5 : Schéma du montage d'extraction à reflux.

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 ml du filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé [15]. Avant chaque expérience, un volume de la solution de H₂SO₄ 1M est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillée afin d'obtenir une solution de H₂SO₄ à 0,5M et une concentration donnée de l'extrait. Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre 0.26 et 6.5 g.L⁻¹, en vue de déterminer la concentration optimale.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.2.5 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule cylindrique de contenance d'environ 100 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, ayant une entrée et une sortie pour une éventuelle recirculation de fluide thermostaté. Un montage conventionnel est équipé de trois électrodes (figure II.6) : l'acier au carbone comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCL saturé (ECS) comme électrode de référence (ER). Cette dernière présente un potentiel de + 0.241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ENH) à 25°C. Elle est placée près de l'électrode de travail afin de minimiser l'influence de la chute ohmique [16]. L'électrode de travail, est une plaque en acier (API 5L-X42) de surface active de 1 cm² est enrobée de résine, disposé face à la contre-électrode. La contre électrode c'est une grille en platine qui a pour rôle, d'assurer le passage de courant dans notre cellule.

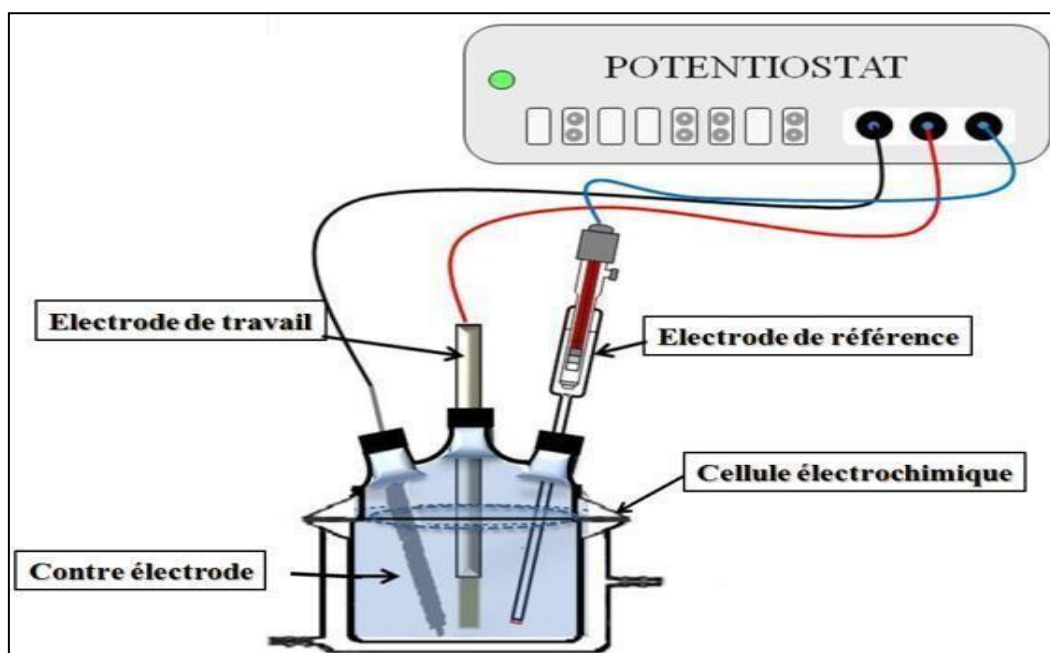


Figure.II.6 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.3 Dispositifs expérimentaux

Pour effectuer nos expérimentations, nous avons utilisé deux montages énumérés ci-dessous :

II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique

Schématisé par la figure (II.9), ce montage est constitué de :

- **Une cellule de mesures** : décrite précédemment, elle comporte essentiellement la cellule en verre, l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode ;
- **Un bain marie** : c'est un petit réservoir de stockage d'eau, mené d'une pompe ayant un système de régulation de température. Cette eau nous servira du fluide thermostaté pour maintenir la température de l'électrolyte à une valeur voulue ;
- **Un potentiostat** de type PGP 201 assisté par un **micro-ordinateur** : il permet la réalisation de plusieurs mesures électrochimiques (potentiostatique, chronopotentiométrie, galvanostatique, saut de potentiel, etc). Ce potentiostat est piloté par un logiciel voltamaster 4 permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.



Figure II.7: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont effectuées grâce à un montage constitué essentiellement d'un impédancemètre de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat. Cet analyseur de fréquence est piloté par un logiciel (Nova 1.9) permettant d'effectuer des mesures d'impédance. La gamme d'amplitude, des perturbations sinusoïdales, préconisée par le constructeur va de 0,01 à 0,35 V. Les fréquences de mesures et le nombre de points sont ajustés automatiquement (Figure II.8).

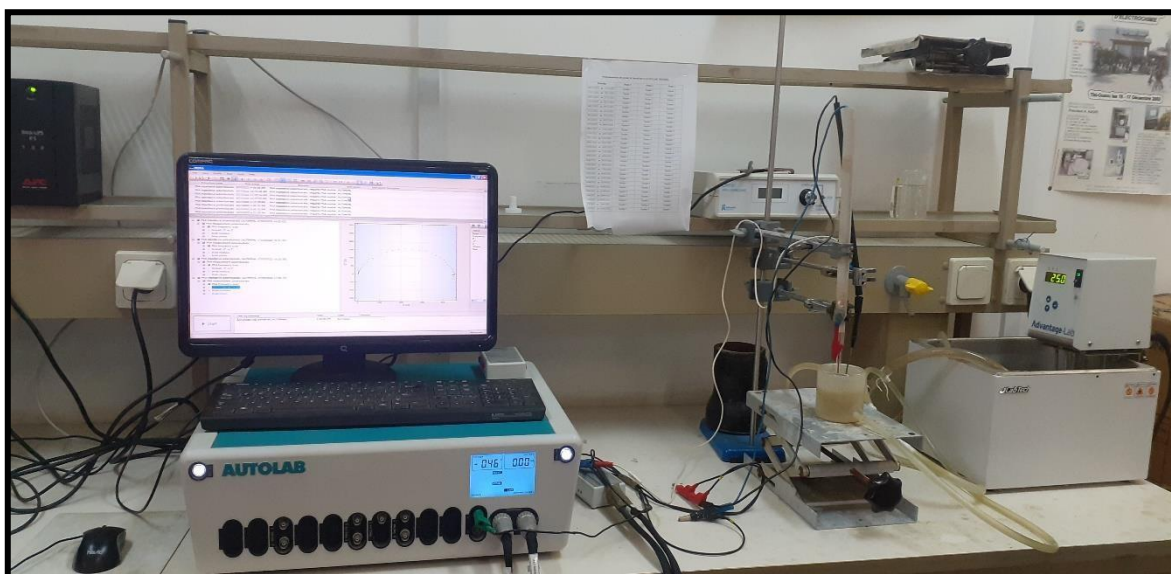


Figure.II.8 : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.

II.4 Protocoles expérimentaux

II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse

Cette technique a été utilisée afin d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur. Des mesures de perte de masse ont été effectuées après chaque 24H pendant 19 jours, dans une solution corrosive de H_2SO_4 0.5 M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur *Inule Visqueuse*. Les expériences sont effectuées à une température de 25°C à l'air atmosphérique.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques

II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique pour différentes concentrations de l'extrait *I.V* et pour différentes températures. Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement de -800 mV à -200 mV à la vitesse de balayage de 1 mV.s⁻¹.

II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion a été suivi en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur *I.V* pendant trois heures à la température ambiante (T=25°C).

II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel de corrosion, pour différentes concentrations de l'inhibiteur *I.V*. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz et avec une amplitude de 10 mV.

II.1.3 Analyse de surface

II.1.3.1 Angle de contact

Les essais ont été réalisés par la méthode de la goutte posée. La méthode consiste à déposer une goutte du solvant (eau) de 5 µl sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une micro seringue. Les échantillons sont constitués de plaques rectangulaires en acier X42 de surface de 4 cm². Les échantillons polis, rincés et séchés ont été immergés pendant 3 h dans H₂SO₄ 0,5M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur *I.V* à une température de 25°C à l'air atmosphérique. Ensuite, ils sont retirés de la solution et séchés avant d'être placés sur la platine du goniomètre G10 de KRÜSS® (Figure II.11).

Le profil de cette goutte déposée sur la surface à étudier, est alors observé juste après le dépôt de la goutte. L'image de la goutte est prise via une caméra vidéo, et l'angle de contact est mesuré automatiquement par le logiciel de l'appareil ADVANCE®. Une moyenne des mesures de l'angle de contact est effectuée sur trois gouttes d'eau déposées à des endroits différents de la surface.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

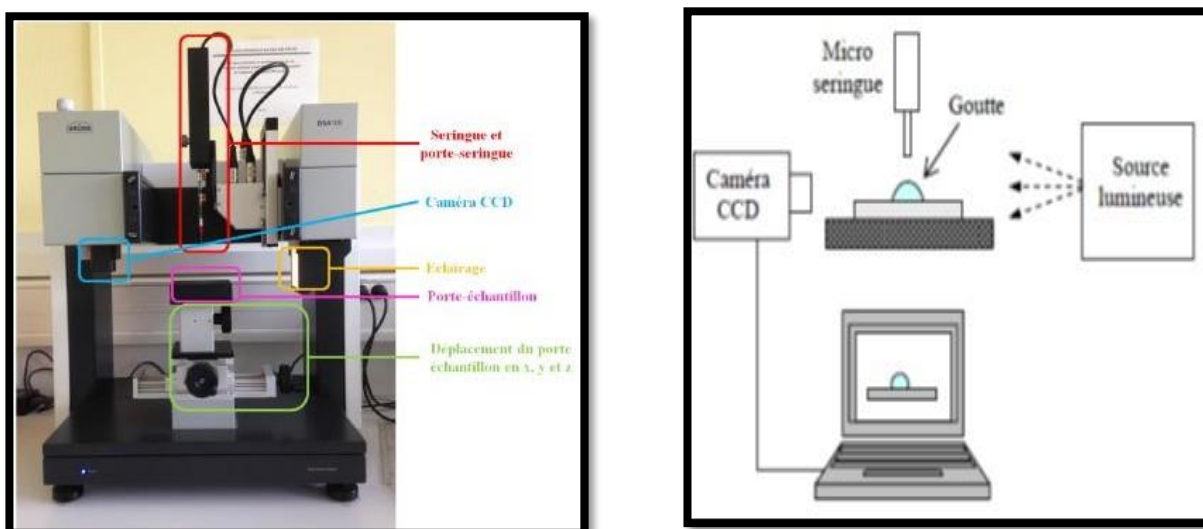


Figure II.9: Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure de l'angle de contact

II.1.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure cristalline d'un matériau cristallin ou semi-cristallin. Cette méthode permet d'obtenir des informations à l'échelle de l'atome. En effet, elle résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, avec le milieu périodique de la matière cristallisée [8].

Cette méthode permet une analyse qualitative et quantitative. Elle permet de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique). Les positions et les intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux ont été étudié et son répertoriés dans des bases de données. La composition d'un diffractomètre expérimentales avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans notre cas, La diffraction des rayons X se voit comme l'un des outils les plus utilisés pour déterminer la nature des composés formés sur la surface de l'électrode.

L'appareil utilisé pour l'analyse par un diffractomètre de type Panalytical Empyrean® série 3 (Figure II.10). L'analyse est effectuée en mode Gonio, avec l'introduction d'un monochromateur sur le préfix coté diffracté afin d'éviter le phénomène de fluorescence du fer,

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

sous une tension d'accélération de 45 kV et une intensité de 40 mA avec anode en cuivre. Le pas angulaire d'enregistrement est de 0.0260 degré (2θ) et un temps de 20 secondes/pas.

L'analyse est faite après immersion des échantillons d'acier X42 dans une solution de H_2SO_4 0.5M en absence et en présence d'extrait *I.V* pendant 5h.



Figure.II.10: Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

Références bibliographiques

- [1] B. Laidi, « Etude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin ». Mémoire de Magister, Université de SKIKDA, 2008
- [2] M. Lebrini, « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », PhD Thesis, Lille 1, 2005.
- [3] B. W. Rossiter et J. F. Hamilton, *Physical methods of chemistry*. 1986.
- [4] E. L. Liening, « Electrochemical Corrosion Testing Techniques », *Natl. Assoc. Corros. Eng. Process Ind. Corros. Theory Pract.*, p. 85-122, 1986.
- [5] B. Assouli, « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2002.
- [6] E. L. Din-Stirbu, « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2005.
- [7] A. Zaabar, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) », *Appl. L'extrait À Corros. Dr. Thesis Univ. Bejaia*, 2015.
- [8] V. G. Levich, « Physicochemical hydrodynamics », 1962.
- [9] M. Bilel, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de Magister, Université de Constantine, **2011**.
- [10] M. Faustin, « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosioin de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », PhD Thesis, Antilles-Guyane, 2013.

Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales

- [11] C. M. Brett, I. A. Gomes, et J. P. Martins, « The electrochemical behaviour and corrosion of aluminium in chloride media. The effect of inhibitor anions », *Corros. Sci.*, vol. 36, n° 6, p. 915-923, 1994.
- [12] R. Rosset, P. Sok, G. Poindessous, M. B. Amor, et K. Walha, « Caractérisation de la compacité des dépôts de carbonate de calcium d'eaux géothermales du Sud tunisien par impédancemétrie », *Comptes Rendus Académie Sci. -Ser. IIC-Chem.*, vol. 1, n° 12, p. 751-759, 1998.
- [13] D. Landolt, « Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux », *Press. Univ. Polytech. Romaines*, 1993.
- [14] 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 », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2005.
- [15] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, et M. Saadawy, « The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 5, p. 1038-1042, 2009.
- [16] W. Neil, C. Garrard, « The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride », *Corros. Sci.*, vol. 36, n° 5, p. 837-851, 1994.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de l'inule visqueuse « Dittrichia viscosa », sur la corrosion de l'acier X42 en milieu acide sulfurique (0,5M H₂SO₄). L'efficacité de cet inhibiteur a été évaluée en utilisant la gravimétrie suivie d'une caractérisation électrochimique et physico-chimique plus approfondie. L'extrait de l'inule visqueuse (IV) est obtenu par la méthode à reflux dans l'eau. Nous avons choisi l'eau comme solvant d'extraction pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

III.1- Etude gravimétrique

La perte de masse est souvent prise comme une première approche de l'étude de la corrosion en milieu corrosif. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important [1, 2].

Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont : 1,2cm x 0.9cm x 0.9cm. Ces échantillons sont immergés dans H₂SO₄ 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur IV. L'efficacité inhibitrice est déterminée après chaque 24 heures d'immersion pendant 10 jours, à la température ambiante (25 ± 1 °C).

La valeur de l'efficacité inhibitrice est calculée par la relation III.1 ci-dessous :

$$EI(\%) = \left[\frac{W - W_{inh}}{W} \right] * 100 \quad (III.1)$$

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

L'ensemble des résultats obtenus de la perte de masse et du rendement (pourcentage de l'efficacité inhibitrice) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait (IV) dans la solution H₂SO₄ 0,5M sont présentés sur la figure III.1.

L'analyse des résultats de la figure III. montre clairement que l'augmentation de la concentration de l'extrait (IV) conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice (EI) , même à faible concentration en inhibiteur (IV). Cette diminution est peut-être due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur (IV) sur la surface de l'acier X42. Ainsi on observe que , l'efficacité inhibitrice (EI) reste constante au-delà de la concentration $C \geq 0.78 \text{ g.L}^{-1}$ et égale à 95%.

Ces résultats montrent que l'extrait (IV) possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier X42 en milieu H₂SO₄ 0,5 M.

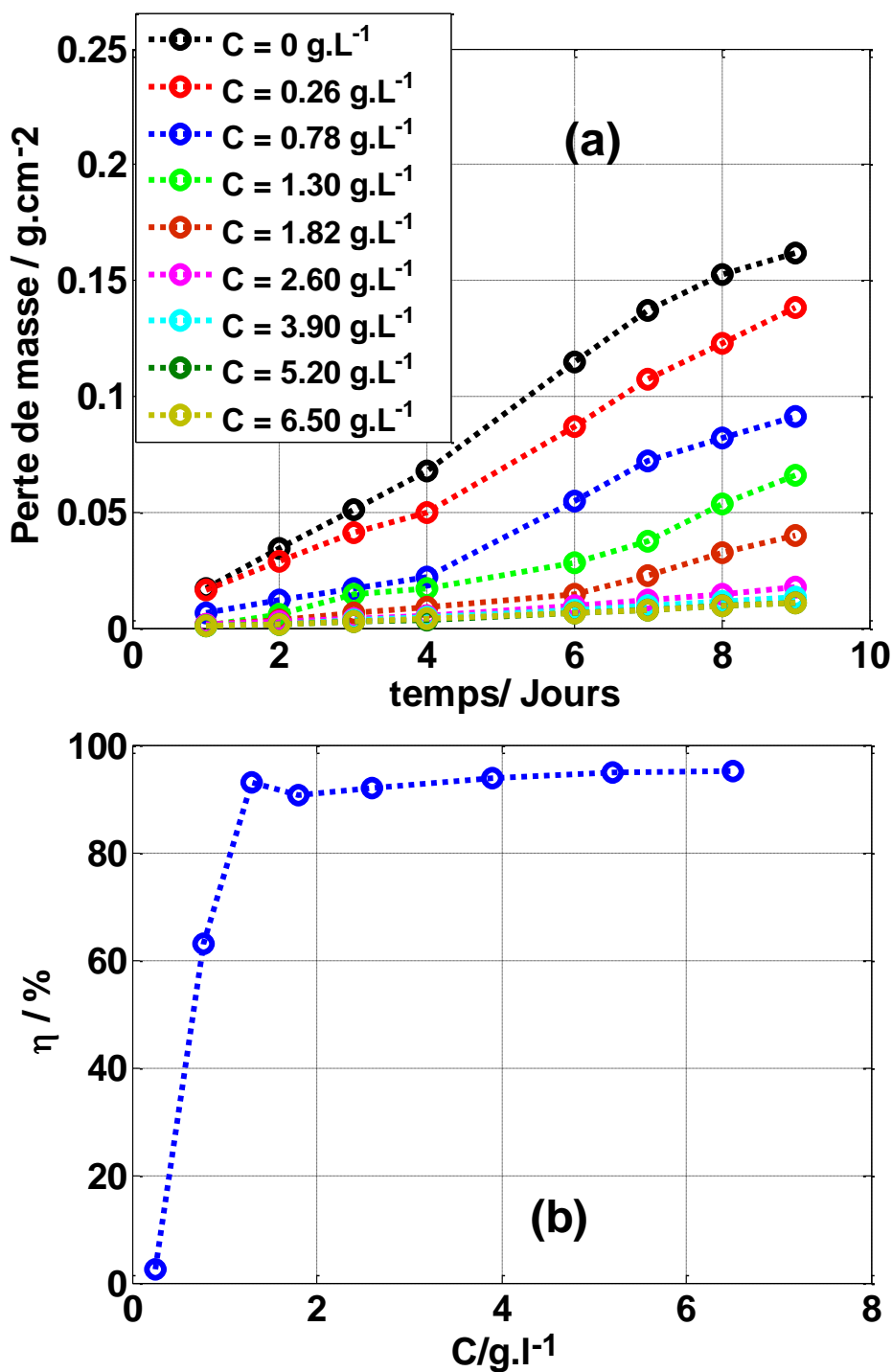


Figure III.1. (a) Variation de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 1 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert IV.

III.2- Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la méthode gravimétrique, ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (bruit électrochimique, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.) 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 la vitesse de corrosion, aux formes de corrosion, les différentes étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution (diffusion, transfert de charge, adsorption et désorption), l'étape limitante qui contrôle le processus électrochimique et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, résistance de polarisation, etc.).

III.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

Avant d'étudier de manière approfondie le comportement de l'acier X42 à la corrosion, il est très intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédances électrochimiques. La valeur du potentiel libre qui est le potentiel de corrosion, elle ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [3].

Les courbes obtenues pour une durée d'immersion de 1800s et pour différentes concentrations en inhibiteur (IV) sont représentées sur la figure III.2.

D'après la figure III.2, nous observons un anoblissement du potentiel de corrosion avec l'addition de l'extrait (IV), c'est-à-dire le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives (anodiquement). Ce déplacement du potentiel de corrosion peut-être expliquer par l'adsorption des molécules de l'inhibiteur (IV) sur la surface de l'acier X42 [4]. Ainsi, on remarque que le potentiel de corrosion se stabilise après 1000s d'immersion pour toutes les concentrations.

En se basant sur ces résultats, on peut conclure que l'action de cet inhibiteur est de type mixte, car la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) sans et avec inhibiteur est inférieur à 85 mV ($\Delta E < 85 \text{ mV}$) [5, 6].

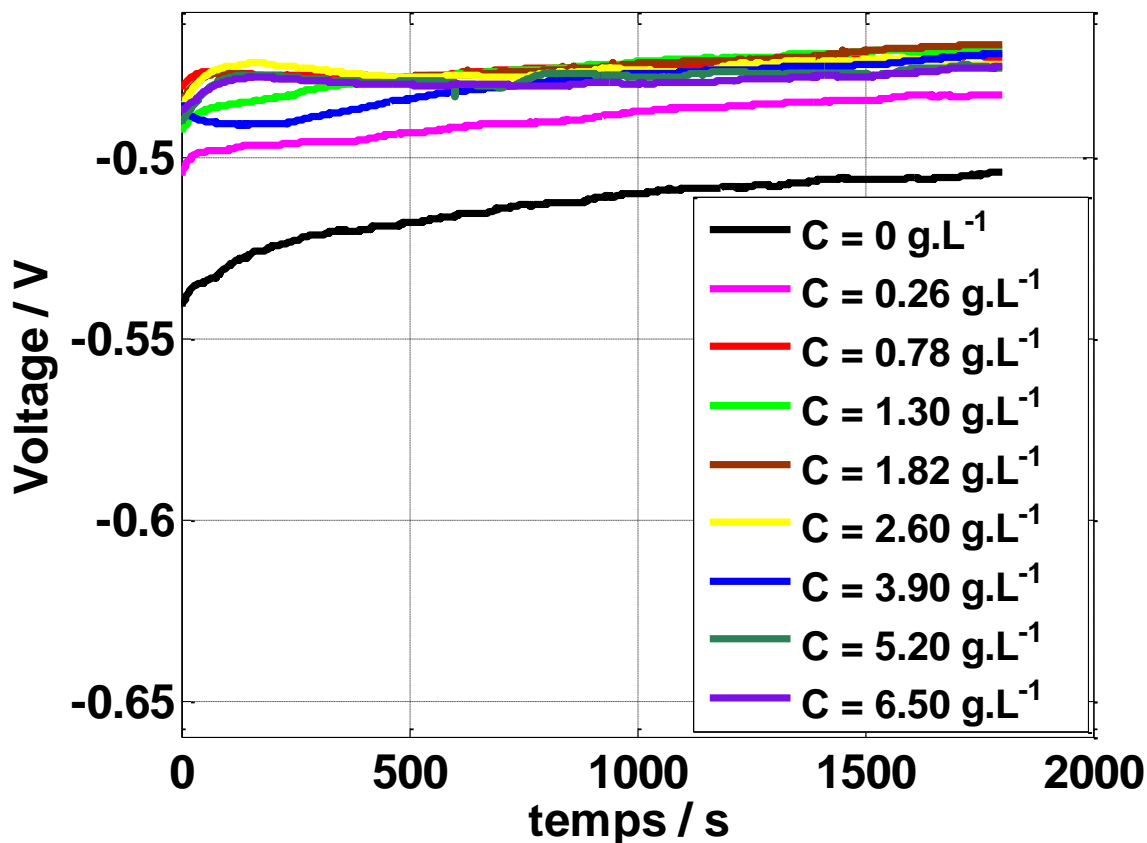


Figure III.2. Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier X42 en fonction du temps dans H₂SO₄ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur (IV).

III.2.2- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont obtenues avec une vitesse de balayage de 1 mV.s⁻¹ en partant du potentiel plus négatif (-0.8V_{ECS}) vers des potentiels plus positifs (-0.2 V_{ECS}).

La figure III. 3 montre les courbes de polarisation, enregistrées après 20 min en absence et en présence de l'extrait (IV), à différentes concentrations, en milieu acides sulfurique à 25°C.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que les branches anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur (IV), c'est-à-dire l'ajout de l'inhibiteur (IV) induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction : $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2\bar{e}$ et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$.

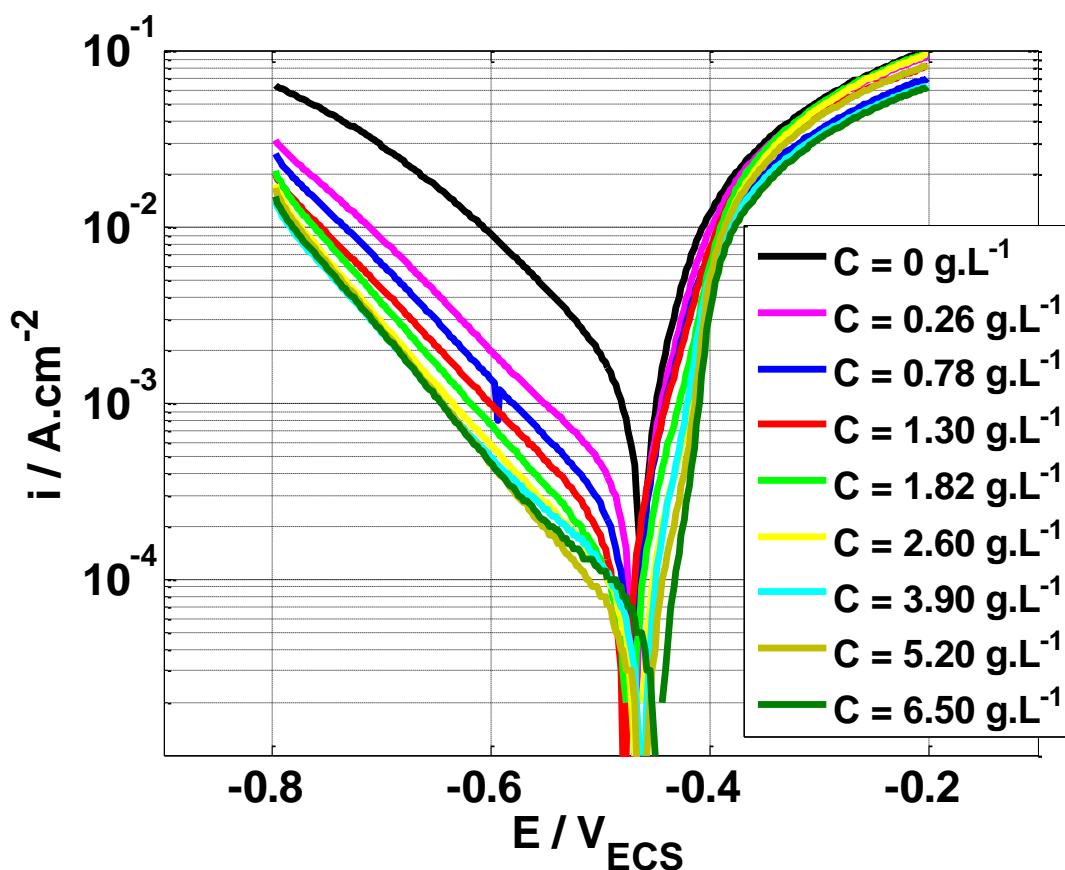


Figure III.3 : Courbes de Tafel de l'acier X42 dans H_2SO_4 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur, $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'exploitation des courbes de tafel (figure III.3) permet d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H_2SO_4 0,5M, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}) obtenus par extrapolation des droites de Tafel, le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), l'efficacité d'inhibition (EI) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu H_2SO_4 0,5 M sont reportées dans le tableau III.1.

La valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé (θ), est définie par la relation suivante [7]:

$$\theta = \left[1 - \frac{i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right] \quad (\text{III.2})$$

Où i_{corr} et i_{corr}^{inh} sont les densités de courant sans et avec inhibiteur respectivement, déterminés par extrapolation des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice (EI) est déterminée par la relation suivante [8, 9]:

$$EI(\%) = \theta * 100 \quad (\text{III.3})$$

Tableau III.1. Paramètres de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H₂SO₄ 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur IV, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de l'inhibiteur IV (g.L⁻¹)	<i>i_{corr}</i> (mA.cm⁻²)	<i>b_a</i> (mV.dec⁻¹)	<i>-b_c</i> (mV.dec⁻¹)	<i>E_{corr}</i> (mV_{ECS})	<i>R_p</i> (Ω.cm²)	<i>η</i> (%)
0	0,9508	52,9	119	-470,7	15,26	0
0,26	0,2204	37,3	95,2	-478,5	51,48	76,82
0.78	0,1531	39 ,1	105,5	-481,7	80,85	83,90
1,30	0,1253	42,2	109,4	-487,4	102,41	86,82
1,82	0,0719	38,7	95,3	-482,8	160,25	92,44
2,60	0 ,0458	35,6	76	-475,7	209,81	95,18
3,90	0,0363	28,6	56,4	-473,3	213,63	96,18
5,20	0,0209	28,4	54,5	-471,8	346,27	97,80
6,50	0,0160	20,6	31,5	-458,9	286,65	98,32

Les valeurs de la résistance de polarisation (*R_p*) sont calculées par la relation de Stern-Geary [10]:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c) i_{cor}} \quad \text{(III.4)}$$

Les résultats obtenus montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives (valeurs anodiques) quand la concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente et ce déplacement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur (IV) sur la surface de l'acier X42. Ceci confirme les résultats obtenus par les courbes du suivi du potentiel de corrosion (figure III.1). A partir de ces résultats, on peut conclure que l'action de cet inhibiteur est de type mixte, car la différence entre le potentiel de corrosion (*E_{corr}*) sans et avec inhibiteur est inférieur à 85 mV ($\Delta E < 85 \text{ mV}$) [11-13]. Ainsi, les résultats obtenus montrent que :

- La densité de courant de corrosion (*i_{corr}*) diminue alors que la résistance de polarisation (*R_p*) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur

(I.V).

- L'efficacité inhibitrice (η) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 98% pour 6,5 g.L⁻¹ en inhibiteur VC (on constate que l'efficacité inhibitrice varie légèrement au-delà de 2.6 g. L⁻¹).
- Les valeurs de (b_c) ont changé avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui indique l'influence de l'inhibiteur (*IV*) sur la cinétique de réduction de l'hydrogène
- L'ajout de l'inhibiteur (*IV*) provoque la modification des pentes des droites de Tafel (b_c), ce qui indique l'influence de l'inhibiteur (*IV*) sur la cinétique de réduction de l'hydrogène [14].

III.2.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) devient alors indispensable.

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier X42 dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur (*IV*), les 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 allant de 100 kHz à 10 mHz. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme des diagrammes de Nyquist.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion enregistrés, après 25 min d'immersion dans le milieu H₂SO₄ en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (*IV*) sont représentés dans la figure III.4. Pour plus de clarté, le diagramme de Nyquist pour la solution témoin (sans inhibiteur) a été présenté sur la figure III.5.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (figure III.4) montrent la présence d'une boucle capacitive à hautes fréquences, caractéristique de la relaxation de la double couche en parallèle avec le transfert de charge et d'une boucle inductive à basses fréquences [15]. Il est bien clair, d'après la figure III.4, que l'ajout de l'inhibiteur *IV* provoque une augmentation de la taille des boucles capacitives (diamètre des boucles), donc une résistance croissante à la corrosivité du milieu. Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier X42 [16, 17].

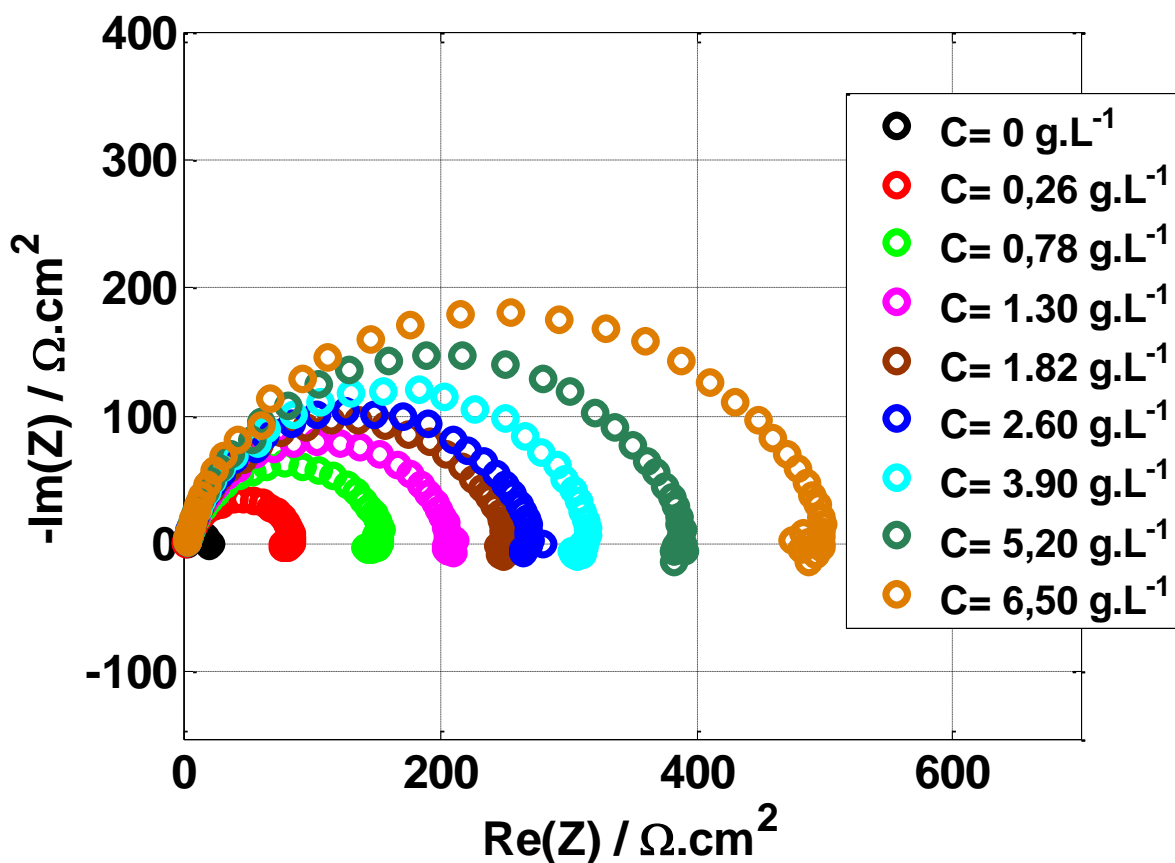


Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait IV à E_{corr} et T = 25 °C.

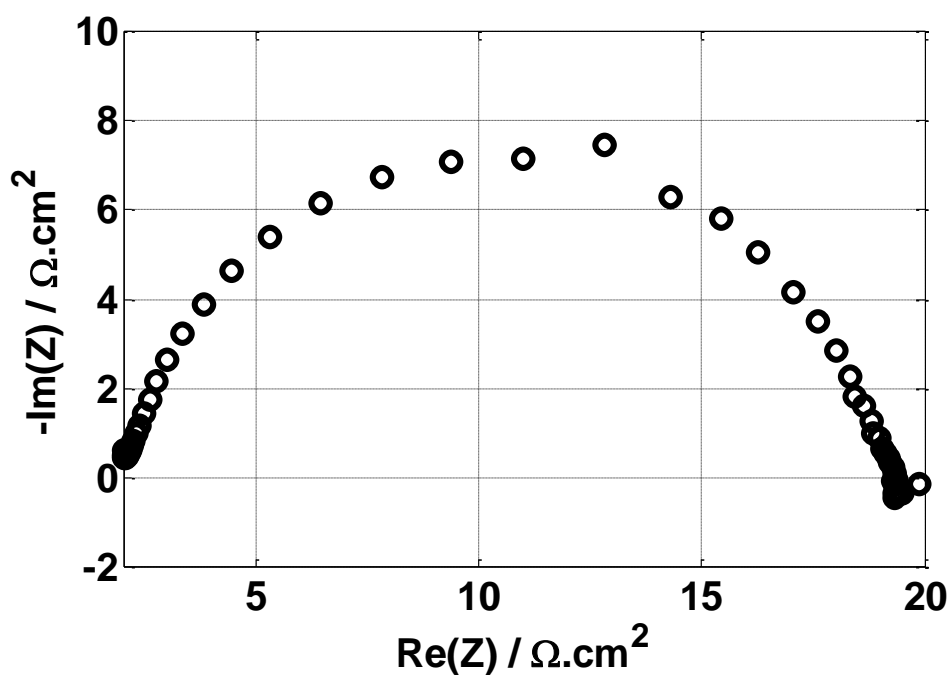


Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence de l'inhibiteur IV à E_{corr} et T = 25 °C.

La forme des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un circuit électrique afin d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique métal/électrolyte

En utilisant le logiciel de simulation électrique ZsimpWin®, une modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (figure III.6). Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_e), d'un élément à phase constante (CPE), parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}) qui est en série aux éléments inductifs (R_L) et (L) qui sont en parallèle. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.

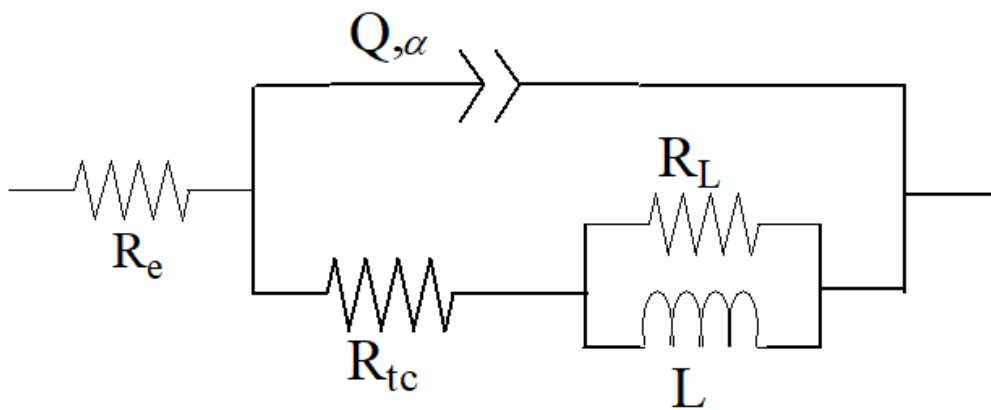


Figure III.6 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.

Les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) sont calculées par la relation de Brug [18 -21]:

$$C_{dl} = [Q \cdot R_{tc}^{n-1}]^{\frac{1}{n}} \quad \text{(III.5)}$$

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

$$EI (\%) = \frac{(R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ})}{R_{tc}^{inh}} * 100 \quad \text{(III.6)}$$

Où R_{tc}^{inh} et R_{tc}° représentent, respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur VC.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit électrique équivalent sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu H₂SO₄ 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur IV.

Concentration de l'inhibiteur IV (g.L ⁻¹)	Re (Ω.cm ²)	Q (s ⁿ Ω ⁻¹ cm ⁻²)	n	Cdl (F.cm ⁻²)	Rtc (Ω.cm ²)	η (%)
0	1,964	52,5 10 ⁻⁵	0,80	10,01 10 ⁻⁵	17,47	-
0,26	1,665	13,54. 5 10 ⁻⁵	0,85	3,43 10 ⁻⁵	77,81	77,55
0,78	1,751	10,19. 10 ⁻⁵	0,84	2,15 10 ⁻⁵	142,0	87,70
1,30	1,835	10,43. 10 ⁻⁵	0,84	2,06 10 ⁻⁵	206,4	91,54
1,82	2,108	8,869 10 ⁻⁵	0,84	1,87 10 ⁻⁵	237,4	92,64
2,60	1,800	8,789 10 ⁻⁵	0,84	1,66 10 ⁻⁵	268,3	93,49
3,90	1,978	8,106 10 ⁻⁵	0,84	1,53 10 ⁻⁵	299,0	94,16
5,20	1,841	9,586 10 ⁻⁵	0,82	1,50 10 ⁻⁵	390,7	95,53
6,50	1,875	8,65 10 ⁻⁵	0,81	1,26 10 ⁻⁵	497,1	96,49

D'après ce tableau, nous constatons que l'ajout de l'extrait IV fait diminuer la valeur de la capacité de la double couche (*C_{dl}*) et augmente celle de la résistance de transfert de charge (*R_{tc}*). La diminution de la valeur de *C_{dl}* peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice [22, 23].

Le tableau III.3, montre aussi que l'efficacité d'inhibition est proportionnelle avec la concentration de l'inhibiteur IV et atteint une valeur maximale de 96 % pour 6,5 g.L⁻¹.

A titre de comparaison, l'efficacité d'inhibitrice calculée à partir des résultats de l'impédance électrochimique, montre la même tendance que celles obtenues par des courbes de polarisation et de la perte de masse.

III.3- Isotherme d'absorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques résulte de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour

un système adsorbat–adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes

d'adsorptions déterminées à une température donnée. Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable à notre cas d'étude, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figure III.7).

La forme linéaire des isothermes d'adsorption est sous la forme suivante [2, 24, 25]:

$$\text{Langmuir : } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{1(k)}{a} + \frac{\ln(C)}{a} \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Frumkin : } \theta = \frac{1(k)}{a} + \frac{1}{a} \ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] \quad (\text{III.9})$$

Où (*a*) est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, (*K*) est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (*C*) est la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur (*IV*), ont été calculées à partir des mesures d'impédance électrochimique (équation III.7) :

$$\theta = \frac{(R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ})}{R_{tc}^{inh}} \quad (\text{III.7})$$

Les figures (III.7a-III.7b et III.7c), montrent les différents modèles d'isotherme d'adsorption de l'extrait (*IV*) sur la surface de l'acier X42 à T = 25 °C. Le choix d'un modèle adéquat dépend de la valeur du coefficient de corrélation R².

A partir de la figure (III.7) on remarque que La courbe C/θ en fonction de la concentration C de l'extrait (*IV*) est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation égale à 0.9992 (R² =0.9992, figure III.7a), ce qui montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu acide sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La constante d'adsorption (constante d'équilibre) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire C/θ, *K* est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'Equation (III.8) [26]:

$$K = \frac{1}{55,5} \text{ex} \left(- \frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{R.T} \right) \quad (\text{III.8})$$

Où R est la constante des gaz parfait (8.314 kJ.mol⁻¹. K⁻¹), T est la température en K, la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution exprimée en mole. L⁻¹. L'énergie libre standard

d'adsorption ($\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) peut donc être calculée.

Les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption (physique, chimique ou mixte). La valeur négative de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Généralement, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ proches de $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) ; alors que celles proches de $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique), Si cette valeur est comprise entre -20 et $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, l'adsorption peut se faire via l'adsorption mixte [18, 24, 27].

Pour notre étude, la valeur de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ est égale à $-13,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ est négative et proche en valeur absolue à $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui indique que les molécules de l'inhibiteur (IV) s'adsorbent spontanément à la surface métallique par des interactions physiques (physisorption)

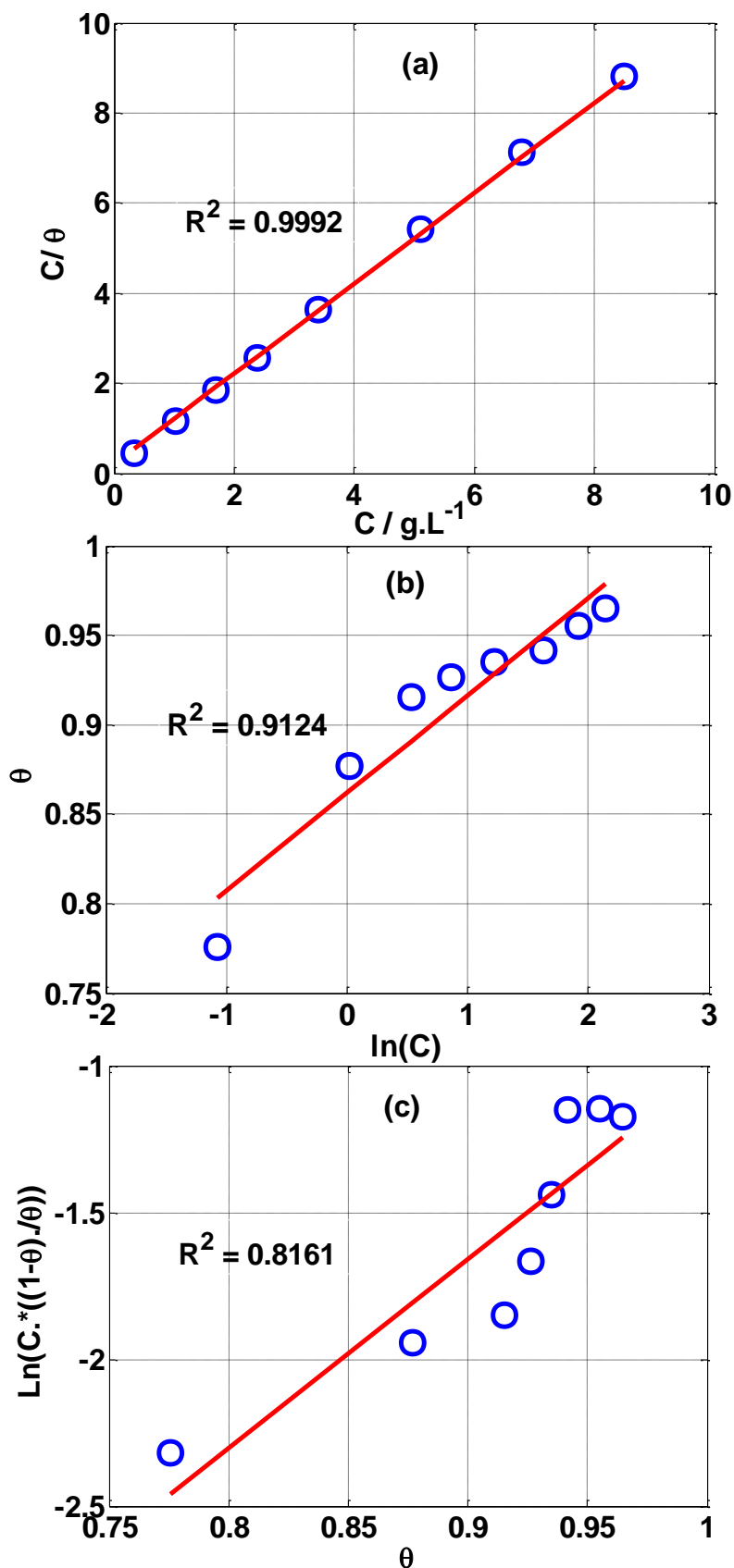


Figure III.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier X42 dans H₂SO₄ 0,5M en présence de l'extrait (IV).

III.4- Effet de température

Afin de déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'extrait (IV), nous avons effectué des tests de polarisation dans l'intervalle de température 25-50°C en absence et en présence de la concentration optimale de l'extrait IV (2.6 g.L⁻¹).

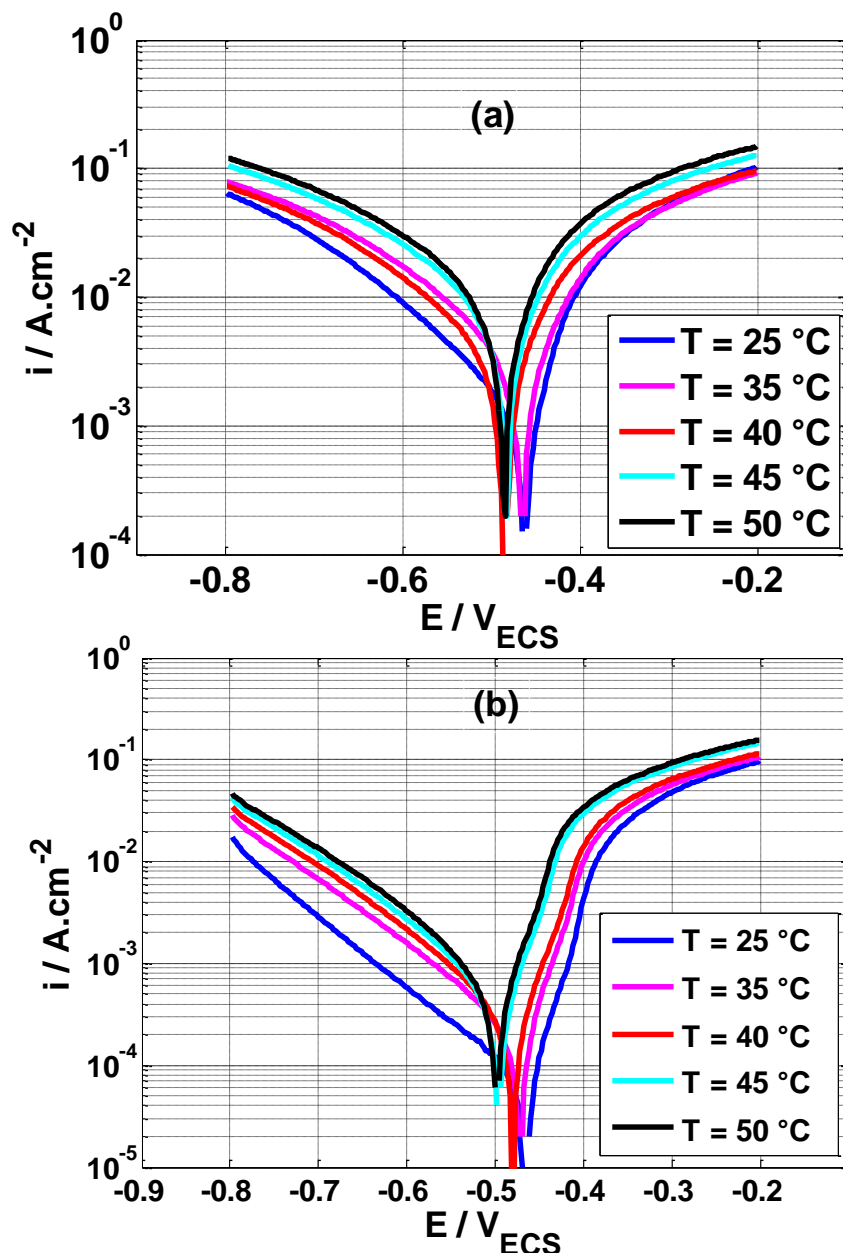


Figure.III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans H_2SO_4 0,5 M (a) absence de l'extrait IV et (b) contenant 2,6 g.L⁻¹ de l'extrait IV, $v_b=1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les courbes de polarisation sont illustrées dans les figures III.8 (a) et (b), en absence et en présence de 2,6 g.L⁻¹ de l'extrait (IV) respectivement, dans le milieu H_2SO_4 0,5 M.

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

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec 2,6 g.L⁻¹ de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Températures (°C)	Concentrations (g.L ⁻¹)	E_{corr} (mV _{ECS})	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	η (%)
25	Blanc	-470,7	0,9508	-
	2,6	-475,7	0,0458	95,18
35	Blanc	473,00	1,7409	-
	2,6	-481,40	0,1160	93,33
40	Blanc	-492,6	2,0621	-
	2,6	488,90	0,1566	92,40
45	Blanc	-490,30	3,9364	-
	2,6	-504,60	0,2197	94,41
50	Blanc	-492,90	4,3638	-
	2,6	-506,90	0,2655	93,91

D'après le Tableau III.3 on observe que la densité du courant de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température que ce soit, pour la solution témoin (sans inhibiteur) ou celle avec inhibiteur IV, ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius (équation III.9), mais cette variation est peu marquée quand l'inhibiteur est présent dans la solution. Ainsi l'efficacité inhibitrice (η) varie légèrement avec l'augmentation de la température et par conséquent, cet inhibiteur peut être juger efficace même à haute température.

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation (équation III.9) :

$$i_{corr} = k. \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{III.9}$$

Où E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, est la constante d'Arrhenius et T est la température absolue.

La figure III.9 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette variation de $\ln i_{corr} = f(1/T)$ est linéaire.

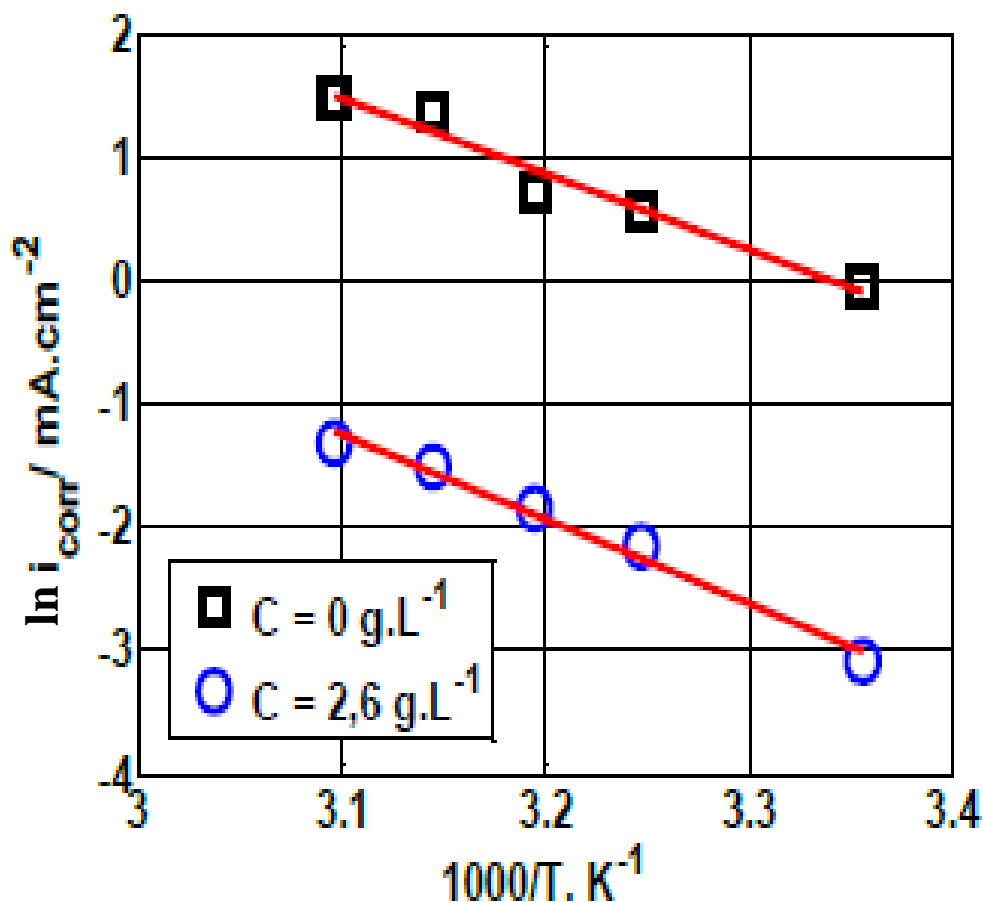


Figure III.9: Variation de $\ln i_{corr}$ en fonction de $1/T$ dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de 2,6 g.L^{-1} de l'extrait IV.

A partir des droites obtenues, nous pouvons calculer l'énergie d'activation. La valeur de l'énergie d'activation est estimée à 32,26 kJ.mol^{-1} pour la solution exempte d'inhibiteur et à 43,36 kJ.mol^{-1} pour celle contenant 2,6 g.L^{-1} en inhibiteur IV. L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur IV est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier X42 [28, 29]. Nous constatons que les molécules de l'inhibiteur IV s'adsorbent sur la surface métallique par des liaisons de nature électrostatiques (liaisons faibles) [30].

III.5 Analyse de surface

III.5.1- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'identifier la nature du film formé à la surface de l'électrode. La caractérisation DRX a été réalisée sur les électrodes d'acier X42 ayant immergé pendant 4h dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de l'inhibiteur (IV) et à la température ambiante (25 ± 1 °C) (figure III.10).

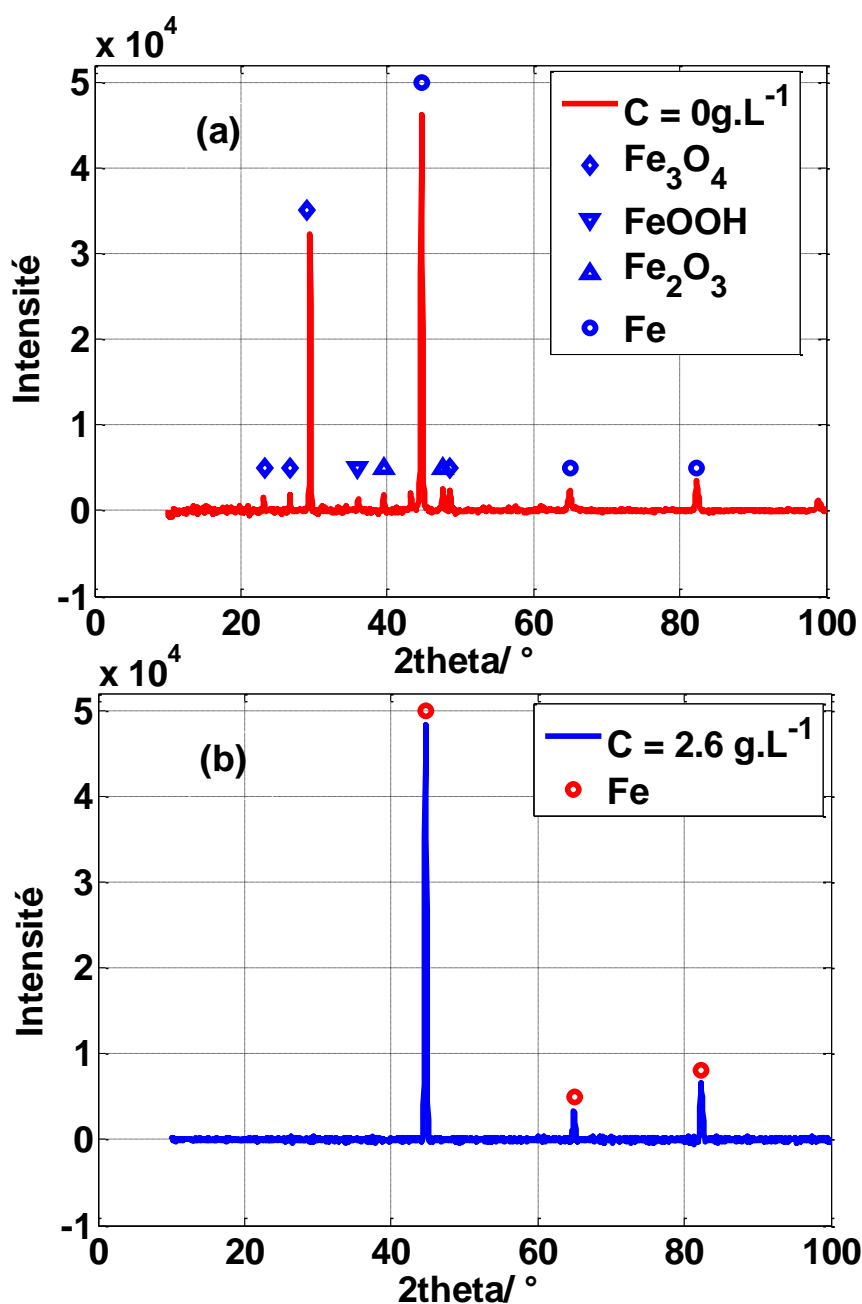


Figure III.10: Spectres DRX de la surface d'acier X42, (a) après 4h d'immersion en milieu H₂SO₄ 0,5 M seul et (b) 4h d'immersion en milieu H₂SO₄ 0,5 M + 2,6 g.L⁻¹ d'inhibiteur vert IV.

L'étude DRX a été employée pour examiner la surface de l'acier X42 après exposition dans le milieu H_2SO_4 0.5M sans et avec l'inhibiteur *IV* et les diagrammes DRX sont présentés dans la Figure III.10.

D'après la figure III.10a, le spectre de l'échantillon d'acier sans inhibiteur présente plusieurs pics associés aux produits de corrosion et au fer métallique comme FeOOH à $2\theta = 36^\circ$, Fe_3O_4 à $2\theta = 23,2^\circ$; $26,79^\circ$; $29,48^\circ$; $47,62^\circ$, Fe_2O_3 à $2\theta = 39,62^\circ$ et Fe métallique à $2\theta = 44,81^\circ$, $64,85^\circ$; $82,21^\circ$, ce qui confirme que l'échantillon est attaqué par la solution H_2SO_4 [31, 32]. Par contre l'échantillon immergé dans la solution H_2SO_4 contenant $2,6 \text{ g. L}^{-1}$ de l'inhibiteur (*IV*) (Figure.III.10b), présente uniquement les pics caractéristiques de fer à $2\theta = 44,81^\circ$, $64,85^\circ$; $82,21^\circ$, c'est-à-dire que les pics d'oxydes de fer (produits de corrosion) ont été disparus. Ces résultats confirment l'effet efficace de l'inhibiteur *IV* contre la corrosion de l'acier X42 en milieu acide sulfurique.

III.5.2- Angle de contact

Les mesures de l'angle de contact ont été réalisées sur les électrodes de l'acier X42 ayant immergé pendant 3h dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur *IV* et à la température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) (figure III.11).

D'après la figure III.11, Nous remarquons que l'addition de l'inhibiteur *IV* dans le milieu H_2SO_4 a fait augmenter l'angle de contact c'est-à-dire, l'angle de contact accroit avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (la valeur de l'angle de contacte passe de 60° à 100° en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement). Ce résultat indique que l'ajout de l'inhibiteur modifie la surface de l'acier et rendre la surface de l'électrode hydrophobe.

A partir de ces résultats, On peut conclure que le caractère hydrophobe du filmorganique formé, sur la surface de l'électrode, est à l'origine de la protection contre la corrosion[33].

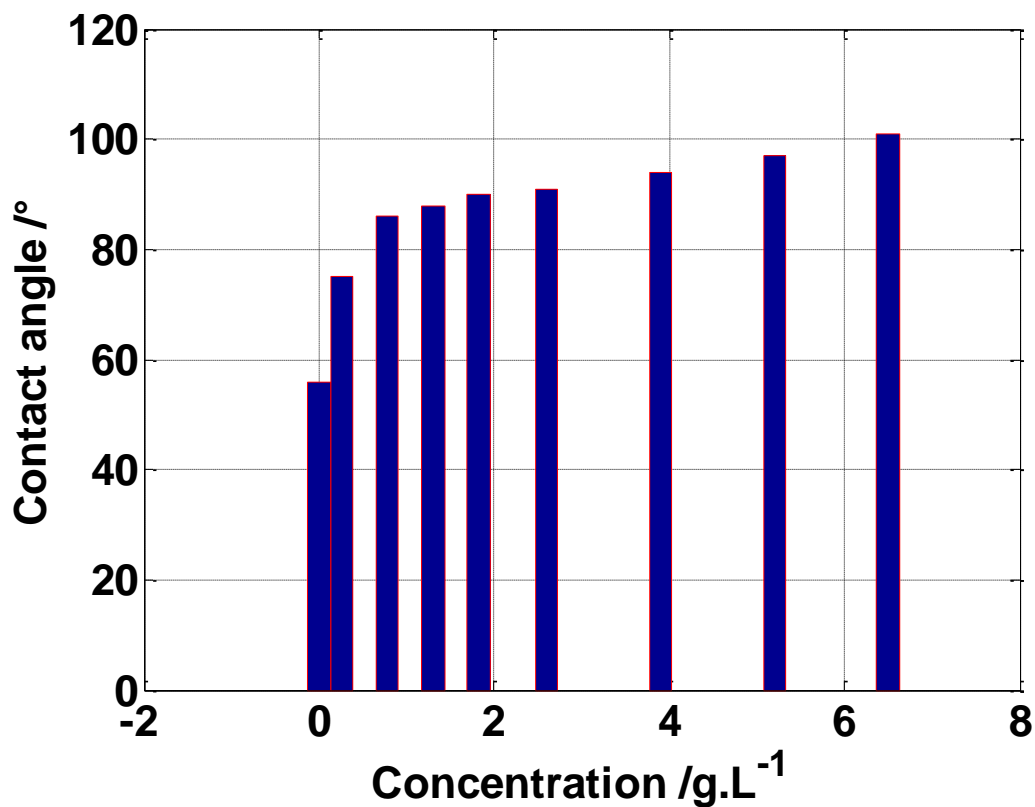


Figure III.11: Mesures de l'angle de contact dans 0.5 M H₂SO₄, après 3h du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait IV.

Références bibliographiques

- [1] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, et B. Saidani, « Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts », *Pigment Resin Technol.*, 2014.
- [2] A. Zaabar *et al.*, « OAT Extract as a Natural Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 3% NaCl Solution », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 28, n° 10, p. 2150084, 2021.
- [3] O. Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [4] M. El Faydy *et al.*, « An experimental-coupled empirical investigation on the corrosion inhibitory action of 7-alkyl-8-Hydroxyquinolines on C35E steel in HCl electrolyte », *J. Mol. Liq.*, vol. 317, p. 113973, nov. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113973.
- [5] F. E. Hajjaji *et al.*, « New imidazolium ionic liquids as ecofriendly corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid (1 M): Experimental and theoretical approach », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 123, p. 346-362, juin 2021, doi: 10.1016/j.jtice.2021.05.005.
- [6] N. Anusuya, J. Saranya, P. Sounthari, A. Zarrouk, et S. Chitra, « Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic medium », *J. Mol. Liq.*, vol. 225, p. 406-417, 2017.
- [7] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, et S. Y. Arman, « Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄ », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, p. 318-327, 2015.
- [8] N. Sait, N. Aliouane, N. Ait Ahmed, L. Toukal, et M. Al-Noaimi, « Synergistic effect of potassium iodide on corrosion inhibition of copper by tetrakisphosphonic acid in hydrochloric acid solution », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 2, p. 109-133, janv. 2022, doi: 10.1080/01694243.2021.1916250.
- [9] N. Sait, N. Aliouane, N. Ait Ahmed, et M. Al-Noaimi, « Electrochemical investigation of di-phosphonic acid on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium », *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 19, n° 2, p. 463-473, févr. 2022, doi: 10.1007/s13738-021-02322-9.
- [10] A. Zaabar, « Electrodéposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) », *Appl. L'extrait À Corros. Dr. Thesis Univ. Bejaia*, 2015.
- [11] C. M. Fernandes *et al.*, « *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochimica Acta*, vol. 312, p. 137-148, 2019.

- [12] T. K. Chaitra, K. N. S. Mohana, et H. C. Tandon, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media », *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 1026-1038, 2015.
- [13] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate », *J. Mol. Liq.*, vol. 299, p. 112220, févr. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112220.
- [14] W. Li, Q. He, C. Pei, et B. Hou, « Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 22, p. 6386-6394, 2007.
- [15] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, et S. Y. Arman, « Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media », *Corros. Sci.*, vol. 75, p. 269-279, 2013.
- [16] E. de Britto Policarpi et A. Spinelli, « Application of Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 116, p. 215-222, 2020.

- [17] H. Ashassi-Sorkhabi et E. Asghari, « Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 162-167, 2008.
- [18] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous Citrullus lanatus fruit (CLF) extract », *J. Mol. Liq.*, vol. 279, p. 603-624, avr. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.02.010.
- [19] S. A. Umoren, Z. M. Gasem, et I. B. Obot, « Natural products for material protection: inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 42, p. 14855-14865, 2013.
- [20] A. Saxena, D. Prasad, et R. Haldhar, « Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of Achyranthes aspera extract for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ », *J. Fail. Anal. Prev.*, vol. 18, n° 4, p. 957-968, 2018.
- [21] F. E.-T. Heakal, M. A. Deyab, M. M. Osman, et A. E. Elkholy, « Performance of Centaurea cyanus aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water », *Desalination*, vol. 425, p. 111-122, 2018.
- [22] P. Mourya, S. Banerjee, et M. M. Singh, « Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor », *Corros. Sci.*, vol. 85, p. 352-363, 2014.
- [23] A. Fawzy, M. Abdallah, I. A. Zaafarany, S. A. Ahmed, et I. I. Althagafi, « Thermodynamic, kinetic and mechanistic approach to the corrosion inhibition of carbon steel by new synthesized amino acids-based surfactants as green inhibitors in neutral and alkaline aqueous media », *J. Mol. Liq.*, vol. 265, p. 276-291, 2018.
- [24] V. K. Thomas, J. K. Thomas, V. P. Raphael, K. Ragi, R. Johnson, et R. Babu, « Green corrosion inhibition properties of croton persimilis extract on mild steel in acid media », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 7, n° 3, p. 1-19, 2021.
- [25] O. O. Ogunleye *et al.*, « Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment », *Heliyon*, vol. 6, n° 1, p. e03205, 2020.
- [26] S. Abdelaziz, M. Benamira, L. Messaadia, Y. Boughoues, H. Lahmar, et A. Boudjerda, « Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of Arbutus unedo L. plant: An experimental and computational approach », *Colloids Surf.*

Physicochem. Eng. Asp., vol. 619, p. 126496, juin 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126496.

- [27] C. Wang, C. Zou, et Y. Cao, « Electrochemical and isothermal adsorption studies on corrosion inhibition performance of β -cyclodextrin grafted polyacrylamide for X80 steel in oil and gas production », *J. Mol. Struct.*, vol. 1228, p. 129737, mars 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129737.
- [28] R. Idouhli, Y. Koumya, M. Khadiri, A. Aityoub, A. Abouelfida, et A. Benyaich, « Inhibitory effect of *Senecio anteuphorbium* as green corrosion inhibitor for S300 steel », *Int. J. Ind. Chem.*, vol. 10, n° 2, p. 133-143, 2019.
- [29] M. Larif *et al.*, « An investigation of carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by an environmentally friendly green inhibitor », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, n° 6, p. 2663-2677, 2013.
- [30] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, et S. A. Umoren, « *Spondias mombin* L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory », *Arab. J. Chem.*, vol. 5, n° 3, p. 361-373, 2012.

- [31] C. Loganayagi, C. Kamal, et M. G. Sethuraman, « Opuntiol: an active principle of opuntia elatior as an eco-friendly inhibitor of corrosion of mild steel in acid medium », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 4, p. 606-613, 2014.
- [32] I.-M. Chung, K. Kalaiselvi, A. Sasireka, S.-H. Kim, et M. Prabakaran, « Anticorrosive property of Spiraea Cantoniensis extract as an eco-friendly inhibitor on mild steel surface in acid medium », *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2018.
- [33] M. Yeganeh, I. Khosravi-Bigdeli, M. Eskandari, et S. R. Alavi Zaree, « Corrosion inhibition of l-methionine amino acid as a green corrosion inhibitor for stainless steel in the H₂SO₄ solution », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, n° 6, p. 3983-3994, 2020.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 dans l'acide sulfurique à 0,5M par l'extrait de l'inule visqueuse (*I.V*) biodégradable et respectueux de l'environnement.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait (*I.V*) est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, voltampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude a été complétée par des techniques d'analyse de surface (l'angle de contact, DRX et MO).

Les principaux résultats de cette étude auxquels nous ont abouti peuvent être résumés comme suit :

- L'étude gravimétrique montre que l'ajout de l'inhibiteur (*I.V*) provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 95% à 6.5 g/L.
- L'étude potentiodynamique (courbes de polarisation) a montré que la présence de l'extrait (*I.V*) dans le milieu H_2SO_4 affecte les courants cathodiques et anodiques et fait varier le potentiel anodiquement.
- Les courbes du potentiel de corrosion montrent que l'extrait (*I.V*) suit un mécanisme d'action mixte.
- Les mesures par impédance électrochimique montrent que l'addition de l'inhibiteur (*I.V*) diminue la valeur de la capacité de double couche (C_{dl}) et augmente celle de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice.
- Les tracés des isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin) ont montré que l'adsorption de l'extrait (*I.V*) obéit à l'isotherme de Langmuir.
- L'étude de l'effet de la température montre que le pouvoir inhibiteur de l'extrait (*I.V*) est stable.
- Les tracés d'Arrhenius montrent que le processus d'adsorption de l'inhibiteur (*I.V*) sur la surface de l'acier X42 est typique à la physisorption.
- Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X ont montré qu'aucun produit de corrosion a été formé sur la surface de l'acier X42 en présence de l'inhibiteur (*I.V*).

○ L'angle de contact accroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (*I.V*). Ceci confirme la formation d'un film hydrophobe sur la surface de l'électrode qui protège l'acier X42 contre la corrosion.

Les résultats de cette étude sont encourageants et nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

○ Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de l'inhibiteur (*I.V*).

○ Il serait très utile d'étudier la synergie entre les molécules de l'inhibiteur (*I.V*) et les halogènes.

○ Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.

○ Il serait donc intéressant de compléter cette étude par d'autres méthodes électrochimiques non-invasives tel que le bruit électrochimique.

Résumé

La préservation de l'environnement est un défi pour les scientifiques. C'est dans cette perspective que notre travail s'inscrit. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité inhibitrice de l'extrait de l'inule visqueuse comme inhibiteur de corrosion de l'acier X42 dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M. L'efficacité inhibitrice de l'inule visqueuse a été étudiée par plusieurs techniques (techniques électrochimiques et analyse de surface).

Les résultats obtenus montrent que l'extrait (I.V) inhibe efficacement la corrosion de l'acier X42 dans la solution corrosive. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur (I.V) est proportionnelle à sa concentration et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 98% à 6.5g.L⁻¹. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les interactions à l'interface acier/extrait (I.V.) sont typiques de la physisorption. Les résultats de la caractérisation de la surface de l'acier confirment la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier X42.

Mots clés :

Corrosion, inhibiteur I.V, milieu acide, méthodes électrochimiques, techniques d'analyse de surface, acier X42.

Abstract

Preserving the environment is a challenge facing scientists. In this perspective that our work fits. The objective of this study is to test the inhibitory efficiency of the extract of the viscous inula as a corrosion inhibitor of X42 steel in a solution of H₂SO₄ 0.5 M. The inhibitory efficiency of the The slimy inule has been studied by several techniques (electrochemical techniques and surface analysis).

The results obtained show that the extract (I.V) effectively inhibits the corrosion of X42 steel in the corrosive solution. The inhibitory efficiency of the inhibitor (I.V) is proportional to its concentration and presents a better inhibitory efficiency of 98% at 6.5g.L⁻¹. This inhibitor exhibits a mixed inhibition character and follows the Langmuir adsorption isotherm. The interactions at the steel/extract interface (I.V) are typical for physisorption. The results of the steel surface characterization confirm the formation of a protective film on the surface of X42 steel.

Key words :

Corrosion, I.V inhibitor, acid environment, electrochemical methods, surface analysis techniques, X42 steel.