

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

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Présenté par

BIROUK Hamida & BENMEDDOUR Ouarda

Thème

**Etude de l'effet inhibiteur du *Marrube Blanc* sur la corrosion de l'acier
X42 dans le milieu H_2SO_4 0.5M**

Soutenue le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
M^r. MAKHLOUFI Laid	Professeur	Université de Bejaia	Président
M^r. MAIZIA Radouane	MCB	Université de Bejaia	Examineur
M^{me}. AMOURA Damia	MCB	Université de Bejaia	Encadrant
M^r.DJERMOUNE Atmane	Assistant de recherche au CRAPC de Bejaia	Université de Bejaia	Invité

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 pour la force et la patience qu'il nous a offert afin d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier sincèrement **Mme AMOURA Damia**, Maitre de Conférence à l'Université de Bejaïa de nous avoir encadré dans notre travail, ainsi pour la patience dont elle a fait part à notre égard et pour toutes les orientations, ses conseils et sa compétence qu'elle nous a transmis, mais aussi pour sa bonne humeur et sa modestie.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à **Mr MAIZIA Radouane** Maitres de conférences classe (B) à l'Université de Bejaïa pour l'intérêt accordé à notre recherche pour tous ses conseils et les orientations éclairé au cours du développement de ce travail avoir accepté d'être membre de jury de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Recevez, **Mr MAKHLOUFI Laid**, nos plus sincères remerciements pour nous avoir accueillis dans votre laboratoire. Merci également d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

On tient aussi à remercier toute l'équipe de laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) et un grand merci pour **Mme HIBER Laldja** technicienne du laboratoire pour sa disponibilité.

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

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*Aux deux êtres les plus chers au monde qui m'ont soutenu jours et nuits durant tout mon parcours, mes très chers **parents** pour leur amour, confiance, patience, et pour leurs sacrifices infinis. Merci **papa**, merci **maman**, que Dieu vous protège.*

*A mes frères **Laid** et **Koussaila**,*

*A ma sœur **Mounia**,*

*A mes **grands parents**,*

Pour leurs soutien moral et encouragements

*A toute ma **famille** A tous mes **amis(es)** **Dihia**, **Wissam**, **Nasrine** et **proches H***

*A mon binôme **Ouarda***

A tous ceux qui l'ont aidé durant cette période.

Hamida

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents qui m'ont guidé dans les moments les plus pénibles de ce long chemin :

*Ma mère qui était à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma vie,
Mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis.*

A mes chers frères et ma sœur et leurs petites familles auxquels je souhaite une vie pleine de bonheur, santé et réussite. Je les remercie pour leurs soutiens dans les moments difficiles et de m'encourager durant mes années d'études.

A mon neveu Ayoub, et Ma nièce Rynad que j'adore énormément.

A mes copines que j'aime.

A mon binôme Hamida.

A toutes mes amies et mes amis.

A toute ma famille des remerciements spéciaux.

Ouarda

Liste des abréviations

Liste des abréviations

ISO : International Organisation for Standardization

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

I_{corr} : Courant de corrosion (mA)

i_{corr} : Densité de courant de corrosion (mA.cm⁻²)

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

OCP : Open Circuit Potentiel

f : Fréquence (Hz)

C_{dl} : Capacité de double couche (mF.cm⁻²)

MB : Extrait de *Marrube Blanc* obtenu par la méthode à reflux dans l'eau

w : Perte de poids (g.cm⁻²)

v_{corr} : vitesse de corrosion (cm.an⁻¹)

b_a et b_c : Les coefficients de Tafel (mV.dec⁻¹)

R_p : Résistance de polarisation (ohm.cm²)

θ : Taux de recouvrement

EI: Efficacité inhibitrice (%)

R_e : Résistance de l'électrolyte (ohm.cm²)

R_t : Résistance de transfert de charge (ohm.cm²)

v_b : Vitesse de balayage (mV.s⁻¹)

k : constante de vitesse (s⁻¹)

CCE : Circuit Electrique Equivalent

Chapitre I

Figure I.1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	6
Figure I.2: Exemple de corrosion électrochimique du fer.....	10
Figure I.3: Corrosion uniforme.....	11
Figure I.4: La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques (a) génère une corrosion uniforme, (b) génère une corrosion localisée, mettant en jeu le transport d'électrons dans le matériau et le transport d'ions dans l'électrolyte.....	12
Figure I.5: Corrosion galvanique qui résulte d'un assemblage de deux métaux différents....	13
Figure I.6: Corrosion caverneuse.....	13
Figure I.7: Corrosion par piqûres.....	14
Figure I.8: Corrosion sous contrainte.....	14
Figure I.9: Principe de la corrosion-érosion.....	15
Figure I.10: Corrosion inter granulaire.....	15
Figure I.11: Classification des inhibiteurs de corrosion.....	21
Figure I.12: Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique.....	22
Figure I.13: Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en fonction de l'inhibiteur de corrosion.....	23
Figure I.14: Le Marrube blanc.....	25

Chapitre II

Figure II.1: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel....	35
Figure II.2: Schéma d'une fonction de transfert.....	39
Figure II.3: Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a): Nyquist et (b) : Bode.....	40
Figure II.4: Cellule électrochimique à trois électrodes.....	41
Figure II.5: Schéma du montage du chauffage à reflux.....	43
Figure II.6: Les étapes suivies pour obtenir l'extrait de la plante <i>MB</i>	44
Figure II.7: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	45
Figure II.8: Dispositif expérimentales AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.....	46
Figure II.9: Echantillons d'acier dans des solutions corrosives avec et sans inhibiteur...	46

Figure II.10: Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure d'angle de contact.....48

Figure II.11: Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®.....49

Chapitre III

Figure III.1 : (a) Variation de la perte en poids (w) et (b) de l'efficacité inhibitrice de l'acide après 17 jours d'immersion, de l'acier H₂SO₄ 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert MB.....53

Figure III.2 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans H₂SO₄ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur MB.....55

Figure III.3 : Courbes de Tafel relatives à l'acier dans H₂SO₄ 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 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait MB à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$59

Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier dans H₂SO₄ 0,5 M en absence de l'inhibiteur MB à E_{corr} et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$60

Figure III.6 Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.....61

Figure III.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M en présence de l'extrait MB.....65

Figure III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans H₂SO₄ 0,5 M (a) absence de l'extrait MB et (b) contenant 2,66 g.L⁻¹ de l'extrait MB, $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$68

Figure III.9 : Variation de $\ln i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de 2,66 g.L⁻¹ de l'extrait MB.....70

Figure III.10 : Spectres DRX de la surface d'acier X42. (a) après 24h d'immersion en milieu H₂SO₄ 0.5 M seul et (b) 24h d'immersion en milieu H₂SO₄ 0.5 M et 2.66 g.L⁻¹ en inhibiteur vert MB.....71

Figure III.11 : Mesures de l'angle de contact dans 0.5M H₂SO₄, après 3h du temps d'immersion en absence et en présence une de concentrations 2.66 g.L⁻¹ de l'extrait MB.....72

Chapitre II

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

Chapitre III

Tableau III.1. Paramètres de corrosion de l'acier dans le milieu H₂SO₄ 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur *MB* calculés par la méthode d'extrapolation des de Tafel.....**58**

Tableau III.2:Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif H₂SO₄ 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur *MB*.....**62**

Tableau III.3: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif H₂SO₄0,5 M sans et avec 2,66 g.L⁻¹ de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.....**69**

Tables des matières

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Généralités sur la corrosion.....	5
I.1.1. Définition de la corrosion.....	5
I.1.2. Impact social et environnemental de la corrosion.....	6
I.1.3 Importance économique de la corrosion.....	7
I.1.4. Mécanisme de corrosion.....	7
I.1.5. Types de corrosion.....	8
I.1.5.1. Corrosion chimique (sèche).....	9
I.1.5.2. Corrosion biochimique.....	9
I.1.5.3. Corrosion électrochimique.....	10
I.1.6. Forme de Corrosion.....	11
I.1.6.1. Corrosion généralisée (uniforme).....	11
I.1.6.2. Corrosion localisée.....	11
I.1.7. Méthodes d'étude de la corrosion.....	16
I.1.7.1. Méthodes classiques.....	16
I.1.7.2. Méthodes électrochimiques.....	18
I.1.8. Facteurs affectant la corrosion.....	18
I. 2. Lutte contre la corrosion.....	18
I.2.1. Inhibiteurs de corrosion.....	19
I.2.1.1. Définition.....	19
I.2.1.2. Propriétés d'un inhibiteur.....	19

Tables des matières

I.2.1.3. La protection inhibitrice.....	20
I.2.1.4. Domaine d'utilisation.....	20
I.2.1.5. Classification des inhibiteurs.....	20
I.2.2. Inhibiteurs verts.....	23
I.2.2.1. Les huiles essentielles.....	24
I.2.2.2. L'extrait des plantes.....	24
I.2.2.3. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts.....	24
I.3. Le <i>Marrube Blanc</i>.....	25
I.3.1. Définition de <i>Marrube Blanc</i>	25
I.3.2. Espèce <i>Marrube Blanc</i>	25
I.3.3. Description botanique.....	26
I.3.4. Composition chimique.....	26
I.3.5. Usages de <i>Marrube Blanc</i>	27
I.3.6. Effets secondaires, contre-indications de <i>Marrube Blanc</i>	28
I.4. Conclusion.....	28
Références bibliographiques.....	29
 Chapitre II: Techniques d'étude et conditions expérimentales	
II.1. Techniques d'étude.....	35
II.1.1. La gravimétrie.....	35
II.1.2. Techniques électrochimiques.....	36
II.1.2.1. Méthodes stationnaires.....	36
II.1.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	36
II.1.2.1.2. Courbes de polarisation.....	37

Tables des matières

II.1.2.2. Méthodes transitoires.....	38
II.1.2.2.1. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	38
II.2. Conditions expérimentales.....	40
II.2.1. L'acier API 5L-X42.....	41
II.2.2. Cellule électrochimique.....	41
II.2.2. 1. Electrode de travail (ET).....	41
II.2.2.2. Électrode de référence (ER).....	42
II.2.2.3. Contre électrode (CE).....	42
II.2.3. Préparation du matériau (électrode de travail).....	42
II.2.4. Milieu corrosif.....	42
II.2.5. Méthode d'extraction utilisée : Extraction à reflux.....	42
II.2.6. Préparation de l'extrait <i>Marrube Blanc</i>	44
II.3. Dispositifs expérimentaux.....	44
II.3.1. Dispositif expérimental de de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	44
II.3.2. Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.....	45
II.4. Protocoles expérimentaux.....	46
II.4.1. Protocole de la méthode gravimétrique.....	46
II.4.2. Protocole des mesures électrochimiques.....	47
II.4.2.1. Courbes de polarisation intensité-potentiel.....	47
II.4.2.2. Suivi de potentiel de corrosion.....	47
II.4.2.3. Diagrammes d'impédance électrochimique.....	47

Tables des matières

II.4.3. Protocole d'analyse de surface.....	47
II.4.3.1. L'angle de contact.....	47
II.4.3.2. Diffraction des rayons X.....	48
II.5. Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques.....	49
II.6. Conclusion.....	49
Références bibliographiques.....	51
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Etude gravimétrique.....	52
III.2. Étude électrochimique.....	54
III.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	54
III.2.2. Courbes de polarisation.....	56
III.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
III.3. Isotherme d'absorption.....	62
III.4. Effet de température.....	65
III.5. Analyse de surface.....	69
III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X (DX).....	69
III.5.2. Angle de contact.....	71
III.6. Conclusion.....	72
Références bibliographiques.....	74
Conclusion générale.....	77

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature [1]. Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. On peut d'ailleurs noter que la nature sous forme d'oxydes, de sulfures ou de carbonates, à l'exception de ceux qui, comme le platine, l'or, peuvent être trouvés dans le sol à l'état métallique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. L'étude de la corrosion se situe à croiser de divers domaines : Electrochimie, physique du solide, métallurgie, chimie, physique, thermodynamique... Outre son intérêt scientifique interdisciplinaire, elle répond à un enjeu industriel important. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises [2].

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... etc. Le milieu agressif constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques [3].

L'acier est un alliage métallique ferreux, qui est d'ailleurs principalement composé de fer, l'élément additionnel étant le carbone, qui n'est présent qu'à l'état de traces infimes. Ils sont largement employés dans l'industrie vue leurs bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi leur faible coût, les raisons pour lequel il a été employé dans tous les domaines: le bâtiment et construction, les boîtes de conserves alimentaires, les composés électroniques, industrie pétrolière... etc. [4].

La protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection par traitements de surface, la protection cathodique et anodique, la protection par une anode sacrificielle et la protection par passivation, ou bien par une intervention à partir du

milieu par l'utilisation des inhibiteurs. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion [5].

Les inhibiteurs de corrosion sont principalement utilisés pour augmenter la durée de vie des métaux, en particulier dans les milieux acides. Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au milieu corrosif en faible concentration ; celui-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [6, 7]. Les inhibiteurs inorganiques (chromates, molybdates, tungstates, vanadates) sont en pratique plus favorisés que les composés organiques, mais la plupart d'entre eux sont dangereux pour l'être humain et l'environnement. En raison de leurs toxicités, les recherches sont actuellement orientées vers l'utilisation des produits d'origine naturelle comme inhibiteurs de corrosion, vu leurs propriétés efficaces et écologiques avec toujours un faible coût par rapport à ceux qui sont synthétisés ainsi qu'ils sont aisément disponibles, biodégradables et renouvelables [8, 9].

Les inhibiteurs de corrosion naturels présentent l'avantage de réduire les effets toxiques observés pour les composés organiques synthétiques et, selon leur formulation, ils peuvent aller d'une faible toxicité à des produits commerciaux non toxiques [10]. En outre, les inhibiteurs verts sont attrayants en raison de leurs procédures de quoi peu coûteuses et de leurs performances d'inhibition qui sont étroitement liées à celles des extraits de plantes, des fractions, des huiles et même des composés isolés [11].

L'objectif de ce travail est de tester une nouvelle formulation inhibitrice qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. L'inhibiteur étudié est un extrait de la plante Marrube Blanc, qui pousse abondamment dans la région de Bejaïa. Le Marrube Blanc est une petite plante vivace de la famille des lamiacées, de 40cm de haut pour 30cm de large, au port dressé de tiges blanchâtres duveteuses. Les feuilles, duveteuses aussi, sont ovales, dentées, gaufrées, à l'aspect froissé. [12] Cette plante est utilisée dans plusieurs domaines tels que la pharmacie et le cosmétique, elle est obtenue par les méthodes d'extraction comme extraction par entraînement à la vapeur d'eau, hydro distillation ... etc.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- **Le premier chapitre** : consiste en une étude bibliographique dans laquelle nous avons présenté des généralités sur la corrosion et sa protection et sur l'utilisation d'inhibiteurs en général et l'application des inhibiteurs verts en particulier.
- **Le deuxième chapitre** : présente la mise en place du montage d'extraction et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de

l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, voltampérométrie, impédance électrochimique), ainsi que les méthodes de caractérisation de surface

- **Le troisième chapitre** : expose les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 par l'extrait du *Marrube Blanc* dans un milieu agressif H_2SO_4 à 0,5 M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres à savoir : la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion et la température.

Enfin nous finirons par une conclusion générale dont laquelle nous rapporterons l'ensemble des résultats et perspectives concernant l'application de l'extrait du *Marrube Blanc* en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide pour approfondir cette étude.

Références bibliographiques

- [1] A. AitAghzzaf, « Argiles en tant que Réservoirs d’Inhibiteurs de Corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux (ARIC) », Thèse en Cotutelle, Université de Lorraine, France, (2014).
- [2] Z. Aida, « Utilisation de l’extrait de la plante d’Ortie (*Urticadioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l’acier dans les milieux HCL 0.5M et NaCL 3% », Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, Algérie, (2010).
- [3] Z. Khiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France,(2013).
- [4]R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig,«Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering», (2008).
- [5] I. Bouali, « Etude d’inhibiteurs de corrosion métallique à base d’orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France(2018).
- [6] N. Patel and G. Mehta, «New Era of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors», in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, 32(2015)125.
- [7] S. Marzorati, L. Verotta, and S. P. Trasatti, «Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes», (2018).
- [8] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, «Essential oil of *salvia aucherimesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄», *Arabian J. of chemistry*, 5(2012)467.
- [9] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J. -M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti and L.Majidi, « Application of essential oil of *Artemisia herbaAlba* as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄ », *Surface Review and letters*, 16(2009)49.
- [10] M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Al-Mazroa, and H. Z. Alkhatlan,«Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media », (2014)340.
- [11] J. Lawless,«The Encyclopedia of Essential Oils: The Complete Guide to the Use of Aromatic Oils in Aromatherapy, Herbalism, Health, and Well Being», Berkeley, Calif.: Red Wheel, (2013)522.
- [12]W.CharlesEvans BPharm BSc PhD DSc FIBiol FLS FRPharmS, Daphne EvansBA MA,«Trease and Evans' Pharmacognosy»,Ed. NAVEL, (2009).

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Synthèse Bibliographique

La corrosion est le phénomène dans lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés. Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation importante des métaux et alliages dans la vie moderne[1]. Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques [2].

Ce chapitre a pour but de présenter une brève synthèse sur les généralités de la corrosion et son inhibition, suivie de la description des méthodes de protection usuelles.

I.1. Généralités sur la corrosion

I.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion peut être définie comme une dégradation physique d'un matériau et l'altération de ses propriétés chimiques sous l'influence de son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle de ce dernier [3]. Les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est à dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature Ceci provient du fait qu'à l'exception des métaux nobles (or, platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale des oxydes, sulfures, sulfates, carbonates et silicates [4]. D'une façon générale, la corrosion peut être de deux types: la corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées et la corrosion électrochimique (humide) est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte, elle a lieu dans des solutions aqueuses ou dans des sels fondus [5]. Le taux de corrosion est évidemment le paramètre le plus important, il déterminera la durée de vie d'une structure métallique donnée.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres [6].

Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- La composition chimique et microstructure du métal,
- La composition chimique de l'environnement,
- Les paramètres physiques (température, irradiation, etc.)
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc....).



Figure I.1 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion [6].

I.1.2. Impact social et environnemental de la corrosion

Aujourd'hui, la corrosion n'est donc ni une surprise ni un mystère, ni un bien ni un mal, mais simplement une donnée à prendre en compte. L'impact de la corrosion sur la vie quotidienne est un problème majeur, étant donné que la corrosion et la fiabilité des matériaux affectent l'infrastructure publique, les complexes industriels et les principaux secteurs d'activité et de responsabilité gouvernementale. Les effets délétères de la corrosion et de son impact sociétal sont mis en évidence par les préoccupations croissantes concernant la sécurité publique, la mise en danger du personnel, la sécurité nationale, la sécurité énergétique, la déforestation nationale. L'examen technique d'accidents mortels tels que l'effondrement des ponts, l'éclatement des gazoducs, la défaillance des tuyaux de vapeur dans les centrales nucléaires, montre que la corrosion est à la principale cause [7]. Elle peut également avoir un impact sur l'environnement et sur la vie quotidienne. Les défaillances liées à la

corrosion des pipelines de pétrole ou de gaz ou des réservoirs d'hydrocarbures peuvent avoir de graves effets néfastes sur l'environnement sous forme de pollution de l'eau et de l'atmosphère. Les accidents liés à la corrosion peuvent, en principe, détruire une flore ou une faune irremplaçable [8].

I.1.3 Importance économique de la corrosion

Du point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. En général, les coûts de corrosion s'élèvent à environ 2-4% du PNB et environ 25% des coûts sont évitables lorsque des mesures de lutte contre la corrosion sont adoptées [9]. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine, mais les pertes par corrosion représentent sans aucun doute des montants très élevés. De plus, la corrosion des matériaux entraîne un gaspillage de matières premières et d'énergie [7]. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

I.1.4. Mécanisme de corrosion

Le mécanisme de corrosion peut être défini comme un enchaînement ordonné de faits ou de phénomènes expliquant la transformation physico-chimique du métal sous l'action de facteurs extérieurs aboutissant au faciès de corrosion [10]. Ce processus est dominé par la nature électrochimique des réactions mises en jeu à la surface métallique. Ces dernières sont de deux types : anodique et cathodique. D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif [11]. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par les réactions suivantes:

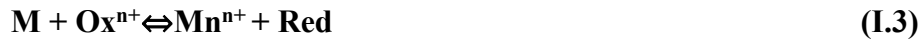
- La réaction anodique correspond à une oxydation d'un élément du matériau métallique:



- la réaction cathodique correspond à une réduction d'un oxydant du milieu environnant:



- Tandis que La combinaison de ces réactions constitue une réaction d'oxydo-réduction :



Où :

M est le métal, Ox l'oxydant, Mn^{n+} un ion métallique et Red le réducteur [12].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous:

- Corrosion du métal : le métal est soumis thermodynamiquement à une corrosion sous l'influence d'hétérogénéité.
- Immunité du métal : dans ce domaine le métal est thermodynamiquement inattaquable en absence de courant extérieur, en pratique, cet état n'est observé que pour les métaux nobles.
- Passivité du métal : le métal thermodynamiquement attaqué peut être protégé par la formation d'un composé insoluble à savoir la formation d'une couche d'oxyde résistant.
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

I.1.5. Types de corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoire qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées. En général on peut résumer les différents processus en trois types de corrosion d'un métal: chimique, électrochimique ou biochimique [13].

I.1.5.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte [14]. Donc la corrosion purement chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides, ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 [15]. On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution aqueuse [16].

I.1.5.2. Corrosion biochimique

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. Certaines bactéries réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées et sur les coques des bateaux [17].

Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types [18] :

- Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique.
- Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire de l'hydrogène.
- Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries.

I.1.5.3. Corrosion électrochimique

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). [19] Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu sont [20]:

a. Réaction d'oxydation d'un métal M en Mn^+ :



b. Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion dans des déférant milieu :

➤ En milieu acide et désaéré :



➤ En milieu acide et aéré :



➤ En milieu neutre ou basique et désaéré :



➤ En milieu neutre ou basique et aéré:



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :

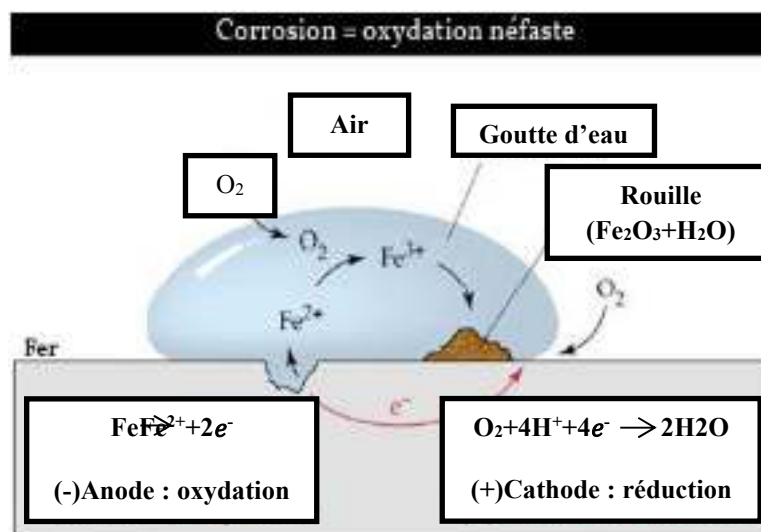
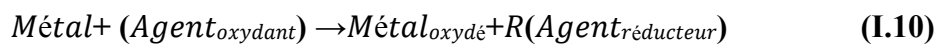


Figure I.2 : Exemple de corrosion électrochimique du fer [20].

I.1.6. Forme de Corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend quelques nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

Les différents types de corrosion qui peuvent avoir lieu sur l'acier sont les suivantes:

La corrosion généralisée, la corrosion localisée, la corrosion par piqures, la corrosion par érosion et la corrosion par cavitation.

I.1.6.1. Corrosion généralisée (uniforme)

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée, toute la surface cette dernière joue le rôle à la fois d'anode et de cathode. [21] La corrosion uniforme se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins [22, 23].

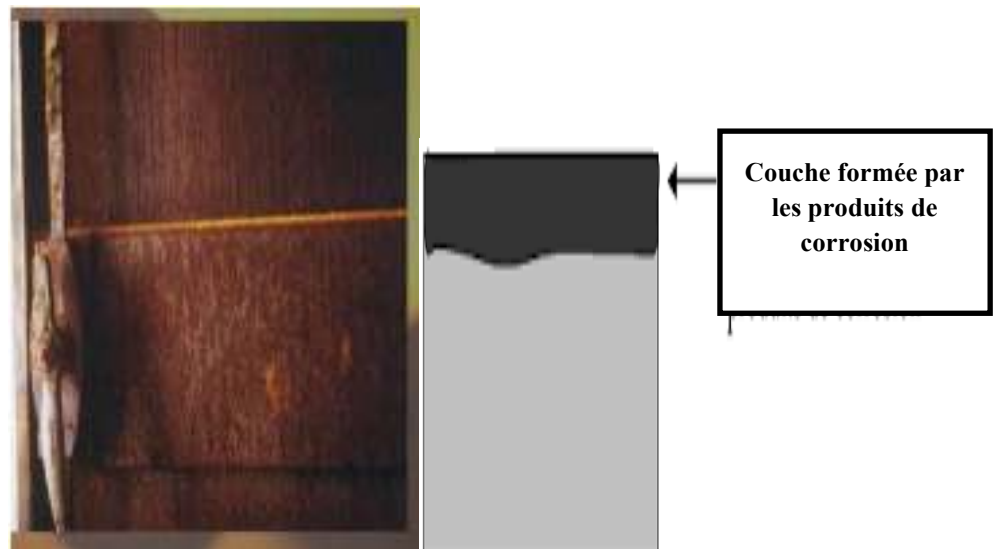


Figure I.3 : Corrosion uniforme[22].

I.1.6.2. Corrosion localisée

Le terme de corrosion localisée désigne une « corrosion qui se concentre préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif » [24].

Cette forme de corrosion est généralement assez imprévisible en ce qui concerne le moment de l'initiation et le lieu de l'attaque [25]. Pratiquement, la corrosion localisée provient

d'une hétérogénéité de la surface du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes à l'ingénieur que la corrosion uniforme [26].

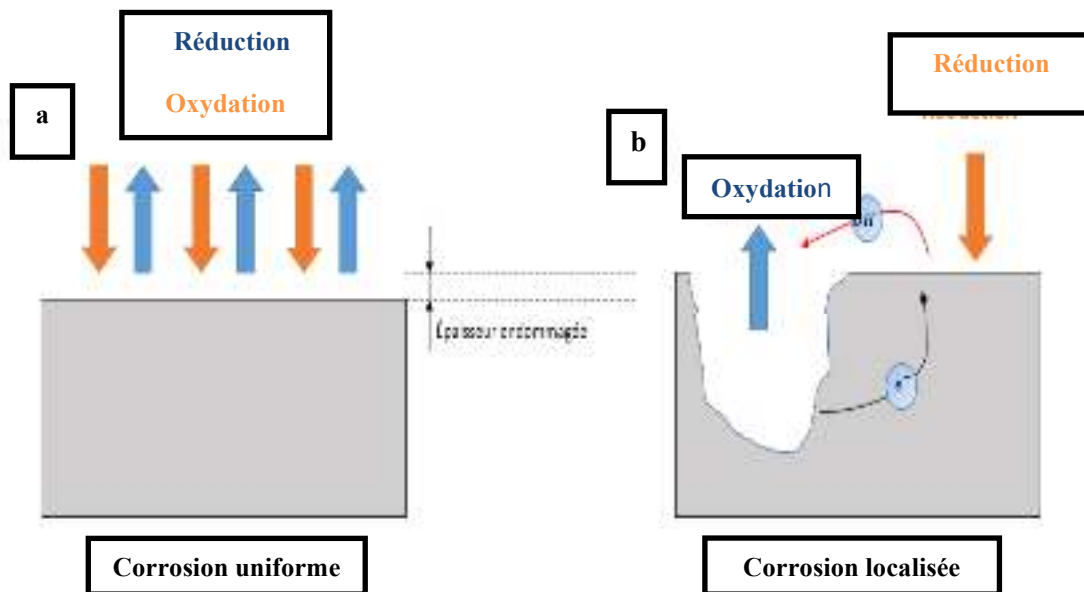


Figure I.4 : La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques (a) génère une corrosion uniforme, (b) génère une corrosion localisée, mettant en jeu le transport d'électrons dans le matériau et le transport d'ions dans l'électrolyte [26].

- **La Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)**

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques et thermodynamiques à l'interface [27]. Les principaux facteurs favorisant la corrosion galvanique induite par le couplage de deux métaux sont essentiellement :

La nature des métaux : composition, valeur de la différence de potentiel, taux d'impuretés, présence éventuelle d'une protection.

Les paramètres géométriques : surfaces relatives entre les zones anodiques et cathodiques, la distance entre les deux métaux.

Les propriétés locales de l'électrolyte: pH, température, turbulences, agitation [28].

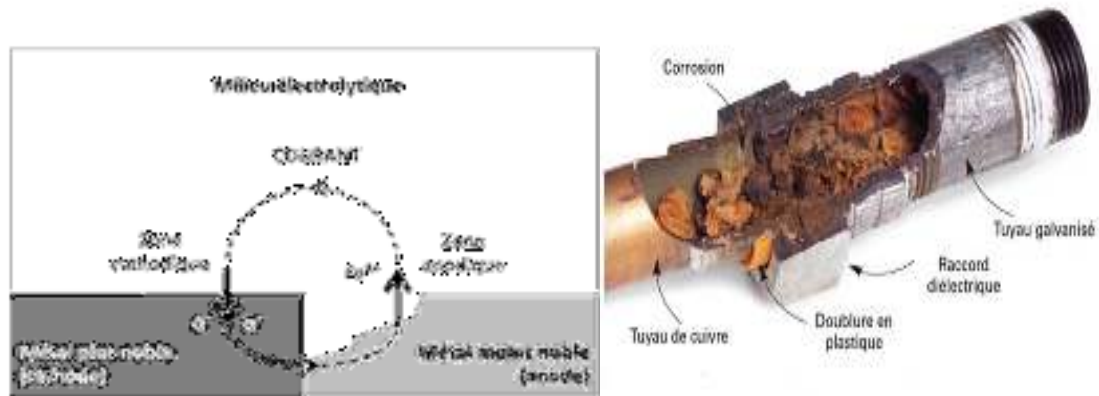


Figure I.5 : Corrosion galvanique qui résulte d'un assemblage de deux métaux différents[28].

- **Corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage. Elle est considérée comme beaucoup plus dangereuse que la corrosion uniforme car son taux est 10 à 100 fois plus élevé. Le mécanisme de la corrosion caverneuse est similaire à celui de la corrosion par piqûres : dissolution du film de passivation et acidification progressive de l'électrolyte causée par son aération insuffisante [29].

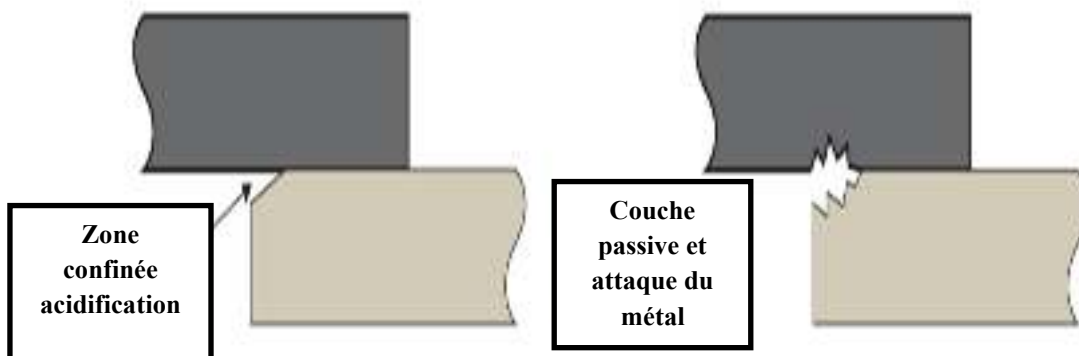


Figure I.6 : Corrosion caverneuse [29].

- **La Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est comme son nom l'indique la forme la plus localisée qui soit. Elle implique le plus souvent la présence combinée d'ions agressifs particuliers, notamment les ions chlorures, et d'un défaut à la surface du matériau (rayure, inclusion, défaut du film protecteur, etc...). La quantité de métal corrodée est faible mais ce type de corrosion peut conduire à une perforation rapide des structures destinées à contenir un liquide ou un gaz (tuyaux, réservoirs, ...etc) et est donc dans ce cas très dommageable [30].

La corrosion par piqures peut s'amorcer suite à une instabilité de la couche passive [31]. La rupture du film se déroule très rapidement à une échelle nanométrique en un point difficile à prévoir ce qui rend les observations directes extrêmement difficiles [32].

La figure.I.7 représente les différentes phases du développement d'une piqûre dans un milieu chloruré d'un alliage passivable. La rupture du film passif est liée à la présence de chlorures dans cet exemple. La piqûre continue ensuite à grandir dans un état métastable, pendant lequel les conditions locales à l'intérieur de la cavité évoluent pour conduire à une propagation de la piqûre ou à sa repassivation.

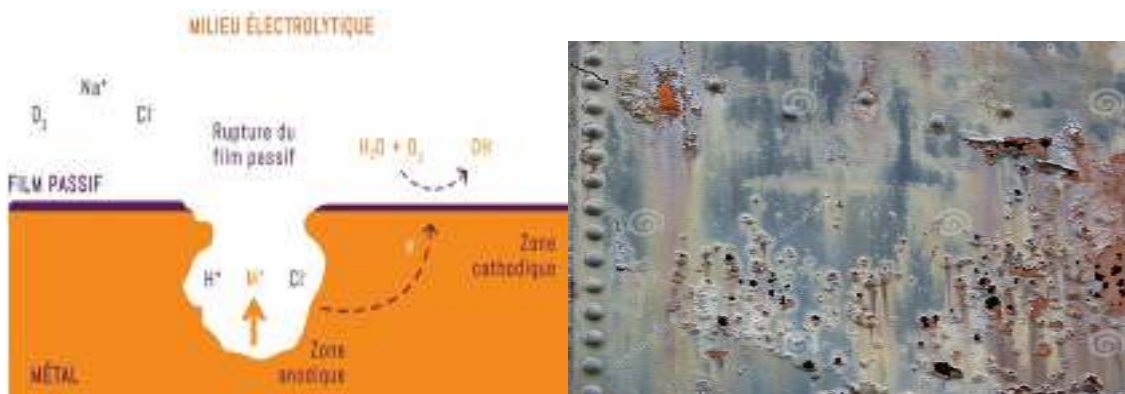


Figure I.7 : Corrosion par piqure [32].

- **La corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte, également appelée fissuration par corrosion sous contrainte, est une fissuration du métal qui résulte de l'action simultanée d'une contrainte mécanique et des réactions électrochimiques [33]. Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment matériaux passibles dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée [34].



Figure I.8 : Corrosion sous contrainte [34].

- **Corrosion-érosion**

La corrosion-érosion est un cas particulier de la corrosion généralisée qui se trouve accélérée par l'écoulement. Elle affecte principalement les composants en acier non ou faiblement allié et se traduit par une perte d'épaisseur [35]. Elle affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. La corrosion par érosion est un phénomène qui s'observe aux points où se crée une turbulence. Cette turbulence empêche la formation du film protecteur qui recouvre normalement la paroi interne du tube et provoque l'érosion de la surface du métal à ce point [36].

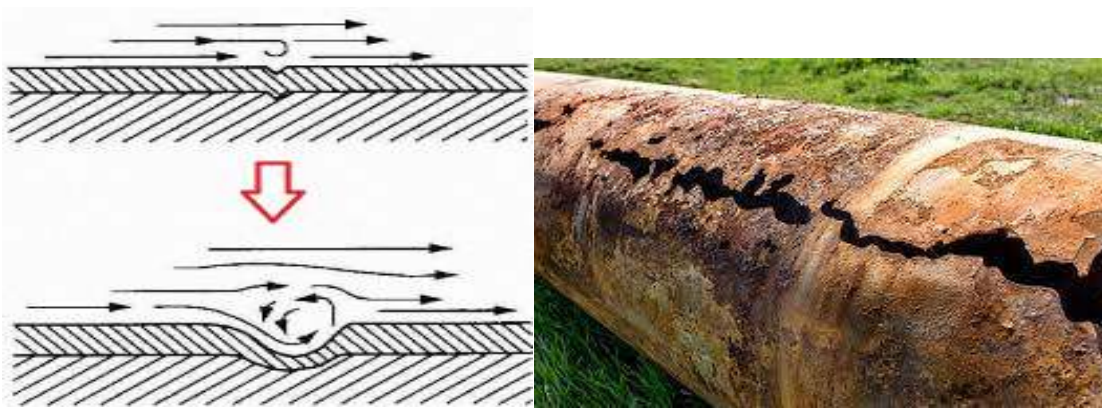


Figure I.9 : Principe de la corrosion-érosion [36].

- **La corrosion inter-granulaire**

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) [37].

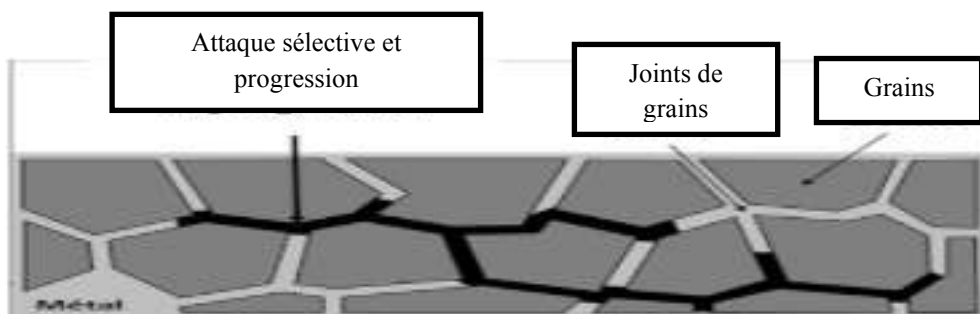


Figure I.10 : Corrosion inter granulaire [37].

- **La corrosion sélective**

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments d'un alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu [17].

- **La Corrosion filiforme**

Ce type de corrosion est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis....) semi perméable à l'oxygène et à des défauts du revêtement, qui peut affecter divers métaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides. L'oxygène et l'eau sont des réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme [17].

I.1.7.Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [37].

I.1.7.1. Méthodes classiques

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

a. Mesures de la perte en masse

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion v_{corr} par la relation:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (I.11)$$

Avec:

v_{corr} : Vitesse de corrosion (cm.an^{-1}).

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: Perte de masse par unité de temps (g.an^{-1}).

ρ : Masse volumique du métal (g.cm^{-3}).

S : Surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2).

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

$$v_{corr} = \frac{\Delta C}{(\rho.S.\Delta t) V} \quad (\text{I.12})$$

Avec :

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$: Variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps ($\text{g.L}^{-1}.\text{an}^{-1}$).

V : volume de solution (L).

c. Exploitation de la réaction de réduction

À condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. La mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$v_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2}.M}{V_{mol}.\rho.S.\Delta t} \text{ (Pour un cation divalent)} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}$: Volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (L/an).

V_{mol} : Volume molaire ($22,4 \text{ L.mol}^{-1}$, dans les conditions normales de température et de Pressions).

M : Masse molaire du métal (g.mol^{-1}).

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

d. Mesure de perte d'épaisseur

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel [38].

I.1.7.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

Les méthodes stationnaires (courbes de polarisation) et méthode transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)). Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre (II).

I.1.8. Facteurs affectant la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que [39] :

- Les facteurs définissant les modes d'attaque (Concentration du réactif, Teneur en oxygène, pH du milieu, température et pression).
- Les facteurs métallurgiques (Composition de l'alliage, procédés d'élaboration, impuretés, traitement thermique, traitement mécanique).
- Les facteurs définissant les conditions d'emploi (Etat de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur, procédés d'assemblage).
- Les facteurs dépendant du temps (Vieillessement, tensions mécaniques, modification des revêtements protecteurs).

I. 2. Lutte contre la corrosion

Plusieurs approches de prévention sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive par corrosion des milieux acides. La protection la plus fiable immédiate est la prévention à la corrosion par le choix des métaux ou alliages résistants aux milieux agressifs. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception d'une installation, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la

protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. [40,41]

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs.
- Protection électrochimique.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la protection de la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs verts.

I.2.1. Inhibiteurs de corrosion

I.2.1.1. Définition

Selon l'Association Nationale de Corrosion d'Ingénieries (NACI), l'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.

Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion, on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu. Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes [42].

I.2.1.2. Propriétés d'un inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques ce dernier.
- Etre stable en présence d'autres constituants.
- Etre stable dans le domaine de températures utilisé.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre efficace dans les conditions d'utilisation.
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de le réaliser.

- Etre compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement tel que les inhibiteurs verts [42].

I.2.1.3. la protection inhibitrice

Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection soit comme une protection permanente (l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion) soit comme une protection temporaire (pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion. Dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser)[40].

I.2.1.4. Domaine d'utilisation

L'utilisation d'inhibiteurs est préférée dans des systèmes fermés où la concentration nécessaire d'inhibiteur est plus facilement maintenue. L'utilisation accrue aussi de tours de refroidissement a stimulé le développement de nouveaux ensembles d'inhibiteurs pour le traitement de l'eau et contrôler la corrosion et l'encrassement biologique (Le traitement des eaux sanitaires, eaux de refroidissement dans les industries chimiques, automobiles et eaux chaudes et production de vapeur).

Parmi les avantages dérivés de l'utilisation d'inhibiteurs sont qu'ils peuvent être introduits dans les systèmes corrosifs sans modifier ou interrompre le processus. En plus du fait qu'ils sont introduits en de très faibles quantités, leurs performances peuvent être facilement surveillées. Les inhibiteurs peuvent être incorporés dans un revêtement protecteur ou dans une couche primaire pour le revêtement. Lors d'un défaut dans le revêtement, l'inhibiteur se détache du revêtement et contrôle la corrosion [44].

I.2.1.5. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières. Les différentes classes d'inhibiteurs sont regroupées dans la figure (I.11) [44].

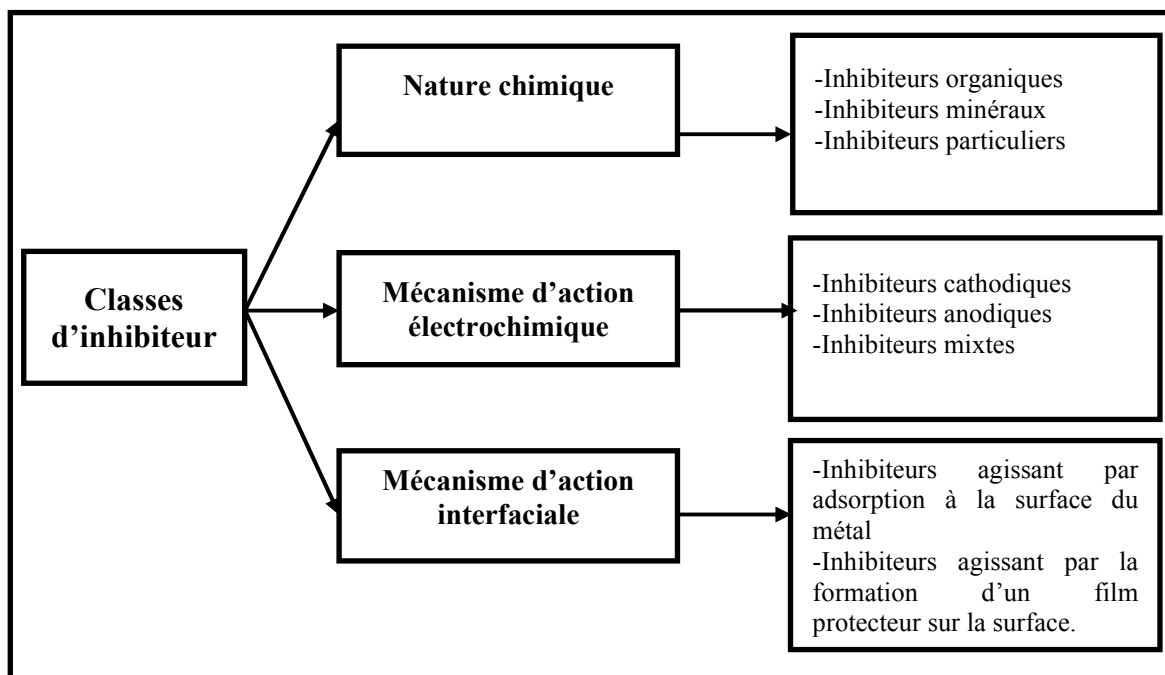


Figure I.11 : Classification des inhibiteurs de corrosion [44].

a. Selon leur composition chimique

- **Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption par la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal à partir d'une molécule « mère »[45]. Après l'adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité[46].

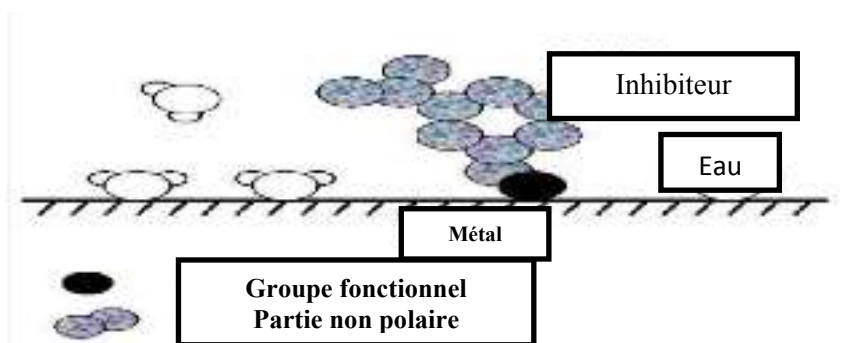


Figure I.12 : Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique [46].

- **Les inhibiteurs inorganiques (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 [45].

b. Selon leur mode d'action interfaciale

- **Les inhibiteurs d'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 [45].

- **Inhibiteurs passivant**

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 [47].

c. Selon la nature électrochimique du processus

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.

- **Inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent le rythme de la réaction cathodique ou, sélectivement, précipitent dans les zones cathodiques où le pH augmente en raison de la

libération d'ions hydroxyle, augmentant l'impédance locale et empêchant la diffusion d'espèces réductibles dans ces zones. Ces inhibiteurs fonctionnent par différents mécanismes qui comprennent la diminution la vitesse de la réaction de réduction qui conduit au déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électro-négatives et la précipitation sélective sur les zones cathodiques. Ces inhibiteurs affectent les réactions cathodiques [48].

- **Inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux, leur mode d'action consiste à diminuer la densité du courant partiel anodique et déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif. Une petite anode et une grande cathode conduisant à la corrosion par piqures. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux [49].

- **Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs de corrosion mixtes sont principalement des composés organiques qui ne peuvent être ni classifiés comme cathodiques ni comme inhibiteurs anodiques, car ils affectent les deux processus. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion mixtes est contrôlée par leur capacité à adsorber sur la surface du métal et par le degré de couverture. [48].

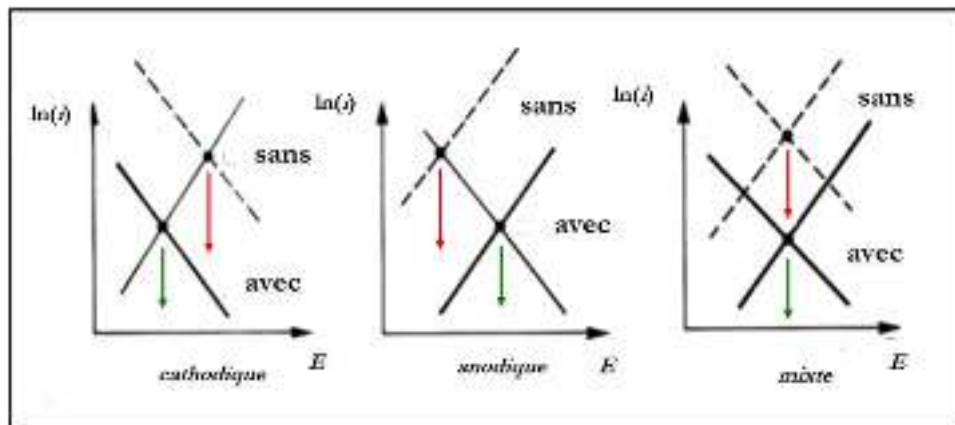


Figure I.13 : Diagrammes d'Evans du déplacement du potentiel de corrosion en fonction de l'inhibiteur de corrosion [48].

I.2.2. Inhibiteurs verts

Les plantes ont été toujours considérées comme des sources pour la préparation des médicaments leurs utilisations ont trouvé ces dernières années un autre domaine d'application

qui est l'inhibition de la corrosion. De ces plantes naturelles, on peut extraire plusieurs produits antioxydants.

Plusieurs parties de plante (des feuilles, des graines, des écorces, des racines) et plusieurs méthodes d'extractions (macération, chauffage à reflux, distillation, solvant...) peuvent être utilisés pour récupérer ces produits [49].

I.2.2.1. Les huiles essentielles

Les huiles essentielles (HEs) sont des métabolites secondaires des plantes. Leurs extraits contiennent en moyenne 20 à 60 composés dont la plupart sont des molécules peu complexes, tels que les terpènes, les amines, le soufre, les composés halogénés (chez les algues marines), les hydrocarbures non terpéniques, et d'autres composés (les acides, les alcools, les aldéhydes, les phénols, etc...). Elles sont stockées dans des cellules spécialisées des plantes, peuvent être extraites des feuilles, fleurs, bourgeons, graines, fruits, racines, bois ou de l'écorce des plantes par différentes méthodes [50].

I.2.2.2. L'extrait des plantes

Les extraits de plantes sont des substances parfaites pour remplacer les produits organiques synthétisés et d'autres inorganiques coûteux et toxiques. Les extraits de plantes contiennent plusieurs constituants et substances phytochimiques pouvant facilement être adsorbés et inhibent la corrosion des aciers ordinaires.

Plusieurs parties des plantes, telles que les feuilles, les racines, les tiges...etc., ont été examinées en tant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers ordinaires, des aciers au carbone et des métaux et leurs alliages dans des milieux acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) [51,52].

I.2.2.3. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts

L'adsorption est la première étape de la formation d'un film ou d'une couche de protection contre la corrosion en présence de milieux agressifs qui se produisent sur les surfaces métalliques des sites actifs. Plusieurs facteurs affectent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique (mode d'adsorption, les caractéristiques chimiques, la température). L'isotherme d'adsorption de Langmuir est le plus favorable pour clarifier l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique.

L'adsorption sur les surfaces corrodées se rapproche d'une adsorption en régime permanent qui peut être une adsorption physique ou chimique ou un mécanisme d'adsorption mixte considéré comme idéal pour une inhibition efficace de la corrosion.

L'adsorption d'un inhibiteur de corrosion vert retarde la corrosion en détruisant la surface métallique active, laissant les sites inactifs sur la surface exposés à des milieux corrosifs. Les inhibiteurs verts sont plus efficaces à température ambiante ou à basse température, tandis que l'efficacité d'inhibition est diminuée avec une augmentation de la température dans la plupart des cas [53].

I.3. Le *Marrube Blanc*

I.3.1. Définition de *Marrube Blanc*

Le *Marrube Blanc* est une plante, d'aspect blanchâtre à odeur forte et désagréable l'espèce *Marrubium vulgare*, appelée localement *Marriouth*, est largement utilisée en médecine traditionnelle [54].



Figure I.14 : Le Marrube Blanc [54].

I.3.2. Espèce *Marrube Blanc*

Le *Marrube Blanc* [synonyme: *Marrubium album* (Cariot et Saintlorge)] est une plante de 30 à 80cm de hauteur. Ses fleurs blanches, relativement petites, apparaissent du mois de Mai jusqu'au mois de Septembre, et parfois encore en hiver. Les feuilles ont toutes un pétiole [55,56]. Ce dernier est très allongé chez les feuilles inférieures, au contraire très court et bordé par deux prolongements du limbe chez les feuilles supérieures. Le limbe est fortement ridé en

réseau, irrégulièrement crénelé, à contour largement ovale ou arrondi, se rétrécissant en coin à sa base, velues cotonneux et blanchâtre sur la face inférieure, poilue mais verte (rarement blanchâtre) sur la face supérieure [55,56].

L'inflorescence est allongée et formée de groupes successifs renfermant chacun de nombreuses fleurs. Les petites bractées qui accompagnent les fleurs sont très étroites et crochues dans leurs parties supérieures. Le calice est velu-cotonneux, avec un anneau de poils vers l'intérieur en haut du tube du calice, il est terminé par 6 à 10 dents crochues. La corolle, couverte de petits poils à l'extérieur, présente un tube courbé, resserré, vers le milieu et ayant, à ce niveau, à l'intérieur, un anneau de poils, qui est disposé transversalement. La lèvre supérieure est dressée en deux lobes obtenus à leur sommet. Le lobe médian de la lèvre inférieure est de contour arrondi et crénelé à son sommet. Les nectaires forment 4 lobes alternant avec les 4 parties de l'ovaire, qui sont aiguës à leur sommet dont l'antérieur est un peu plus large que les autres. C'est une plante vivace, à tiges épaisses, cotonneuses, très feuillées, qui se perpétue et se multiplie par des bourgeons nés sur la tige souterraine [55].

I.3.3. Description botanique

Le genre *Marrubium* comporte quelque 40 espèces, répandues principalement le long de la méditerranée, les zones tempérées du continent eurasiatique et quelques pays d'Amérique Latine [57].

Le genre *Marrubium* est muni d'un calice à 10 dents, dont les 5 commissurales plus courtes, toutes terminées en pointe épineuse. C'est un Arbuste à tiges et face inférieure des feuilles blanches tomenteuses. Les inflorescences sont en glomérules verticillés. Les bractées sont linéaires aiguës. Les fleurs sont blanches [58].

Le *Marrube Blanc* est une plante herbacée, à l'odeur de thym. Il a une couleur grisâtre et peut atteindre 45 à 70 cm de hauteur. Ses feuilles sont duveteuses, avec un aspect froissé. Les fleurs sont blanches, à tige carrée. Les fruits sont quatre akènes [59].

I.3.4. Composition chimique

Le *Marrube* contient un principe amer (la marrubine à 0.3%), de la choline (0.2 %), des hétérosides, des traces d'une huile essentielle (0.05%), un tanin (2.6 à 2.9%), une cire contenant des stérols, beaucoup de nitrates et de fer [60]. Cette plante possède des lactones

diterpéniques, tels que: la marrubiine, prémarrubiine, pérégrinol, vulgatoI, marrubénol, marrubiol,...

Le *Marrube Blanc* contient, en outre, des minéraux tels que: le potassium et surtout beaucoup de fer. Elle présente également un certain taux de composés azotés caractéristiques de sa famille, tels que: choline, stachydrine, bétonicine,...On retrouve également des saponosides, des flavonoïdes (Hétérosides flavoniques et flavonoliques du quercétol, de la lutéoline et de l'apigénine, lactoylflavones, dérivés de l'acide ursolique), des mucilages, des résines, un peu d'huile essentielle (alpha-pinène, camphène, limonène, sabinène, para-cymène, para-fenchène,...) et des tannins [61].

I.3.5. Usages de *Marrube Blanc*

Cette plante possède les propriétés suivantes : tonique amer, expectorant, fluidifiant des sécrétions bronchiques, dépuratif, cholérétique, diurétique, tonicardiaque, fébrifuge.

C'est la marrubine, molécule présente dans la plante, qui est amère et expectorante. Les usages traditionnels de *Marrube Blanc* qui en découlent sont donc nombreux :

- Toux (depuis l'Égypte ancienne), bronchites, asthme, rhume (notamment dans la médecine ayurvédique et la médecine amérindienne).
- Anti-inflammatoire (en particulier inflammation des voies respiratoires). Les propriétés anti-inflammatoires [62].
- Désordres intestinaux : propriétés antispasmodique des fibres musculaires lisses.
- Cholérétique (augmentation de la sécrétion biliaire). Cette propriété est due à l'acide marrubique qui est obtenue par ouverture de la fonction lactonique de la marrubine en alcalin.
- Dyspepsie (utilisation reconnue en Allemagne par la commission, comité scientifique spécialisé en phytothérapie dans ce pays).
- Manque d'appétit (utilisation reconnue en Allemagne par la commission)
- Diabète (utilisation dans plusieurs pays et plus particulièrement au Mexique).
- Antimicrobien.
- Diurétique.
- Fièvre.
- En cas de règles douloureuses.

- Arythmie cardiaque : les principes actifs responsables sont l'acide caféique. L'acide chlorogénique mais aussi d'autres composants non identifiés [63]. La plante est présente pour avoir des effets chronotrope négatif. Bathmotrope négatif et des propriétés parasympatholytiques.
- Obésité.

I.3.6. Effets secondaires, contre-indications de *Marrube Blanc*

Aucun effet toxique n'a été signalé pour l'instant à la dose thérapeutique. En revanche à des doses excessivement élevée, le *Marrube* pourrait provoquer des troubles du rythme cardiaque. La Commission Allemande déconseille aux femmes enceintes, d'utiliser le *Marrube Blanc*, car cette plante stimule l'utérus et aurait un effet abortif [57].

I.4. Conclusion

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

Chaque cas de corrosion reste cependant à un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Notamment pour la protection des métaux et alliages ferreux, les extraits végétaux ont des capacités protectrices intéressantes et sont actuellement inhibiteurs basiques utilisés dans le domaine de la recherche, c'est pourquoi les travaux rapportés dans ce mémoire se concentrent sur l'utilisation de l'extrait de la plante *Marrube Blanc*.

Références bibliographiques

- [1] H.Yousfi, S.BourahlaSouaad, A. Bouzid et A. Belakhdar, « Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif », Mémoire de Master, Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, Algérie (2020).
- [2] P.B Raja, M.G. Sethuraman, « Natural products as corrosion inhibitor for metals incorrosive media-a review», Mater. Lett,62(2008)113.
- [3] K. Hamadache, H. Kerrouche, « Etude du comportement de deux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques. Mémoire d'Etude Universitaire Appliquée en Chimie de Laboratoire»,Thèse de Doctorat Université M'hamedBougarra – Boumerdes , Algérie (2005).
- [4] N. Brinis, « Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier, Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie (2009).
- [5] D. Landolt, « Traité de matériaux : Corrosion et chimie des surfaces des métaux », Press. Université Polytech,Romandes, 1er Ed.ISPN (1993)118.
- [6] I. A Ammar, F. M El Khorafi, Werkst,«L'effet inhibiteur d'eugénol sur la corrosion du laiton dans NaCl 3%», J. Corr, 24(1973)702.
- [7] H. Derfouf-Talbi, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M », Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr-Belkaid– Tlemcen, Algerie (2019).
- [8] C.Chausin,G. Hally, «métallurgie tome 1 alliage métallique»,J.corr, 27(1992)225.
- [9] L. Saghi, «Etude des paramètres de revêtement des aciers à chaud par le Zinc», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, Algérie (2010).
- [10] E. Vega, «Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine maritime, France, XVIIe siècle) Caractérisation des produits de corrosion et étude des Mécanismes », Thèse de Doctorat, Université de Belfort Montbéliard, France (2004).

[11] S. Lapuerta, «Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon-I, France (2005).

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

[13] O.M. Vololonirina, « Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé», Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France (2011).

[14] Y. de A. de Gonzalez, «Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique: exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface», Thèse de Doctorat, Université Toulouse, INPT, France (1995).

[15] R. Perin, J. Pierre, «Chimie industrielle », J. NV.15(1999)240.

[16] H.Teghidet, L. Zaidi, « Etude de la corrosion et de la cinétique de dissolution anodique du manganèse métallique en milieu acide sulfurique (0.1M) : Effet de la nature et de la concentration des additifs NaOH et NH₃ », Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie (2002).

[17] D. Amoura, «Utilisation de couches de polymères, de copolymères et de terpolymères conducteurs (poly (3,4-éthylènedioxythiophène), poly (N-méthylpyrrole) et polyaciline) pour les supercondensateurs et la protection contre la corrosion de l'acier», Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie (2017).

[18] N. Akilal, « Etude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie (2007).

[19] S. Chikhi, Evolution du comportement protecteur de deux inhibiteurs de corrosion en fonction de la température dans un milieu biphasique – cas de l'unité GPL1 de CIS – Hassi-Messaoud. Projet Professionnel de fin d'induction. Sonatech, Division Technologie et Développement, Laboratoire Corrosion électrochimique et métallurgie, Algérie (2017).

- [20] B. Messaoudi, «Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques», Thèse de Doctorat, Université de Sétif, Algérie (2003).
- [21] S.M. Sharland, «a review of the theoretical Modelling of crevice and pitting corrosion», *J. Corr. Sc.*,27(1987)89.
- [22] N. Bouamama, S. Madene, « Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin», Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie (2015).
- [23] L. Djouhri, K. Titouah, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion en présence de produits de traitement dans l'industrie pétrolière », Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie (2018).
- [24] I. Achour, F. Ezzahra, «In Corrosion des métaux et alliages-Terms principaux et définitions»,*J.NV.*,20 (2014)103.
- [25] A. Habchi,« A review of the theoretical Modelling of crevice and pitting corrosion », *J.corr. Sc.*, 15(1988)300.
- [26]I.Kir, « Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse», Mémoire de Master, Université d'El Oued, Algérie (2014).
- [27] M. HadjMeliani, Y.G. Matvienko, G. Pluvillage,«Corrosion defect assessment on pipes using limit analysis and notch facteur mechanics », *J.Eng. Fail. Anal*, 31(2011)103.
- [28] L. Parant,« production maintenance », *J.ID*, 28 (2012)1.
- [29] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Peberet B. Tribollet, «Electrochemical and spectroscopie characterisation of patinas formed on an archeological bronze coin»,*J.corr.Sc*,20(2002)200.
- [30] M. Langumier, « Biodétérioration des structures portuaires en acier :synergie entre la physico-chimie du fer en milieu marine et les micro-organismes sulfurogène », Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, France (2011).
- [31] T. Okada,« A theory of perturbation initiated pitting »,*J.Electrochem.Soc*.132(1985)537.

[32] B. Huet, « Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution industrielle et d'une barrière de transport », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France (2005).

[33] N. Sadoune, S. Harcheche, « Synthèse chimique de terpolymère conducteur poly(aniline-co-o-anisidine-co-o-tuluidine) avec agitation et sous ultrason : Application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3% », Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie (2015).

[34] M. HadjMeliani, Y.G. Matvienko, G. Pluinage, « Corrosion defect assessment on pipe using limit analysis and notch fracture mechanics », *Eng. Fail. Anal.*, 18(2011)271.

[35] S. Gérard, F. Damien, R. Cécile, B. Bernard, « Corrosion des minéraux et alliages Norme internationale », *J.Gr.v.*, 21(2000)115.

[36] K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », Thèse de Doctorat, Université Paris VI, France (2005).

[37] R. Baboian, « NACE Corrosion Engineer's Reference Book », Ed. WRTS , (2002)200.

[38] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France, (2004).

[39] G. Béranger et H. Mazille, « Corrosion des métaux et alliages – mécanismes et phénomènes », *J. corr S*, 21(2002)480.

[40] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, H. Mohammad Shiri, « Evaluation of thymus vulgaris plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy electrochemical noise analysis and density functional theory », *J. of Colloid and Interface Science*, (2017).

[41] S.AMAND, « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique globale et locale d'une monocouche hybride organique –inorganiques respectueuse de l'environnement pour la

protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, INP Toulouse, France, (2012).

[42] J. M. Abdel-Kader, A.A. EL-Warraky, A.M. Abdel-Aziz, « Investigation of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by using ginger roots extract », *J. Corr*, 58(1998)220.

[42] A. Zaabar, « Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5 M et NaCl 3% », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, (2010).

[43] M. Faustin, « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France, (2013).

[44] H. Marmi, « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2017).

[45] F. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de Doctorat, Université de Pitsi, Roumanie, (2011).

[46] I. Bouali, « Etude d'inhibiteur de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalité : synthèse, caractérisation et application », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, (2018).

[47] A. Oulabas, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, Algérie, (2019).

[48] 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 », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, (2020).

[49] I. Zerzour, « Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H_2SO_4 2M », Mémoire de Master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, Algérie, (2020).

- [50] H. Belgharbi, « Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cyprès : Extraction, caractérisation et application », Mémoire de Master, Université de 8 Mai 1945 de Guelma, Algérie, (2020).
- [51] O.K. Abiola, E.M. Odin, D.N. Olowoyo, T.A. Adeloye, « Gossipiumhirsutum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution », *J.Chem. Soc. Ethiop*, 14(2011)450.
- [52] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, « Influence of phytic acid on the corrosion behavior of carbon steel with different surface treatment », *J. Corr. Scie*, (2011).
- [53] L. Hamadi, « Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs », Thèse de Doctorat, Université de Batna 2, Algérie, (2020).
- [54] N. Haouli, « caractérisation phytochimique et biologique du contenu tannoïde de «marrubiumvulgare» et «urticaurens» de zones arides et semi arides », Mémoire de Magister, Université d'Oum El Bouaghi, Algérie, (2015).
- [55] M. Kaabeche, « Les Groupements Végétaux de la région de Bousaada », Thèse de Doctorat Université Paris Sud, France, (1990).
- [56] J. Bellakhdar, « Médecine Arabe Ancienne et Savoirs Populaires. La pharmacopée marocaine traditionnelle », *J.IP*, 12(1997)445.
- [57] A. Laichaoui, « Caractérisation préliminaire d'une plante médicinale de marrube (*Marrubiumvulgare*.L) pour son utilisation dans l'industrie alimentaire », Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie, (2016).
- [58] P. Quezel, S. Santa, « La nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales », Ed. RAVEL, (1963)85.
- [59] H. Khadidja, « Prospérités médicinales du marrube Blanc », mémoire de master, Université des Frères Mentouri Constantine, Algérie (2020)
- [60] M. Hyerisam, « Propriétés médicinales du marrube blanc (*Marrubiumvulgare* L) », *Médecine et Sant*, Ed. TXT1, (2013)120.
- [61] D. Samra, F. Marwa, « Evaluation (Recherche de l'effet) de l'activité inhibitrice de l'extrait brut de *marrubiumvulgare* sur l'alpha amylase », Mémoire de Master, Université L'arbi Ben M'hidi – Oum Elbouaghi, Algérie (2020).

[62] S. Sahpaz, N. Garabacki, M.Tits, F. bailleul, «isolation and pharmacological activity of phenylpropanoids esters from Marrubiumvulgare », J. EPC, 79(2002)330.

[63] M.M. Cowan, « Plant Products as Antimicrobial Agents », J.CMR, 80(1999)185.

CHAPITRE II

Techniques d'étude et conditions expérimentales

Chapitre II

Techniques d'étude et conditions expérimentales

La recherche sur la corrosion est une branche de la chimie car elle correspond aux réactions impliquant des métaux et des réactifs. Cependant, afin de résoudre le problème elle propose que l'on ne puisse se contenter d'appliquer les lois classiques car la corrosion et des méthodes d'évaluation plus sophistiquées ont été réclamées sur cette question complexe.

Ce chapitre expose les conditions expérimentales et l'ensemble des techniques employées dans cette étude.

II.1. Techniques d'étude

Il existe de nombreuses méthodes d'analyse et d'évaluation de la corrosion, (les méthodes électrochimiques et les méthodes non électrochimiques), dans la présente étude, nous avons utilisé :

II.1.1. La gravimétrie

D'une façon générale, l'étude de la corrosion fait appelle en premier lieu aux méthodes directes ; par excellence c'est la mesure de perte en masse. Mais dans des conditions spécifiques, on fait appelle à la détermination de la teneur en espèce dissoute dans le bain acide [1].

La mesure de perte de poids présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important [2]. Elle consiste à mesurer la perte en masse (Δm) subit par un échantillon de surface (S) pendant un temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} (\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (\text{II.1})$$

V_{corr} : La vitesse de corrosion e exprimé en ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Δm : La perte en masse (exprimée en mg).

t: Le temps d'immersion (exprimé en heure).

S: La surface (exprimée en cm²).

L'efficacité inhibitrice (EI %) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante (II.1):

$$EI = \left(1 - \frac{v_{\text{corr}}}{v_{\text{inh}}}\right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.1.2. Techniques électrochimiques

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

II.1.2.1. Méthodes stationnaires

Cette technique se base sur la polarisation du système électrochimique. La réponse en potentiel-courant de la cellule électrochimique est déterminée sur une plage de potentiel souhaitée. Par la suite, la relation entre le potentiel et courant (E-I), est déterminée.

Les expériences peuvent être déterminées en deux façons : mode potentiostat, où le potentiel est contrôlé et le courant résultant est mesuré $I=f(E)$, ou mode galvanostat, où le courant est contrôlé et le potentiel résultant est mesuré $E=f(I)$.

II.1.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OPC : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimie mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg

/Hg₂Cl₂/KCl(Deux électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...etc).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.1.2.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité de courant (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (b_c et b_a), la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple[2].

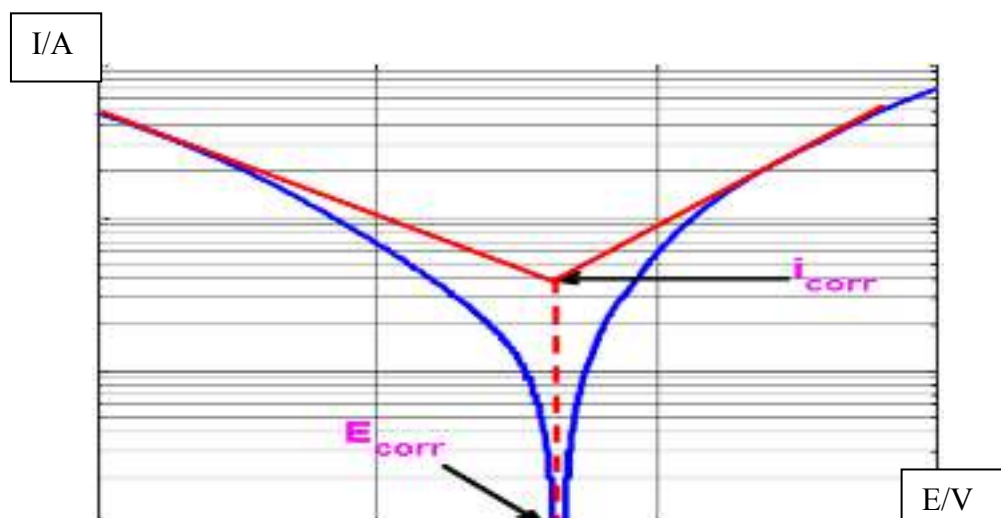


Figure II.1: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel[2].

II.1.2.2. Méthode transitoire

La réaction électrochimique est un processus hétérogène, constitué par une séquence de processus physico-chimiques, adsorption, réactions à la surface de l'électrode (transfert de charge) avec éventuellement des réactions chimiques et des étapes physiques comme phénomènes de transport et de transfert. Plusieurs méthodes sont disponibles, elles se différencient les unes des autres par la forme du signal appliqué : une impulsion ou une modulation [3].

II.1.2.2.1. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est très utile pour caractériser un comportement de corrosion d'électrode. La caractérisation de l'électrode comprend la détermination de la vitesse de corrosion, de la résistance de polarisation et du mécanisme électrochimique. L'utilité de cette méthode permet l'analyse des données d'impédance de courant alternatif, qui est basée sur la modélisation d'un processus de corrosion par un circuit électrique [4].

La méthode d'impédance consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global [4].

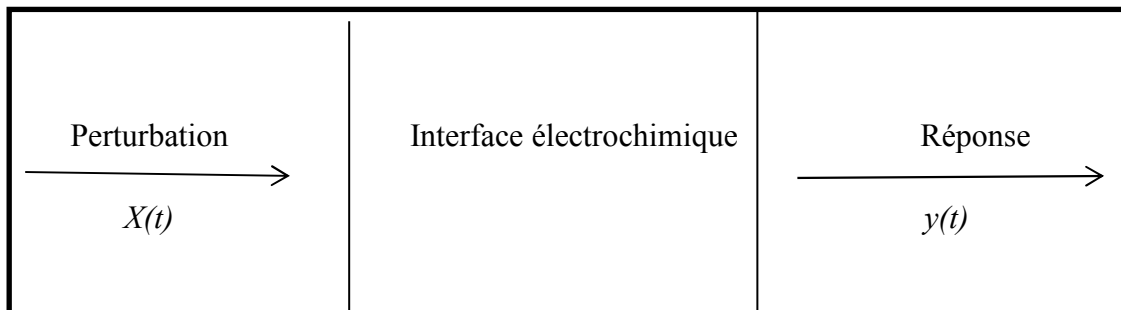


Figure II.2 : Schéma d'une fonction de transfert [4].

• Principe

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

- la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation).
- la capacité d'impédance.
- l'inductance d'impédance.

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

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du (CEE) doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée :

• Représentation dans le plan de Nyquist

Cette représentation tracée selon le formalisme de Nyquist dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée (figure II.5 (a)).

• Représentation dans le plan de Bode

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de la fonction de transfert en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes

constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente (figure II.3 (b)).

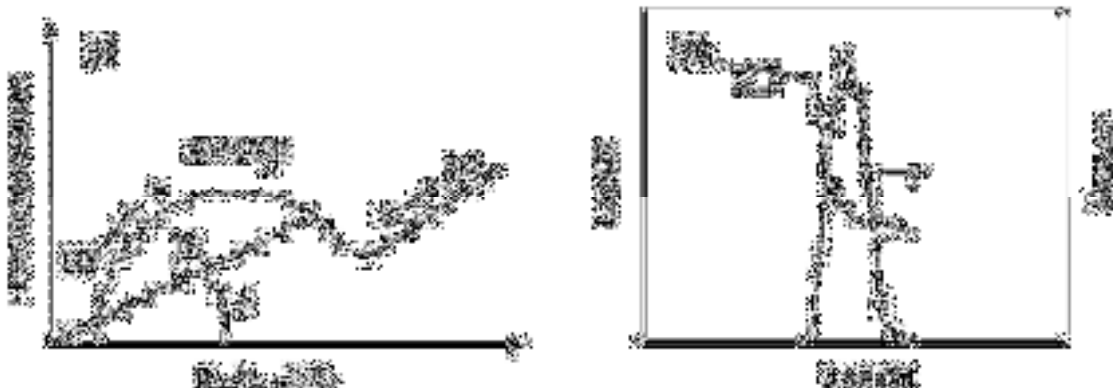


Figure II.3 : Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de (a) : Nyquist et (b) : Bode[5].

Lors de notre étude, les mesures d'impédances électrochimique (EIS) ont été effectués autour du potentiel a circuit ouvert dans la gamme de fréquence allant de 100 kHz a 10 mHz, avec un signal de 10 mV d'amplitude sinusoïdale. L'efficacité de l'inhibition obtenue à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EI(%)) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{R_t(\text{inh}) - R_t(0)}{R_t(\text{inh})} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Où :

$R_t(0)$ et $R_t(\text{inh})$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur étudié respectivement.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. L'acier API 5L-X42

L'acier API 5L-X42 est un acier au carbone, faiblement allié au manganèse grade X42. La composition chimique est donnée dans le tableau II.1.

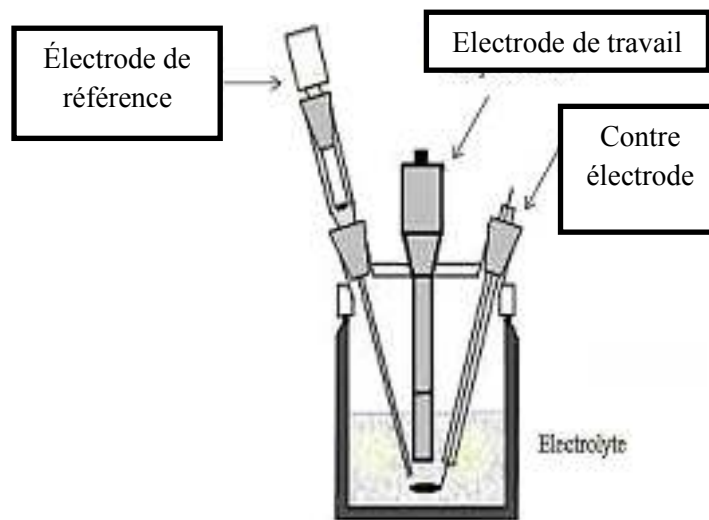
Pipelines API 5L-X42 est utilisé pour le transport du pétrole et du gaz naturel dans l'industrie pétrolière. Ce type de pipelines fabriqué à partir de tube sans soudure laminé à chaud.

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	0,2	1,18	0,1	0,025	0,01	0,4	0,4	0,035	0,020	Bal

II.2.2. Cellule électrochimique

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule en verre, à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée, qui contient l'électrolyte où sont introduites les trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) appelée aussi l'électrode auxiliaire (Figure II.4). Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

**Figure II.4:** Cellule électrochimique à trois électrodes[5].

Nous avons utilisé un système électrochimique à trois électrodes dont les caractéristiques sont les suivantes :

II.2.2.1. Electrode de travail (ET)

Elle est souvent appelée électrode redox. Ce type d'électrode est le lieu d'une réaction chimique, il constitue le site d'échange entre l'électrode et la substance électro active. L'électrode utilisée dans la cellule est une plaque rectangulaire enrobée dans la résine de l'acier dont la surface active est de 2.3 cm². Le contacte électrique est assuré par une pince métallique.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie à l'aide d'une polisseuse avec des papiers abrasifs de grade croissant : 120 à 1500. En fin elle est rincée abondamment à l'eau distillée et essuyée avec du papier absorbant.

II.2.2.2. Électrode de référence (ER)

Nous utilisons dans ce travail, une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) et son potentiel est de 0,244 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques.

II.2.2.3. Contre électrode (CE)

Une plaque de platine de grande surface supérieure à celle de l'électrode de travail est utilisée comme électrode auxiliaire, le rôle de cette électrode est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.

II.2.3. Préparation du matériau (électrode de travail)

Cette technique de préparation est indispensable pour les revêtements de protection durable. L'opération de polissage est réalisée avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC) attaché sur disque à rotation rapide de différentes granularités (120, 800, 1000, 1200 et 1500) pour obtenir un état de surface suffisant.

Les plaques d'acier ont été rincées avec de l'eau distillée puis séchées à l'aide d'un papier absorbant. Ce protocole est suivi avant chaque essai.

II.2.4. Milieu corrosif

Afin d'étudier et de caractériser les extraits de la plante *Marrube Blanc* sur la protection de l'acier X42 contre la corrosion, une solution contenant de l'acide sulfurique (H₂SO₄ 0,5M) est préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (98%) en utilisant de l'eau distillée et testée comme milieu corrosif. Le volume de la solution considérée est égal à 50 ml.

II.2.5. Méthode d'extraction utilisée: Extraction à reflux

Cette méthode consiste à mettre la poudre de la plante dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition. Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau

froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction [6].

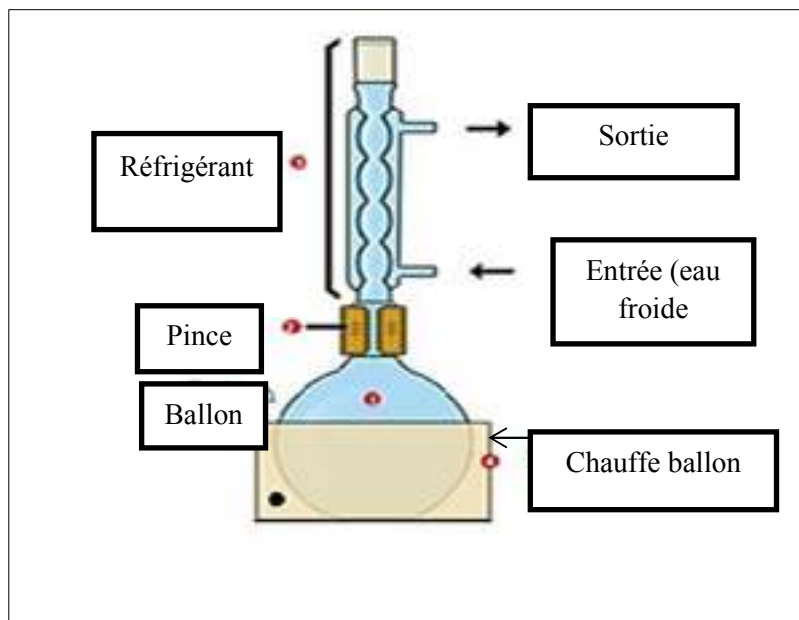


Figure II.5 :Schéma du montage d'extraction à reflux[6].

II.2.6.Préparation de l'extrait *Marrube Blanc*

Les plantes récoltées sont immédiatement séchées dans une étuve ne dépassant pas 45°C durant plusieurs jours pour enlever toutes les traces d'eau. Une fois séchées, les feuilles sont soumises à un broyage afin d'obtenir une poudre prête à emploi. La poudre obtenue est conservée dans des flacons en verre. L'inhibiteur vert est extrait dans l'eau par la méthode à reflux, en mélangeant 10 g de la poudre sèche avec 100 ml d'eau distillée puis chauffé pendant une heure. Par la suite, le reflux est filtré pour éliminer tous les résidus.

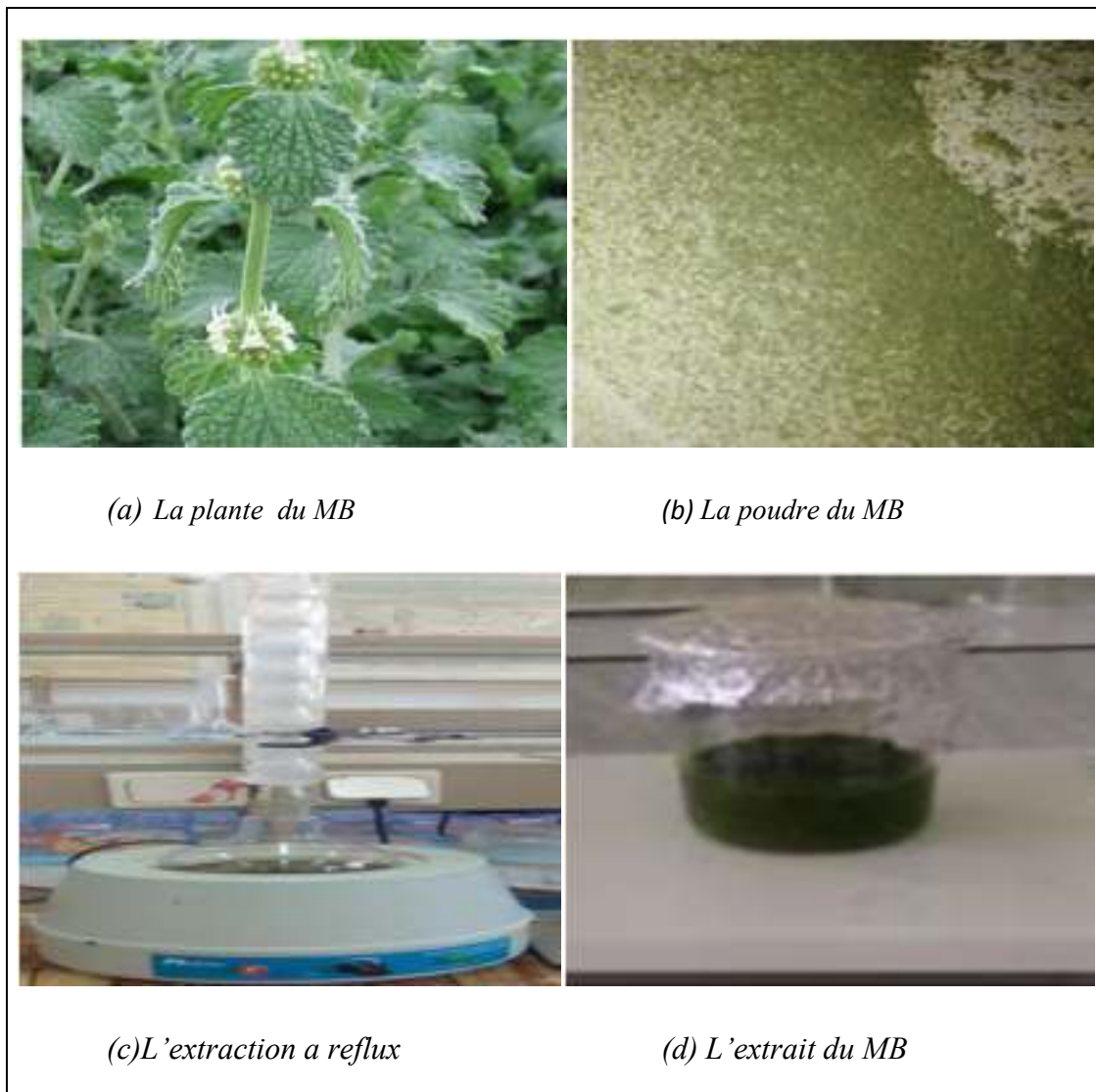


Figure II.6 : Les étapes suivies pour obtenir l'extrait de la plante M.B

II.3. Dispositifs expérimentaux

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

Les essais ont été réalisés à l'aide de différents appareils. Le premier est constitué d'un système d'asservissement Potentiostat/Galvanostat de type PGP 201. Cet appareil est relié à un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster (4). Les mesures des tests de corrosion, ont été réalisées sur un système qui permet d'effectuer les différentes expériences en maintien galvanostatique, potentiostatique ou en recyclage de potentiel (Figure II.7).

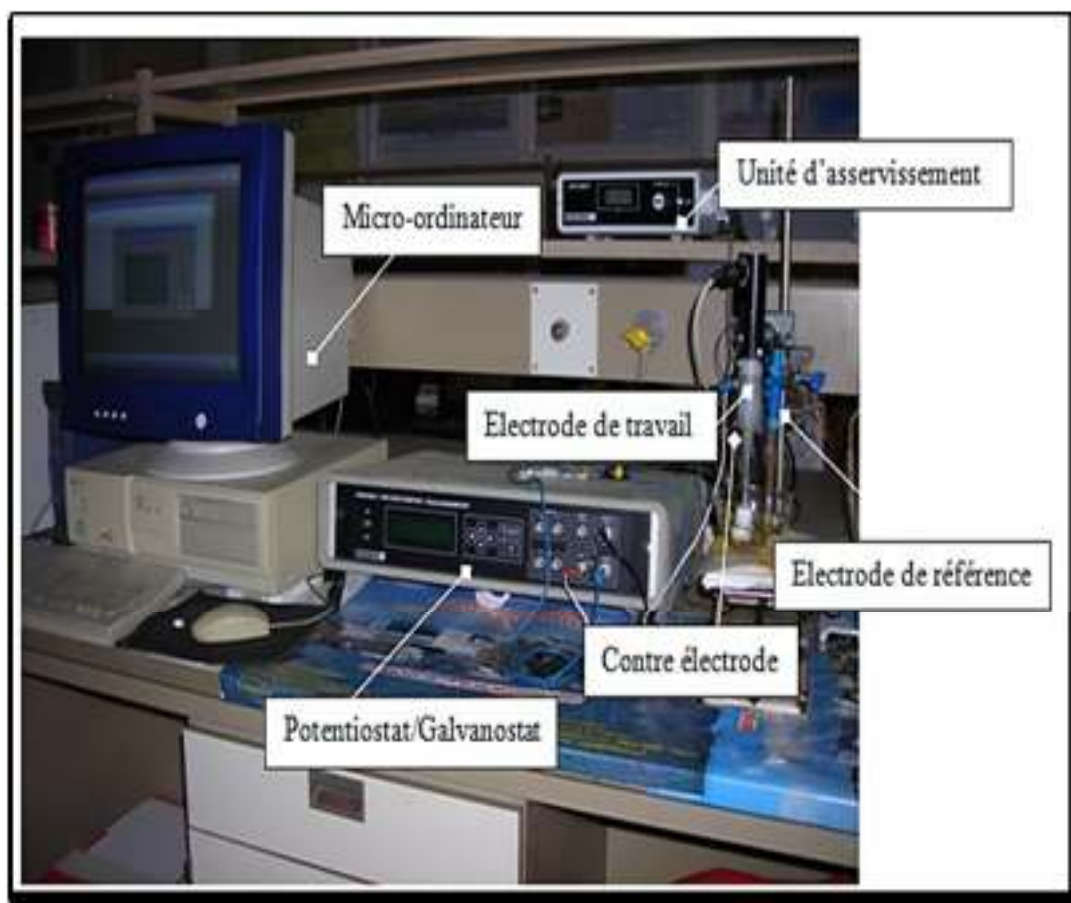


Figure II.7 : Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

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

Le seconde constitué d'un appareil de mesure de marque Autolab intégrant à la fois un Potentiostat/Galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel NOVA pour les mesures d'impédance électrochimique (Figure II.8).

Le logiciel « ZSimpWin 2.0 » nous a permis d'analyser ces diagrammes d'impédance afin de déterminer les circuits électriques équivalents et d'évaluer les différents paramètres (Cdl , Rt , etc.). Le principe du calcul consiste à déterminer les valeurs des éléments d'un circuit (résistance, capacité) imposé par l'opérateur. Les valeurs obtenues sont celles qui donnent le diagramme de Nyquist théorique le plus proche du diagramme expérimental à 1% près (méthodes d'optimisation numérique de type Marquart, Gauss et Downhill). Le choix du circuit dépend exclusivement de l'opérateur et doit être justifié par une étude bibliographique ainsi que par la possibilité d'interprétation physique du circuit.

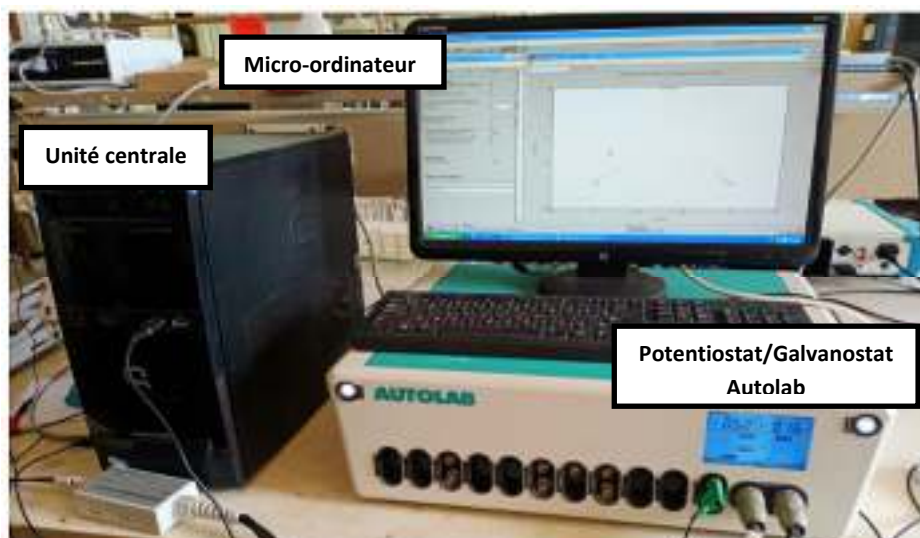


Figure II.8 : Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.

II.4. Protocoles expérimentaux

II.4.1. Protocole de la méthode gravimétrique

Les échantillons d'acier ont été pesés en premier temps à l'aide d'une balance analytique de haute précision. Puis, elles sont immergées pendant 17 jours dans des béciers contenant les solutions électrolytiques de (50) ml en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur étudié à température constante. Après chaque 24 heures d'immersion, les pièces sont retirées de la solution électrolytique et lavées à l'eau distillée, puis séchées à l'air libre. Enfin les pièces récupérées ont été pesées une deuxième fois. Ce protocole est appliqué pour chaque test effectué (Figure II.9).

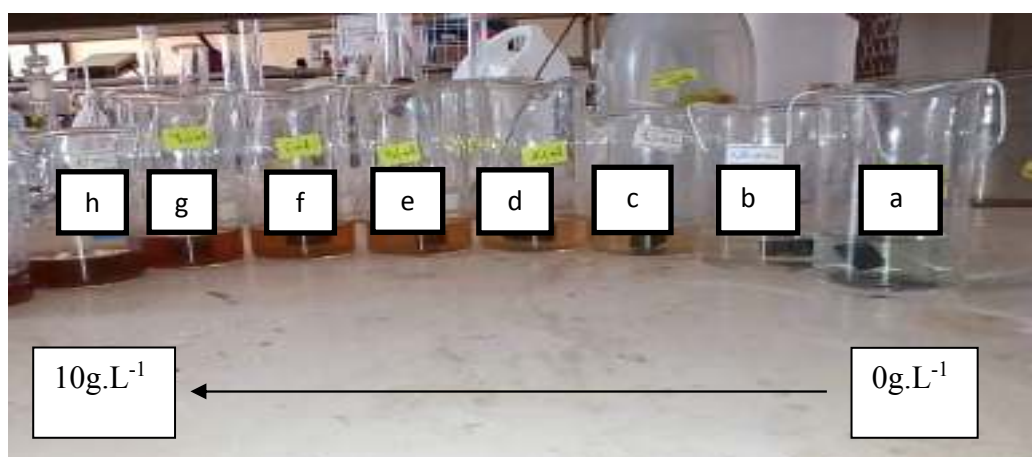


Figure II.9 : Échantillons d'acier dans des solutions corrosives avec et sans inhibiteur.

II.4.2. Protocole des mesures électrochimiques

II.4.2.1. Courbes de polarisation intensité-potentiel

Dans notre étude, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par la variation automatique du potentiel de -800 à -200 (mV/ECS) à une vitesse de balayage de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. pour les différentes concentrations de l'extrait de *MB* (0 ; 0,5 ; 1,5 ; 2,5 ; 3,5 ; 5 ; 7,5 ; $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et pour différentes températures (25, 30, 35, 45, 50 °C).

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 *MB* pendant trois heures à la température ambiante ($T = 25\text{ °C}$).

II.4.2.3. Diagrammes d'impédance électrochimique

Afin d'approfondir notre étude, nous avons fait appel à la méthode des impédances électrochimiques. Les mesures sont effectuées en mode potentiostatique, avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 0.01Hz.

II.4.3. Protocole d'analyse de surface

II.4.3.1. L'angle de contact

Les échantillons sont constitués des plaques rectangulaires en acier X42 de surface égale à 6 cm^2 . Les échantillons polis, rincés et séchés ont été immergés pendant 4h dans H_2SO_4 0,5M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur *MB* à une température de 25 °C à l'air atmosphérique. Ils ont ensuite été retirés de la solution et séchés avant d'être placés sur la platine du goniomètre G10 de KRÜSS ® (Figure II.10), les essais ont été réalisés par la méthode de la goutte posée. Cette méthode consiste à déposer une goutte du solvant (eau) $5\text{ }\mu\text{l}$ sur l'échantillon à l'aide d'une micro seringue. 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 par 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'acide déposées à des endroits différents de la surface.

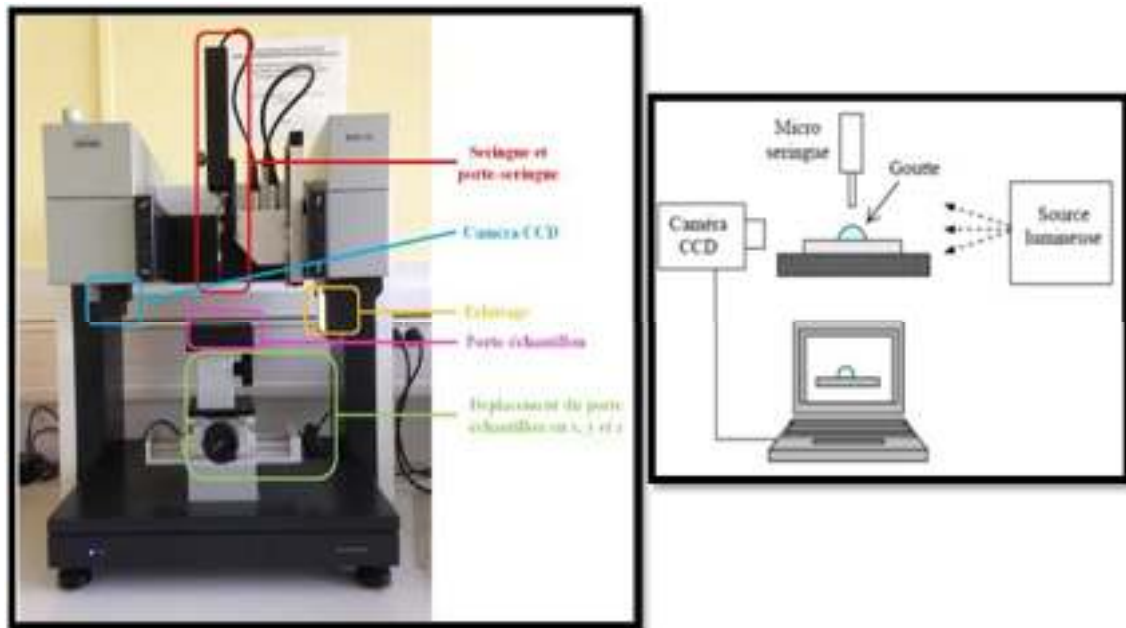


Figure II.10 : Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure d'angle de contact.

II.4.3.2. Diffraction des Rayons X

Cette technique permet de déterminer les distances inter-atomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué par un tube à rayons X qui irradie un échantillon, lequel diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre) [7].

Les mesures de DRX ont été effectuées via l'logicielgenio(Figure II.11). L'appareil est mis en mode rasant avec un angle d'incidence égal à 1 degré, une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA avec une anode en cuivre. Le pas angulaire d'enregistrement est égal à 0.0260 degré (2θ) et un temps de 20 secondes ; l'échantillon est posé sur un goniomètre de rayon de 240 mm.



Figure.II.11 : Photographie d'un diffractomètre de type PanalyticalEmpyrean®.

II.5. Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques

Pour les mesures intensité-potentiel (courbes de polarisation) et chronopotentiométrie (E_{corr} en fonction de temps), notre chaîne d'acquisition repose essentiellement sur le logiciel voltmaster qui permet l'acquisition et le stockage des signaux électriques des différentes expérimentations dans des fichiers ayant une extension CRV. Ces signaux sont ensuite transférés et traités sous le logiciel ORIGINE®. Pour les mesures d'impédance électrochimique, l'analyseur de fréquence est contrôlé par une carte graphique FRA qui permet de visualiser et d'enregistrer les mesures d'impédance sous différentes formes à savoir les plans de Nyquist et de Bode. Une fois les signaux enregistrés dans des fichiers ayant une extension pfr; ce logiciel permet leur conversion en format txt pour être traités ensuite sous le logiciel ORIGINE® et ZsimpWin®.

II.6. Conclusion

Différentes techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface Electrodes/ électrolyte dans le cadre de l'inhibition de la corrosion humide. Ces techniques permettent d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par suivi dans le temps du potentiel libre de corrosion caractéristique de la modification de l'interface.

L'aspect plus quantitatif (courbe de polarisation, spectroscopie d'impédances,...)ainsi que la méthode de la perte en masse pour l'extrait de la plante *Marrube Blanc* dans le milieu H_2SO_4 0,5M, permet quant à lui, d'accéder à des vitesse de corrosion et a des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacités de doubles couches, résistance de

transfert de charge,...). L'analyse de surface pour l'examen de la diffraction des rayons X et l'angle de contact de l'acier après 4h heures d'immersion en milieu H_2SO_4 0,5M en absence et en présence de l'extrait de la plante est effectuée par un diffractomètre de type PanalyticalEmpyrean® et logiciel de l'appareil ADVANCE®. Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédances apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Références bibliographiques

- [1] T. Houria, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M », Thèse de Doctorat, Université Abou-BekrBelkaid - Tlemcen, Algérie (2019).
- [2] A. Mercer, « Test methods for corrosion inhibitors: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors, » J. British Corr, 20(1985) 61.
- [3] J. Muller, « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, France (2010).
- [4] H. Derfouf-talbi, « étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (xc38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M », Thèse de Doctorat, Université Abou-BekrBelkaid -Tlemcen, Algérie (2019).
- [5] M. Faustin, « étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M », Thèse de doctorat Université des Antilles et de la Guyane, France (2013).
- [6] A. Zaabar, « Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5 M et NaCl 3% », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie (2010).
- [7] A. Dib, « Cinétique de cémentation du cuivre par le fer dans un réacteur à lit fixe. Corrélation de transfert de matière ». Mémoire de Magister, Université de Béjaïa, Algérie (2001).

CHAPITRE III

Resultats et Discussion

Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux de l'activité inhibitrice par la caractérisation électrochimique et physico-chimique de l'efficacité de l'extrait du Marrube Blanc, noté MB, dont le nom scientifique est «**Marrube Blanc**» obtenu par la méthode à reflux dans l'eau en vue de l'inhibition de la corrosion de l'acier X42 en milieu acide sulfurique (0.5M H₂SO₄). Nous avons choisi l'eau comme solvant d'extraction pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

III.1. Etude gravimétrique

Les mesures de la perte en poids sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Les mesures de la perte en poids décrivent une méthode d'analyse chimique quantitative effectuée en déterminant la vitesse de la corrosion par la pesée. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple qui ne nécessite pas un appareillage spécial et important [1,2].

Les différents échantillons d'acier de dimensions (1.7cm x 1.7cm x 0.8cm) sont immergés dans des solutions de H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur MB (0.38 , 1.14 , 1.90 , 2.66 , 3.8 , 5.7 et 7.6 g.L⁻¹). Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, la masse des échantillons et l'efficacité inhibitrice sont relevés et déterminée après chaque 24 heures d'immersion pendant 17 jours à la température ambiante (25 ± 1 °C).

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée 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 en poids de l'acier après immersion sans et avec inhibiteur respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus de la perte en masse et du rendement (pourcentage de l'efficacité inhibitrice) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait MB dans la solution 0.5M en H₂SO₄ sont présentés sur la figure III.1.

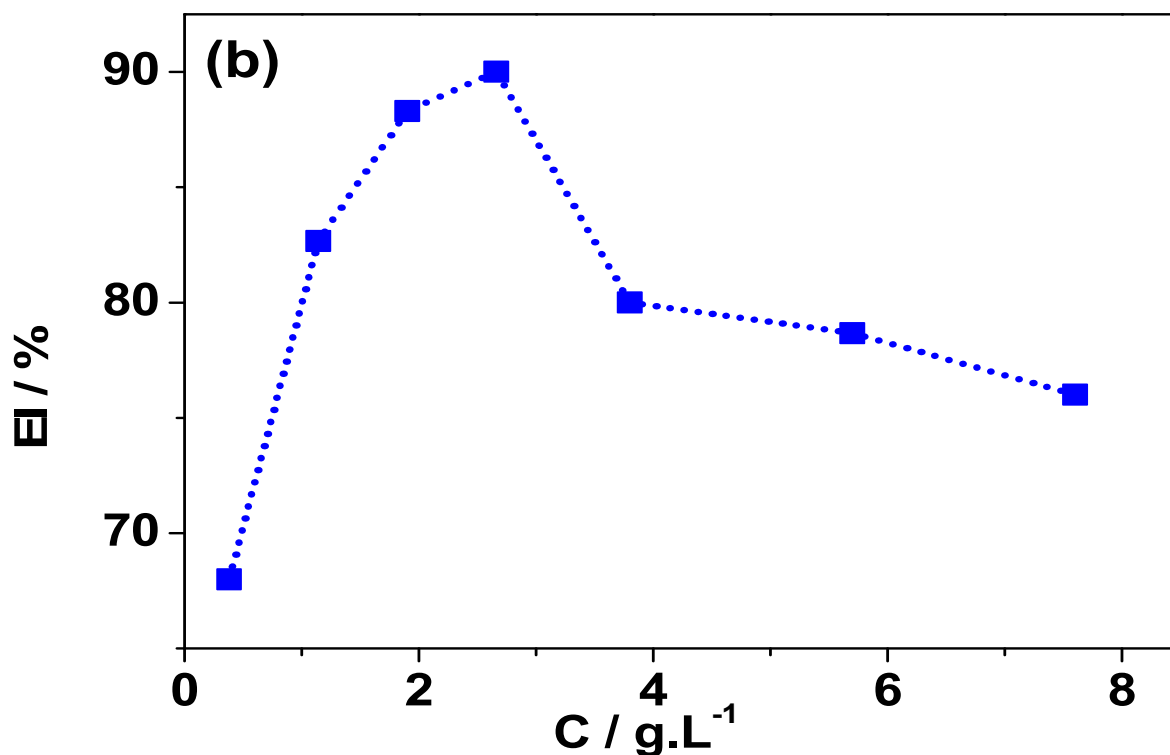
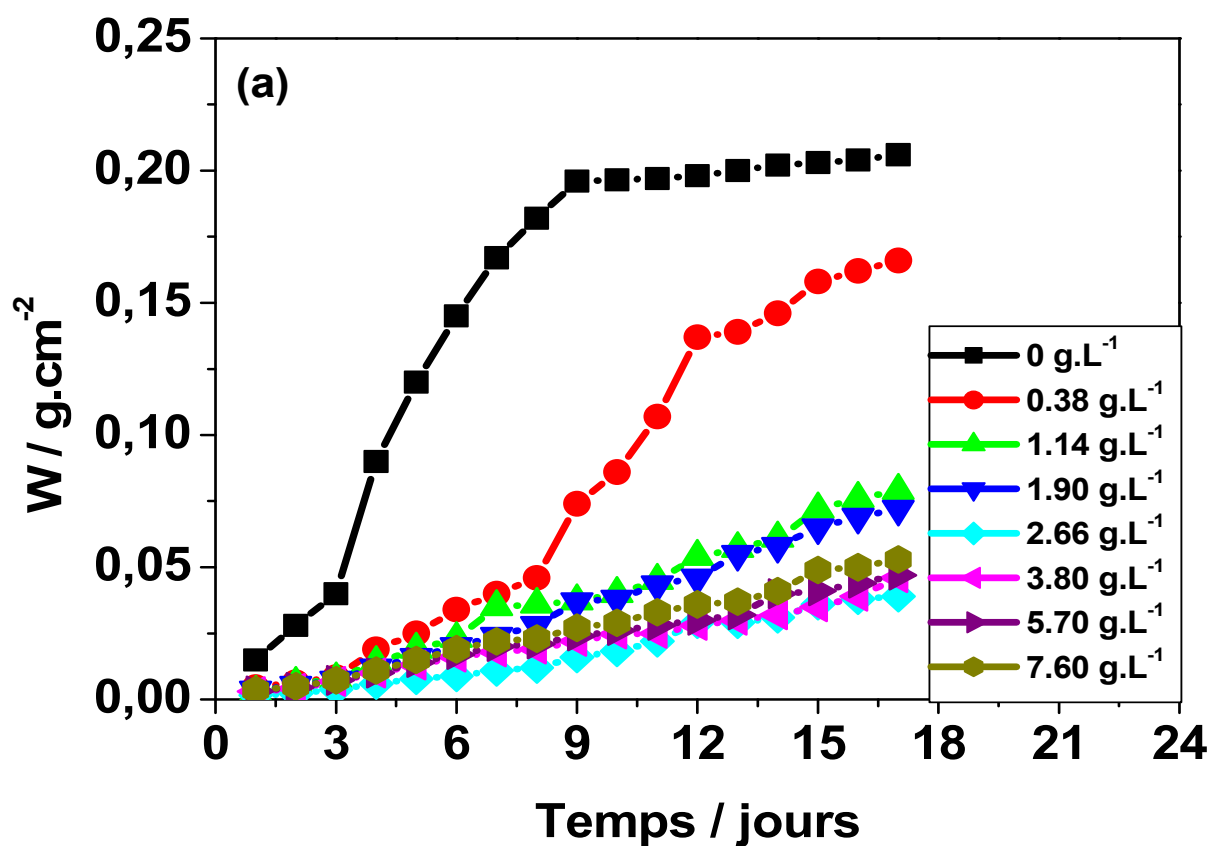


Figure III.1 : (a) Variation de la perte en poids (w) et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 17 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert MB.

Les résultats présentés sur la figure III.1 (a) montre clairement que *MB* possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5 M. la perte en poids de l'acier diminue en augmentant la concentration en inhibiteur *MB* de $0.38g.L^{-1}$ à $2.66g.L^{-1}$. L'efficacité inhibitrice est déjà observée pour la concentration la plus faible (figure III.1(b)), et croît avec cette dernière pour atteindre une valeur maximale de 90% en présence d'une concentration de $2.66g.L^{-1}$ en *MB*. Au-delà de cette concentration l'efficacité de *MB* diminue, ainsi, une concentration optimale de l'inhibition est dégagée et est égale à $2.66g.L^{-1}$.

III.2. Étude 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 (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 des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge...etc.).

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

Avant d'étudier de manière approfondie le comportement à la corrosion de l'acier, il est intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps dans des solutions de H_2SO_4 contenant diverses quantités en inhibiteur. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

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 ne nous 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 3 heures et pour les différentes concentrations en inhibiteur sont reportées sur la figure III.2. A titre de comparaison, la courbe obtenue dans le milieu d'étude sans inhibiteur est également présentée.

D'après les résultats obtenus, globalement, toutes les courbes chronopotentiométriques enregistrées évoluent vers des valeurs positives en potentiel, pour venir ensuite se stabiliser sur un palier. Le potentiel de l'essai réalisé sans inhibiteur, qui caractérise la formation de produits de corrosion sur la surface de l'électrode de travail se stabilise à une valeur proche de -490 mV/ECS après un temps d'immersion de 3 heures.

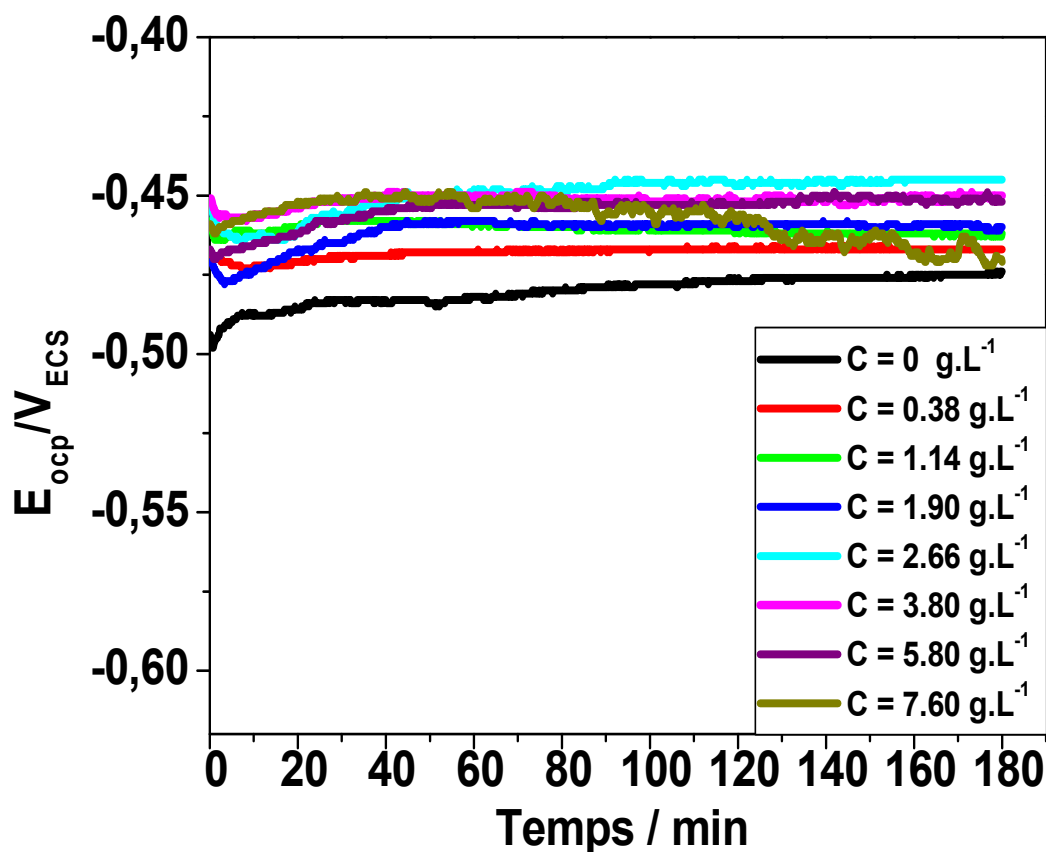


Figure III.2 : Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur MB.

Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur vert, nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. Ceci peut être expliqué par le fait que l'inhibiteur s'adsorbe de plus en plus efficacement pour rendre le dégagement d'hydrogène de plus en plus difficile [4, 5] et dénote selon la littérature d'une protection de la corrosion de l'acier par cet inhibiteur [6, 7]. L'inhibiteur est plutôt d'une action à tendance mixte. Nous enregistrons le palier de potentiel le plus noble pour une concentration en inhibiteur de l'ordre de 2.66 g.L^{-1} . Les mesures de potentiel de corrosion semblent indiquer que l'effet inhibiteur s'accroît avec la concentration de l'extrait MB. Nous notons néanmoins, que pour les concentrations supérieures à 2.66 g.L^{-1} en inhibiteur, le potentiel du palier décroît de nouveau. Nous pensons que la concentration de 2.66 g.L^{-1} en inhibiteur est la concentration seuil de protection. Ces résultats seront vérifiés par les mesures voltampérométriques et par la spectroscopie d'impédance électrochimique (III.2.2 et III.2.3).

III.2.2. Courbes de polarisation

Le comportement électrochimique de notre électrode dans le milieu d'étude est traduit par les courbes de polarisation i en fonction de E ($i = f(E)$). Les courbes de polarisation sont obtenues avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en faisant un balayage de potentiel de -800 à -200 mV/ECS ($\pm 300 \text{ mV}$ environ par rapport au potentiel d'abondant). Ces tests ont été effectués sur une électrode d'acier dans le milieu agressif aéré de H_2SO_4 0.5 M , en absence et en présence de l'inhibiteur vert l'extrait de MB . Afin d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans ce milieu, en absence et en présence de l'inhibiteur MB , nous présentons par les courbes de Tafel les résultats cinétiques, enregistrés après 25 min d'immersion (figure III.3, tableau III.1 respectivement).

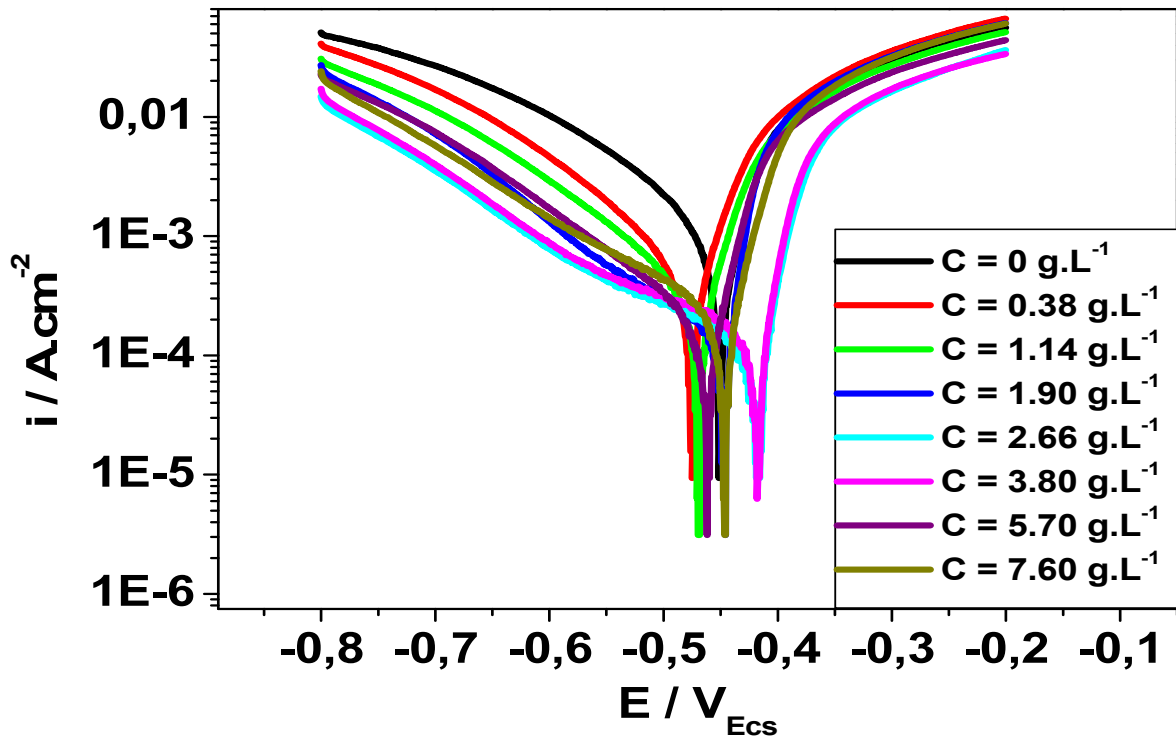


Figure III.3 : Courbes de Tafel relatives à l'acier dans H_2SO_4 0.5 M à différentes concentrations en inhibiteur MB , $V_b = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En présence de MB , nous avons enregistré une diminution relativement importante des densités de courant dans le domaine cathodique, domaine de réduction du proton H^+ ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$) par rapport à la solution sans inhibiteur.

Pour les différentes concentrations en inhibiteur utilisées. Au de la concentration seuil de $2.66 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ l'inhibiteur semble agir de manière efficace. Cette action inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques [1, 2].

L'adjonction de l'inhibiteur au milieu corrosif affect la branche anodique de manière significative, signe de la difficulté de l'oxydation du métal ($\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), ce qui dénote de l'adsorption de l'inhibiteur.

L'influence de l'inhibiteur sur la courbe courant-tension se traduit par la diminution de la densité de courant anodique avec l'augmentation progressive de la concentration de cet inhibiteur, la concentration seuil de l'inhibiteur est estimée dans ce cas aussi à 2.66 g.L^{-1} .

Afin de certifier les constatations précédentes, les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), des pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), du taux de recouvrement (θ) ainsi que de l'efficacité d'inhibition (EI) 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 [10]:

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

Où i_{corr} et $i_{\text{corr(inh)}}$ 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]:

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

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par la relation de Stern-Geary [11]:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c) i_{\text{corr}}} \quad \text{(III.4)}$$

L'analyse des résultats du tableau III.1 montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur, par conséquent, l'action de cet inhibiteur est de type mixte car la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) sans et avec inhibiteur est inférieur à 85 mV ($\Delta E < 85 \text{ mV}$) [8, 9, 12,13].

La densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur.

L'ajout de l'inhibiteur *MB* provoque une légère modification des pentes des droites de Tafel (b_c). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition de *MB*. Ceci indique que ce composé agit seulement par un simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier [14,15].

Tableau III.1. Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu H_2SO_4 0.5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur (MB), calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration (g.L ⁻¹)	I _{corr} (mA.cm ²)	b _a (mV.dec ⁻¹)	-b _c (mV.dec ⁻¹)	E _{corr} (mVECS)	R _p (Ω.cm ⁻²)	θ	EI (%)
0	0.7974	50.6	109.5	452.5	21.68	–	–
0.38	0.3806	45.3	100.6	476.8	34.86	0.52	52.27
1.14	0.1633	22.5	198.1	448.7	65.80	0.79	79.52
1.90	0.1119	34.6	155.5	424.1	102.02	0.85	85.97
2.66	0.0853	24.7	122.6	418.9	108.02	0.89	89.30
3.80	0.1204	25.3	162.7	419.0	86.14	0.84	84.90
5.70	0.1506	31.7	61.9	470.8	48.08	0.81	81.11
7.60	0.1510	30.4	100.6	448.2	63.62	0.81	81.06

En termes d'efficacité inhibitrice (EI), Les résultats de polarisation viennent confirmer les résultats obtenus précédemment à l'aide des mesures de la perte en masse, la valeur maximale de ce dernier est de 89.30% pour la concentration optimale de 2.66 g.L⁻¹.

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 [16].

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [17].

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur vert, 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 H_2SO_4 en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (*MB*) 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.

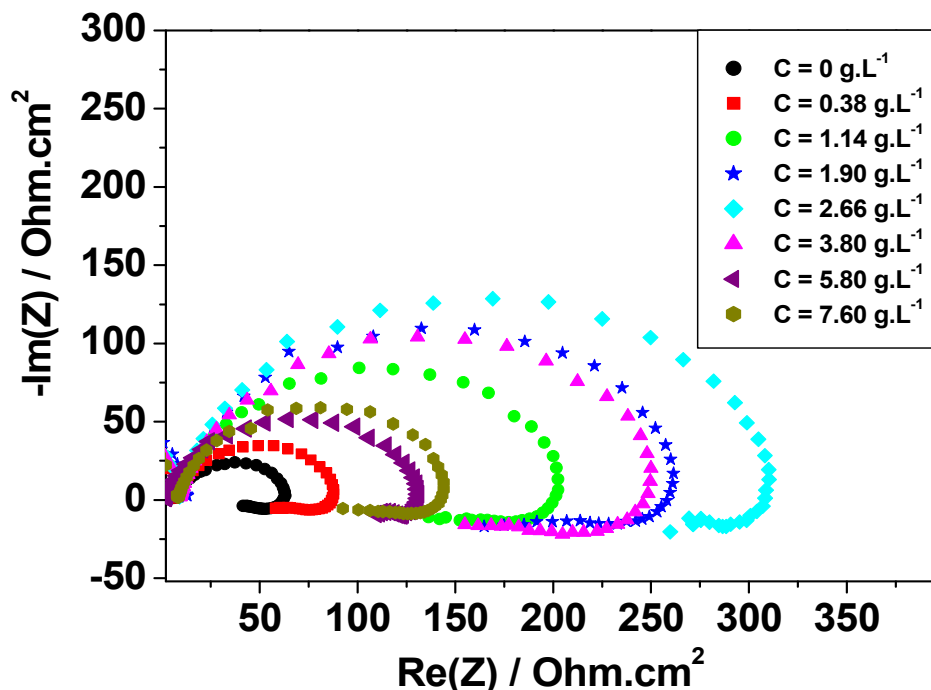


Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait MB à E_{corr} et $T = 25$ °C.

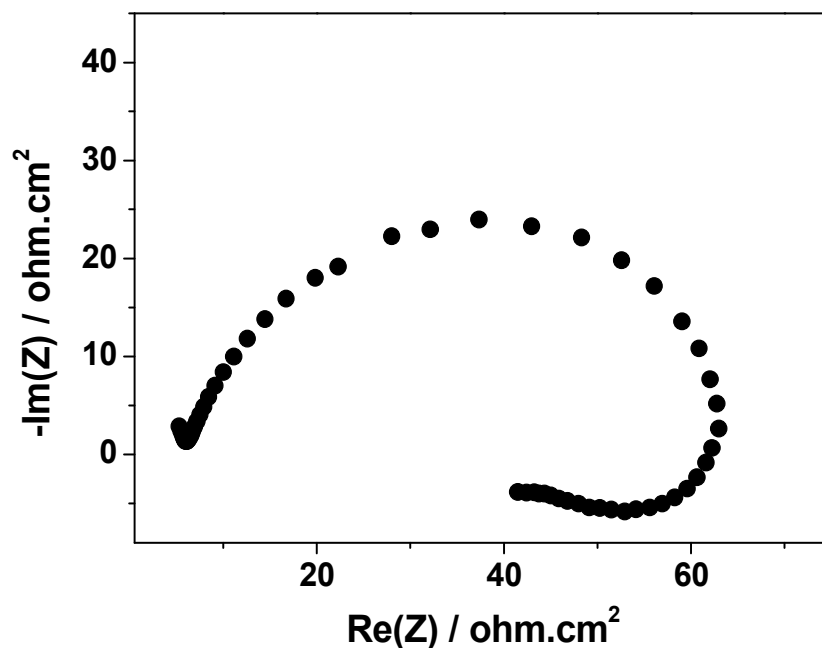


Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier dans H_2SO_4 0.5 M en absence de l'inhibiteur MB à E_{corr} et $T = 25$ °C.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion en absence de l'inhibiteur (figure III.5) montrent la présence de deux boucles : une boucle capacitive, à hautes fréquences, caractéristique de la relaxation du double couche en parallèle avec le transfert de charge et une boucle inductive, à basses fréquences, caractéristique de l'adsorption des espèces H^+ et SO_4^{2-} (provenant de la solution agressive H_2SO_4) sur la surface de l'électrode en acier. Ce type de diagramme indique l'existence de deux processus électrochimiques : le transfert de charge ainsi que l'adsorption [18, 20].

En présence de l'inhibiteur, il est bien clair, d'après la figure III.5, que l'addition de l'extrait *MB* provoque une augmentation de la taille des boucles (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 [21, 22].

La forme de ces diagrammes n'est pas des demi-cercles parfaits, cela est probablement dû à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette inhomogénéité peut résulter de la rugosité de la surface de l'électrode, de la formation de produits de corrosion, de l'oxydation du métal ou encore de l'adsorption de l'inhibiteur [23,24].

La forme semi-circulaire des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un circuit électrique simple 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), composé d'une résistance de transfert de charge (R_{tc}) avec un élément à phase constante (Q), avec inductance L qui en parallèle avec sa résistance R_L , la résistance de la solution (R_e). Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.

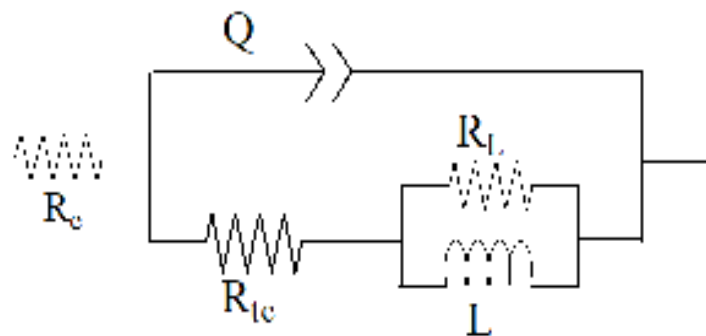


Figure III.6 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.

Les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) sont calculées par la relation de Brug [10,25,26]:

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

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

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

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 *MB*.

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 déduits des mesures d'impédances dans le milieu agressif H_2SO_4 0.5M contenant les différentes concentrations en l'inhibiteur *MB*.

Concentration (g.L ⁻¹)	R_e ($\Omega.cm^2$)	Q (s ⁿ $\Omega^{-1}cm^{-2}$) 10 ⁻⁵	n	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} (F.cm ⁻²) 10 ⁻⁵	R_p ($\Omega.cm^2$)	EI (%)
0	5.907	0.028	0.8119	40	1.84	20.43	–
0.38	6.464	0.011	0.8832	58	2.11	21.73	31.03
1.14	8.721	4.759	0.8835	134	0.60	123.60	70.14
1.90	2.092	9.382	0.8274	164	0.46	37.50	75.60
2.66	8.953	5.101	0.8810	265	0.63	47.08	84.90
3.80	2.307	9.792	0.8248	163	0.46	57.58	75.46
5.70	9.058	7.230	0.8658	150	0.74	79.21	73.33
7.60	1.928	0.018	0.8231	92	1.03	24.83	56.52

D'après ce tableau nous constatons que l'ajout de l'extrait *MB* 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.

La double couche électrochimique formée à l'interface métal / solution peut être considérée comme un condensateur électrique et la diminution de sa capacité est peut être due au départ des molécules d'eau et autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les constituants organiques de l'inhibiteur qui prennent leur place en formant un film protecteur, généralement moins conducteur. La morphologie, la texture et l'épaisseur du film formé changent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. En effet, plus l'extrait *MBs* adsorbe, plus la capacité de la double couche diminue [5, 10, 15, 18, 27, 28]. Un tel résultat a été confirmé par d'autres études [8, 9, 25, 29].

Le tableau III.3 montre aussi que l'efficacité d'inhibition de l'extrait *MB* est proportionnelle avec la concentration de l'inhibiteur *MB* et atteint une valeur maximale de 84.90 % pour 2.66 g.L⁻¹. L'efficacité inhibitrice diminue au-delà de 2.66 g.L⁻¹. A titre indicatif, l'efficacité d'inhibition 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 en masse.

III.3. Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbé-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).

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur *MB*, obtenues à partir des mesures d'impédance électrochimique (équation III.6), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur selon la valeur des coefficients de corrélation R^2 (figure III.7).

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

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

négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation III.8 :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III.8})$$

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'isotherme de Langmuir. car certaines hypothèses de base de ce modèle ne sont parfois pas vérifiées. Nous constatons notamment que l'enthalpie d'adsorption varie souvent avec θ . Afin d'en tenir compte. L'isotherme de Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) décroît linéairement en fonction du θ . Cela donne une relation de type III.9 :

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{III.9})$$

Frumkin suppose que la chaleur d'adsorption Q diminue linéairement quand le taux de recouvrement augmente. Son isotherme est donnée par la relation III.10 :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{III.10})$$

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

La forme linéaire des isothermes d'adsorption est par les équations suivantes [10, 15,30]:

$$\text{Langmuir : } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III.11})$$

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{\ln(k)}{a} + \frac{\ln(C)}{a} \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Frumkin : } \theta = \frac{\ln(k)}{a} + \frac{1}{a} \ln \left[\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] \quad (\text{III.13})$$

Les figures (III.7a, III.7b et III.7c) représentent les différents modèles d'isotherme d'adsorption de l'extrait *MB* sur la surface de l'acier à $T = 25^\circ\text{C}$. Le choix d'un modèle adéquat dépend de la valeur du coefficient de corrélation R^2 .

La courbe C/θ en fonction de la concentration C de l'extrait *MB* est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0.988$ (figure III.7a), ce qui montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Cette isotherme implique l'hypothèse. que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que les liaisons des particules se produisent indépendamment des sites proches qu'ils soient occupés ou non [31], par conséquent, cela suppose que les

molécules inhibitrices sont adsorbées à la surface métallique pour former un film qui isole la surface de l'acier.

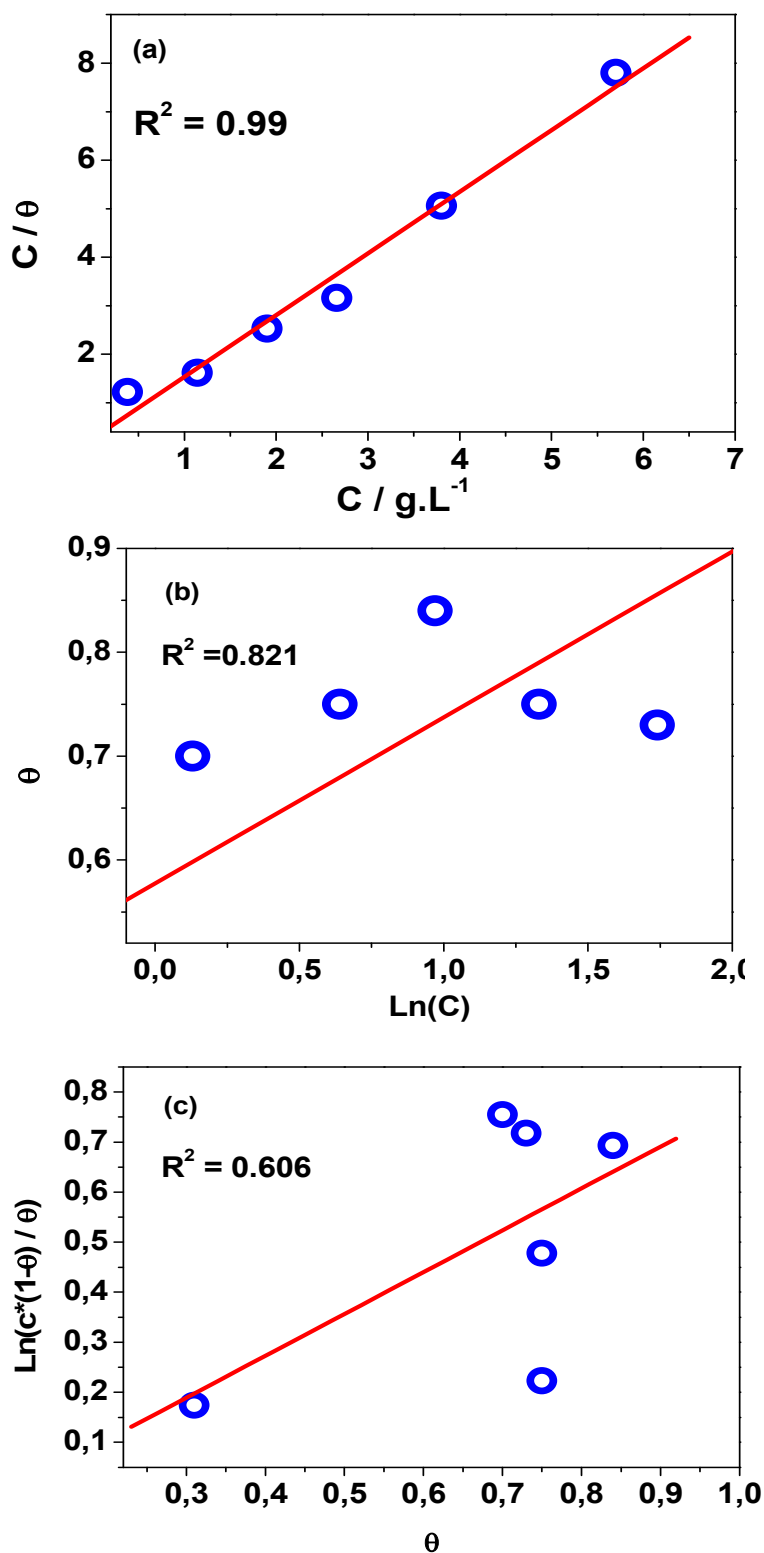


Figure III.7 Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M.

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'équation III.14 [32]:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{R.T}\right) \quad \text{(III.14)}$$

Où R est la constante des gaz parfait ($8.314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), 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 (ΔG_{ads}°) peut donc être calculée.

Pour voir le type d'adsorption (physique, chimique et mixte), il faut d'abord calculer la valeur de ΔG_{ads}° . La valeur négative de ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Adsorption physique : les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de -20 KJ.mol^{-1} ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé

Adsorption chimique : les valeurs de ΔG_{ads}° proche ou supérieures de -40 KJ.mol^{-1} impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique.

Adsorption mixte : les valeurs de ΔG_{ads}° sont comprises entre -20 et -40 KJ.mol^{-1} [33, 14,34]

Dans notre étude, la valeur de ΔG_{ads}° est égale à $-13.26 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Cette valeur est négative et inférieure à -20 KJ.mol^{-1} , ce qui indique que les molécules de notre inhibiteur MBs adsorbent spontanément à la surface métallique par des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, ce qui donne d'une adsorption physique [35].

III.4. Effet de température

La température est en effet l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Son influence sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études.

Aitout et al ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs extraits de plantes utilisés pour la protection de l'acier (dans l'intervalle $20-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) dans le milieu

H₂SO₄0.5M. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température et que l'adsorption est de type physique [8,9].

Oguzie a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs extraits de plantes utilisés pour la protection de l'acier (dans l'intervalle 30–60 °C) dans les milieux HCl 2M et H₂SO₄1M [36]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température et que l'adsorption est de type physique. El-Etre a abouti à la même constatation lors de son essai sur l'action inhibitrice de l'extrait aqueux des racines de zallouh (*harmonisferulis*) sur la corrosion de l'acier en milieu acide dans l'intervalle de température 25–70 °C [37].

Il a été suggéré que les molécules physisorbées se joignent à la partie cathodique et retardent l'essentiel de dissolution du métal en étouffant la réaction cathodique alors que celles chimisorbées protègent les zones anodique et réduisent la réactivité intrinsèque du métal dans les sites où elles sont attachées [38, 39].

En 1965, Radovici [36] propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^i) ou en leur absence (E_a). Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i > E_a$: adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatiques (physisorption). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$: ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et al. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [40, 41].
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i = E_a$: cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 25-50°C, à l'aide des mesures électrochimiques en traçant les courbes de polarisation. Ces dernières sont présentées en figures III.8 (a) et (b)

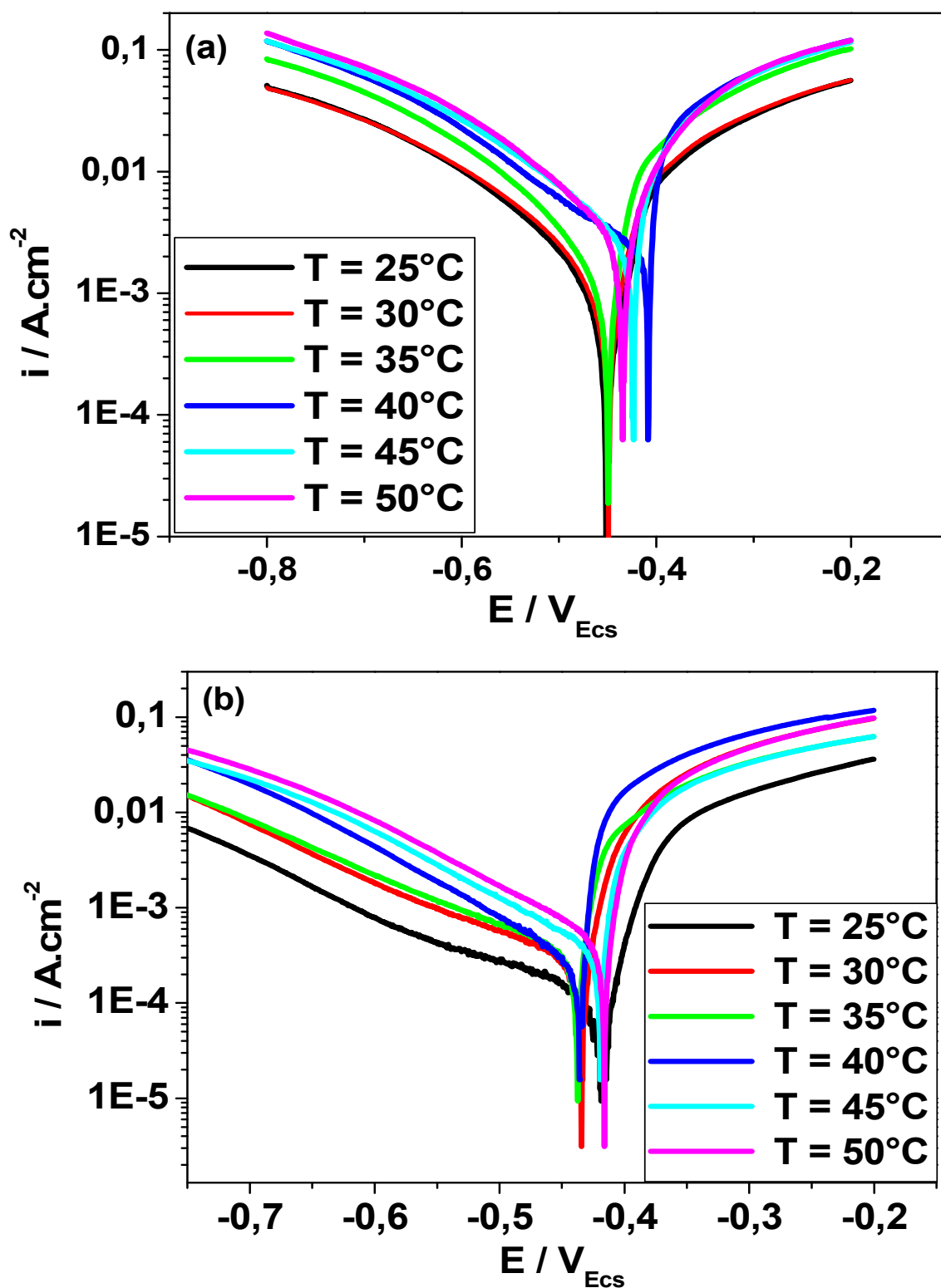


Figure.III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans H_2SO_4 0.5 M (a) absence de l'extrait MB et (b) contenant 2.66 g.l⁻¹ de l'extrait MV.vb=1 mV.s⁻¹.

D'après la Figure III.8 (a) et (b). la variation de la température ne change pas la forme globale des courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur. cela montre. selon la littérature que l'augmentation de la température n'affecte pas le mécanisme de corrosion de l'acier [31].

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

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif H_2SO_4 0.5M sans et avec $2.66g.L^{-1}$ 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)	EI (%)
25	Blanc	-452.5	0.79	-
	2.66	-418.9	0.085	89.24
30	Blanc	-450.6	0.84	-
	2.66	-435.9	0.24	71.42
35	Blanc	-451.1	0.94	-
	2.66	-421.2	0.31	67.02
40	Blanc	-442.5	1.09	-
	2.66	-414.8	0.47	56.88
45	Blanc	-436.1	2.43	-
	2.66	-416.6	0.57	76.54
50	Blanc	-438.1	3.18	-
	2.66	-459.1	0.69	78.30

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 MB, ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius (équation III.15), mais cette variation est peu marquée quand l'inhibiteur est présent dans la solution. Ainsi l'efficacité inhibitrice (EI) varie légèrement et reste pratiquement constante avec l'augmentation de la température, et par conséquent, on peut conclure que cet inhibiteur peut être jugé 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.15) :

$$i_{\text{corr}} = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (\text{III.15})$$

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

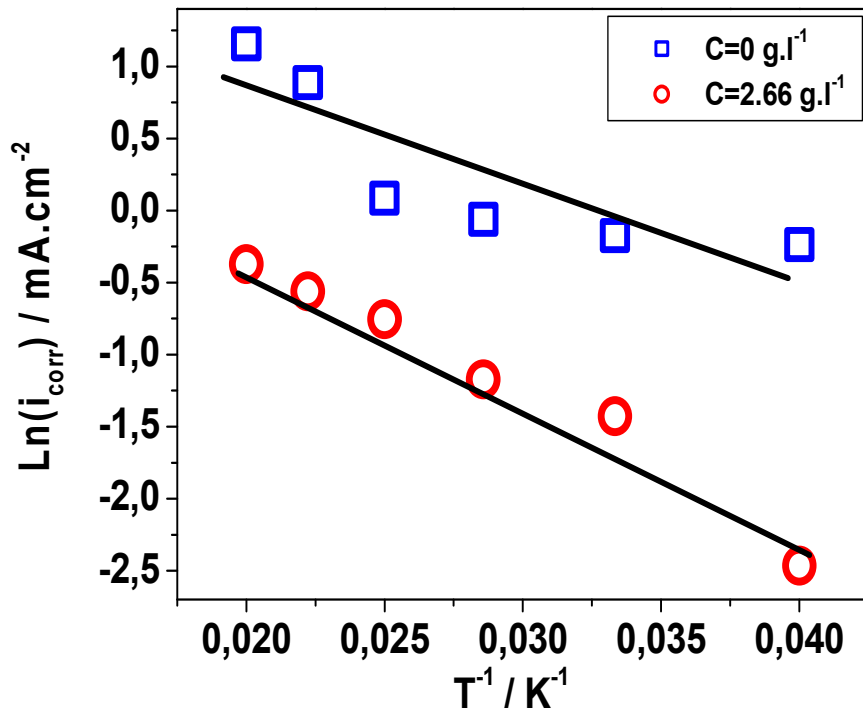


Figure III.9 : Variation de $\text{Ln } i_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ dans H_2SO_4 0.5 M en absence et en présence de 2.66 g.L^{-1} de l'extrait MB.

A partir des droites obtenues, nous pouvons calculer les énergies d'activation. La valeur de l'énergie d'activation E_a est estimée à $47.71 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour la solution exempte d'inhibiteur et à $62.67 \text{ KJ.mol}^{-1}$ pour celle contenant 2.66 g.L^{-1} en inhibiteur MB. L'augmentation de la valeur de E_a en présence de l'inhibiteur vert est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [38]. Nous constatons que l'adsorption du produit vert sur la surface de l'acier se fait par des liaisons de natures électrostatiques. Malgré la sensibilité de ce type de liaisons avec l'augmentation de la température, mais d'après les résultats obtenus, l'inhibiteur vert étudié garde un pouvoir protecteur satisfaisant même aux hautes températures [42,43].

III.6. Analyse de surface

III.6.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La méthode DRX a été utilisée à titre qualitatif pour confirmer les résultats obtenus précédemment (elle permet de déterminer la nature du film formé à la surface de l'électrode). En effet, la caractérisation DRX a été réalisée sur les électrodes d'acier X42 ayant immergé pendant 24h dans H_2SO_4 0.5 M en absence et en présence de 2.66 g.L⁻¹ de l'inhibiteur *MB* et à la température ambiante (25 ± 1 °C) (figure III.10).

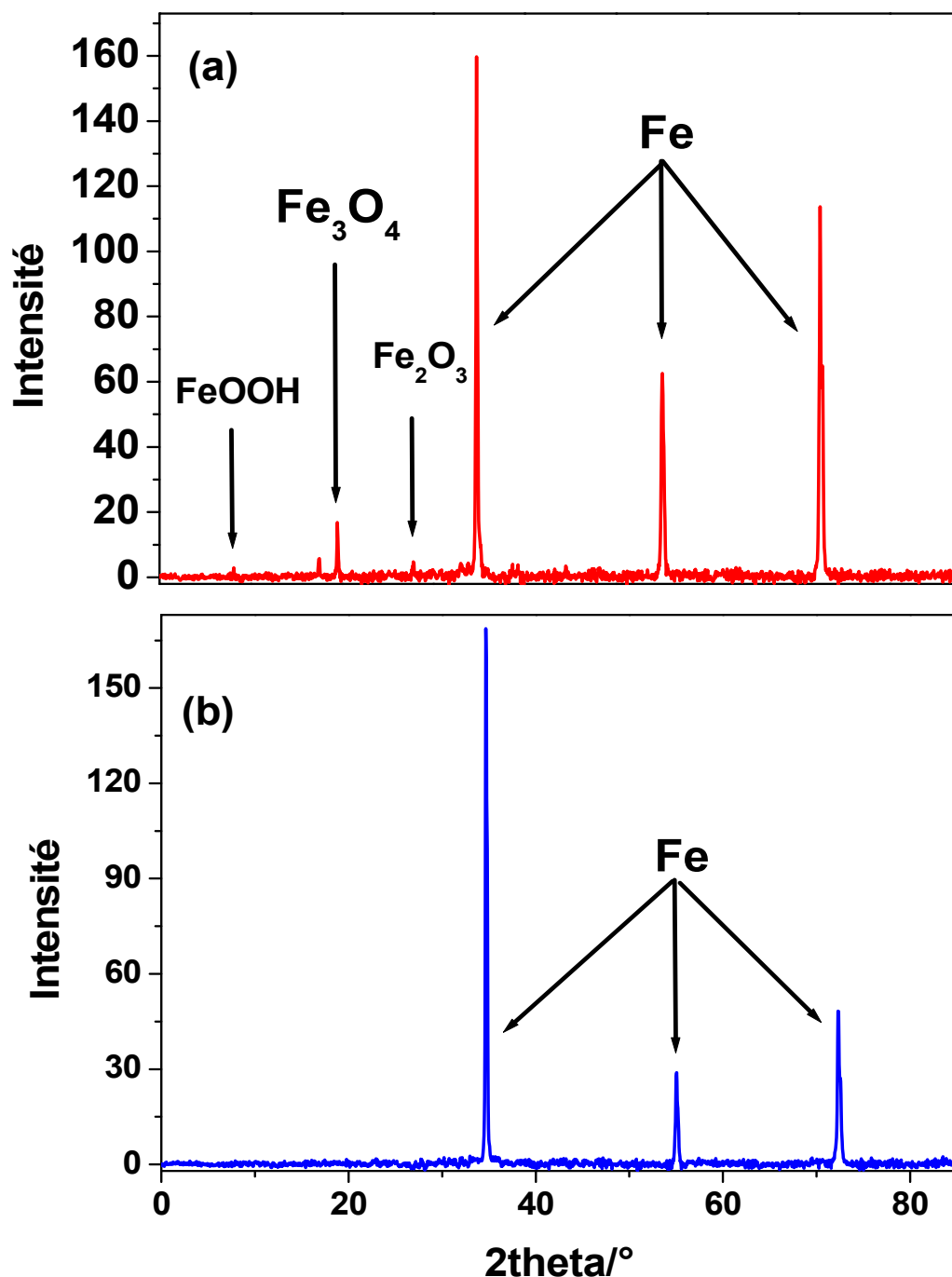


Figure III.10 : Spectres DRX de la surface d'acier X42. (a) après 24h d'immersion en milieu H_2SO_4 0.5 M seul et (b) 24h d'immersion en milieu H_2SO_4 0.5 M et 2.66 g.L⁻¹ en inhibiteur vert *MB*.

Le spectre de l'échantillon immergé dans la solution corrosive en absence de l'inhibiteur (figure III.10 (a)) présente trois pics caractéristiques du fer distingués à $2\theta = 44.71^\circ$, 65.04° et à 82.34° , ainsi qu'un quatrième pic qui apparaît à $2\theta = 29.49^\circ$ attribué à hydroxyde de fer (produit de corrosion), ce qui confirme que l'échantillon est attaqué par la solution H_2SO_4 . Par contre, dans le cas où la solution d'attaque contient l'inhibiteur *MB* (figure III.10 (b)), nous remarquons la disparition du pic attribué à l'oxyde de fer, ce spectre présente uniquement les pics caractéristiques du fer ($2\theta = 44.71^\circ$, 65.04° et à 82.34°). Ceci confirme la formation d'un film assurant la protection de la surface de l'acier X42 dans le milieu corrosif.

III.6.2. Angle de contact

D'après la littérature, le caractère hydrophobe de la couche formée par l'inhibiteur sur la surface de l'électrode est à la cause de la protection de l'acier contre la corrosion. La formation spontanée et rapide du film inhibiteur repousse l'électrolyte aqueux contenant les espèces agressives, l'empêchant ainsi de mouiller correctement la surface de l'acier [4, 5, 42].

Les valeurs moyennes de l'angle de contact sont calculées directement avec le logiciel ADVANCE® (figure III.11). 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 0.5M sans inhibiteur et avec une concentration optimal égal à 2.66 g.L^{-1} de l'inhibiteur *MB* à la température ambiante (25°C). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.11.

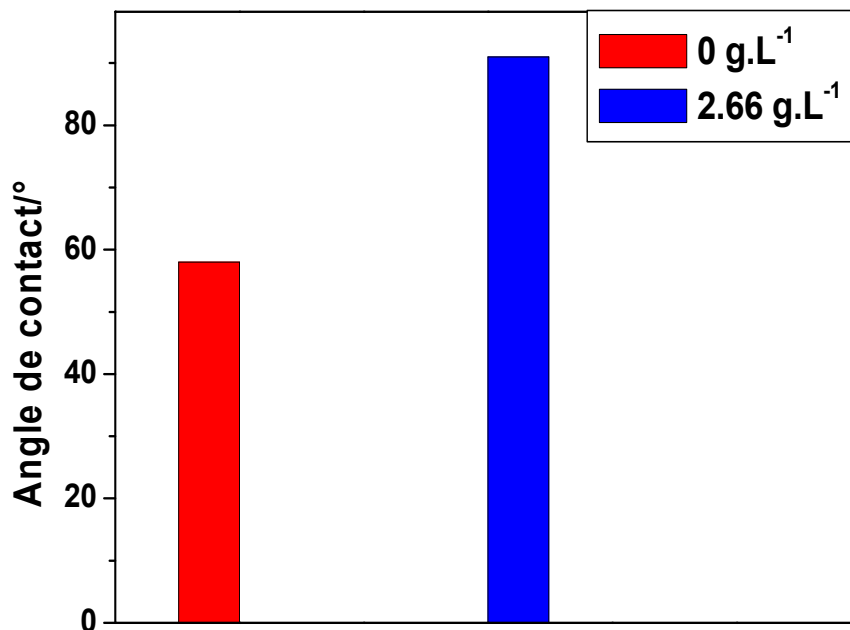


Figure III.11 : Mesures de l'angle de contact dans 0.5M H_2SO_4 , après 3h du temps d'immersion en absence et en présence une de concentrations 2.66 g.L^{-1} del'extrait MB.

On remarque, d'après les résultats obtenus que l'addition de l'inhibiteur *MB* dans la solution H_2SO_4 a fait augmenter l'angle de contact de 58 (sans inhibiteur) à 91 pour 2.66 g.L^{-1} en l'inhibiteur *MB*. Ce résultat indique que l'ajout de l'inhibiteur modifie la surface de l'acier et rend la surface de l'électrode hydrophobe. On peut supposer que le caractère hydrophobe du film organique formé, sur la surface de l'électrode, est à l'origine de la protection de l'acier contre la corrosion. La formation spontanée et rapide du film inhibiteur dès l'immersion de l'acier dans H_2SO_4 repousse l'électrolyte aqueux contenant les espèces agressives, l'empêchant ainsi de mouiller correctement la surface de l'acier [6, 43].

III.7. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été le fruit de l'étude de l'inhibition de corrosion de l'acier API 5L X42 dans l'acide sulfurique 0.5M par l'extrait de la plante *Marrube Blanc*, biodégradable et respectueux de l'environnement. Cette étude a été menée en exploitant plusieurs méthodes et a permis de donner naissance aux conclusions qui peuvent être résumés comme suit :

- Les résultats de la gravimétrie ont montré que l'ajout de l'extrait *MB* dans H_2SO_4 diminue la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale 90% à 2.66 g.L^{-1} .
- Les courbes chronopotentiométriques enregistrées ont mis en évidence l'évolution du potentiel vers des valeurs positives, pour venir ensuite se stabiliser sur un palier.
- Les courbes de polarisation ont dévoilé une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration. Par conséquent, l'action de cet inhibiteur est de type mixte.
- Les mesures par impédance électrochimique ont exhibé que l'addition de l'inhibiteur *MB* 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.
- Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a suggéré que l'adsorption de l'extrait *MB* obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption de cet

extrait sur la surface métallique.

- Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 25-50°C. L'augmentation de la température a conduit à une légère variation de l'efficacité tout en gardant de bonnes propriétés inhibitrices. Par conséquent, l'extrait *MB* peut être jugé efficace même à haute température.

- L'effet bénéfique de l'inhibiteurs *MBa* été mis en évidence par la technique de diffraction des rayons X (DRX) et cela par la formation d'un film assurant la protection de la surface de l'acier X42 dans le milieu corrosif conduisant la disparition du pic attribué à l'oxyde de fer.

- Le caractère hydrophobe de la couche inhibitrice a été mis en avant par l'étude de l'angle de contact, en effet, la formation spontanée et rapide du film inhibiteur dès l'immersion de l'acier dans H_2SO_4 repousse l'électrolyte aqueux contenant les espèces agressives, l'empêchant ainsi de mouiller correctement la surface de l'acier.

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*, 1080(2014)145.
- [2] A. Zaabar et al., « oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3% NaCl solution », *Surf. Rev. Lett.*, 2150084(2021)458.
- [3] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thesis, INSA de Lyon; UniversitateadinPitești. Facultatea de Litere, România(2011).
- [4] X.Wang, H. Yang, F. Wang, «An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCL solutions », *J.Corr SC*, 53 (2011)113.
- [5] H.N. Shubha, T.V. Venkatesha, K.V. Athsala, M.K. Pavitra, M.K. Punith Kumar, «Preparation of Self Assembled Sodium Oleate Monolayer on Mild Steel and Its Corrosion Inhibition Behavior in Saline water» , *J.AMI*, 5(2013)10738.
- [6] M.A. Migahed, «Effectiveness of some non-ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields». *J. Org Coat*, 549(2005)98.
- [7] J. M. ABD EL KADER, A. A. EL WARRAKY, A. M. ABD EL AZIZ. «Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution: Behaviour in distilled water, Corros», *J. Corr. Sc.*, 33(1998)139.
- [8] H. Marmi, «Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », Thèse de Doctorat Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie (2017).
- [9] N.K. Othman, S. Yahya, M.C. Ismail, J. «corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract » , *J.Ind . En. Chemi*, 70 (2019)299.
- [10] Z.Mohammadi., M.Rahsepar., «The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system», *J. of All and Comp* 770 (2019)696.
- [11] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, «Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄», *J. of Ind and Eng Chem*, (2015).
- [12] C. M. Fernandes et al., « *Irciniastrobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochi.Acta*, 312(2019)137.

- [13] 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, 211(2015)1026.
- [14] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, H. Mohammad Shiri, «Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory» J. Coll Inter Sc,490(2017)137.
- [15] G.Salinas-Solano, J. Porcayo-Calderon, L.M. Martinez de la Escalera, J. Canto, M. Casales- Diaz, O. Sotelo-Mazon, J. Henao L. Martinez- Gomez, «Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste»,IndustCrps& Prodcets,119(2018)111.
- [16] P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari, D. Sukul, «Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism», J .CorrSc, 88(2014)446.
- [17] C.B. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, «2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation», J. TI of ChemiclEng, 49(2015)229.
- [19] Khaled, K.F « The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions»,J.App. Sur. Sc, 252 (2003)4120.
- [20] X. Wang, H. Yang, F. Wang «The electromagnetic property of chemically reduced graphene oxide and its application as microwave absorbing material», Corr. Sc, 53(2011)113.
- [21] K. Khaled,«Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles», ElectrochimicaActa ,53 (2008)3484.
- [22] Fateh A., Aliofkhazraei M., Rezvanian A.R. «Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors», J.Chemistry, 15(2020)65.
- [23] D.M. Bastidas, . «A symmetrical solid oxidefuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes»,J.Sur .Intr. Alys, 38(2006)1146.
- [24] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M. Hosseini, «Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium », App. Sur. Sc,252(2006)2949.
- [25] M. Shabani-Nooshabadi, M.S. Ghandchi, «*Santolinachamaecyparissus* extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl», J.I and Eng

Chem,31(2015)231.

[26] F.N. Grosser, R.S. J.Goncalves« Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc surface in ethanol», J.Corr Sc,50(2008)2934.

[27] Y. Liu, C. Zou, X. Yan, R. Xiao, T. Wang, M. Li,«A Robust CRISPR/Cas9 System for Convenient, High-Efficiency Multiplex Genome Editing in Monocot and Dicot Plants», J.I&EngChesty Rech 54(2015)5664.

[28] A. Benchikh, , R. Aitout, L. Makhloufi, L. Benhaddad, and B. Saidani,«Soluble conducting poly(aniline-co-orthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3% NaCl solution», Desalination ,249(2009)466.

[29]A.S.Fouda, A.S. Ellithy, «Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution» , J. Corr. Sc 51, (2009), 868.

[30] A.S. Fouda, G.Y. Elewady, K. Shalabi, S. Habbouba,«Chalcone Derivatives as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl Solutions» J. of Materials and Environmental Scie ,5(2014), 767.

[31] Dob.K., « Étude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone en milieu Aqueux, Influencé des traitements thermiques », Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie, (2012).

[32] Hu S., Chen Z., Guo X., «Plasmonic Interface Modified with Graphene Oxide Sheets Overlayer for Sensitivity Enhancement Materials»,J. Basel, 11(2018)1225.

[33] E.M.Sherif, «A comparative study on the electrochemical corrosion behavior of iron and X-65 steel in 4.0 wt. % sodium chloride solution after different exposure intervals,Molecules»J.Eng.Chem,19(2014)9962.

[34] Feng Y., Siow K.S., Teo W.K., Tan K.L., Hsieh A.K.,«Corrosion Mechanisms and Products of Copper in Aqueous Solutions at Various pH Values», J. Corr53(1997)389.

[35] Gancarz T., K. Mech, Gu J., Berent K.,«Corrosion studies of Li, Na and Si doped Zn-Al alloy immersed in NaCl solutions» , J. Alloys and Compounds , 767(2018)1225.

[36] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, « reduction of proton on polypyrrole coatings onto aluminium modified by the electrochemical cementation process» J. Electro chem Electro cat, 2(2000)552.

[37] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani,«Electrocatalytic oxidation of methanol on PPy electrode modified by gold using the cementation process» ,J .Synth. Met, 123(2001)515.

[38] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, «Corrosion protection of iron by polypyrrole modified by copper using the cementation process, *Corr. Sc*,45(2003)2031.

[39] N. T. Pham, M. Aurousseau, F. Gros, P. Ozil, J. «Improvement of a cementation process by ultrasound: case of the cadmium–zinc couple at a RDE» ,*Appl. Electrochem*, 35(2005)249.

[40] Z. Wang, D. Chen, L. Chen, «Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity», *Minerals Eng*20,(2007)581.

[41] F. Mansfeld, M. W. Kending, S. Tsai, « Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements» ,*J. corr*, 37(1982)301.

[42] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprot, M. Keddou, B. Tribollet, « Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques» ,*J. Electrochemical Society*,130(1983)753, .

[43] R.M. Cornell, U. Schwertmann, «The Iron-Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses», Ed Weinheim,,(1996).

Conclusion générale

Conclusion générale

Depuis plusieurs années, les gouvernements encouragent la recherche et le développement afin d'éviter de lourdes incidences économiques résultantes de la corrosion dans divers domaines en particulier dans l'industrie d'une part et de l'autre part, ces derniers optent pour une démarche afin de répondre aux préoccupations environnementales concernant l'utilisation et l'élimination des produits chimiques, synthétiques et dangereux et les remplacer par des produits naturels, pas chers voir gratuits et respectueux de l'environnement.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leurs conférant ainsi des performances d'inhibition du milieu d'étude.

Plusieurs inhibiteurs synthétisés au laboratoire ont permis de réduire notablement la corrosion des métaux et alliages en milieu acide. Toutefois, leurs toxicités élevées et leurs impact sur l'environnement ont favorisé l'utilisation de plus en plus importante d'une nouvelle génération d'inhibiteurs extraits à partir de plantes, qui se distinguent d'une part par des efficacités inhibitrices des alliages métalliques en milieu acide très élevées pouvant atteindre les 90 %, et d'autre part par leur effet écologique.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X42 dans l'acide sulfurique à 0,5 M par l'extrait du *Marrube Blanc* biodégradable et respectueuse de l'environnement.

La démarche est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude a été complétée par l'analyse de surface par angle de contact et diffraction des rayons X (DRX) et cela en faisant varier plusieurs paramètres à savoir la concentration en inhibiteur, la température du milieu.

L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes, ont permis la mise en évidence de conclusions semblables à savoir une concentration optimale de 2,66 g.L⁻¹ ainsi qu'une stabilité de l'inhibiteur avec la température avec une efficacité élevée qui voisine 90% .

Conclusion générale

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail permet enfin d'avancer quelques suggestions pour le poursuivre en améliorant leur qualité et leur précision ; à cet effet, plusieurs perspectives globales sont envisageables :

- Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de l'inhibiteur *MB*.
- Il serait très utile d'étudier la synergie entre les molécules de la *MB* 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 Photo electron Spectroscopy).
 - La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDX.
 - La Microscopie à Force Atomique (AFM).
 - La Microscopie Optique (MO).
 - La spectroscopie de masse.
- Il serait donc intéressant de compléter cette étude par d'autres méthodes électrochimiques non-invasives telles que le bruit électrochimique.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extrait de la plante *Marrube Blanc (MB)*, non toxique, biodégradable, en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier X42 en milieu acide H_2SO_4 0,5M. Cette étude a été effectuée principalement par la méthode gravimétrique, les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique et la chronopotentiométrie), transitoires (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)) Ainsi que les méthodes de caractérisation de surface telles que la Diffraction des Rayons X (DRX) et l'angle de contact. Les résultats obtenus indiquent que l'extrait du *MB* présente une efficacité inhibitrice très satisfaisante. En effet, l'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente avec sa concentration pour atteindre 90% à $2,66 \text{ g.L}^{-1}$. Les interactions à l'interface acier/extrait *MB* est typique à la physisorption, par conséquent, le *Marrube Blanc* présente un caractère d'inhibition physique et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats obtenus montrent que l'extrait du *Marrube Blanc* inhibe efficacement la corrosion de l'acier X42 en formant un film qui constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration du milieu corrosif à la surface métallique.

Mots-clés : Corrosion, *Marrube Blanc*, extrait de plante, efficacité inhibitrice, milieu acide, isotherme d'adsorption, méthodes électrochimiques, techniques d'analyse de surface, acier X42.

Abstract:

This work focuses on the study of *Marrubium Vulgare (MV)*, a non-toxic, and biodegradable plant as corrosion inhibitor of X42 steel in H_2SO_4 acid medium 0.5 M and was carried out essentially by the gravimetric method, the stationary electrochemical methods (potentiodynamic polarization and chronopotentionmetry), the transient electrochemical methods (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) as well as the analysis techniques and characterization methods of surface such as X-Rayon Diffraction (XRD) and contact angle. The obtained results indicate that the *MB* extract has a very satisfactory inhibitory efficacy. Indeed, the inhibitory efficacy of this inhibitor increases with its concentration to reach 90% at 2.66 g.L^{-1} . The interactions steel/*MB* extract interface is typical to physisorption, therefore, *Marrubium Vulgare* has a physical inhibition character and follows the Langmuir adsorption isotherm. The results obtained show that the *Marrubium Vulgare* extract inhibits effectively the corrosion of X42 steel by forming a film which constitutes a good barrier against the infiltration of the corrosive medium on the metal surface.

Keywords: Corrosion, *Marrubium Vulgare*, plant extract, inhibitory efficiency, acid medium, adsorption isotherm, electrochemical methods, surface analysis techniques, X42 steel.