

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté par

HIBER Laldja

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique



**EFFET DES EXTRAITS DE PLANTES SUR LA
PROTECTION DE L'ACIER CONTRE LA CORROSION**

Déposé le 30/09/2021

Le jury est composé de :

Mme HAMMACHE F.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
M. BELKACEMI S.	MAA	UAMO, Bouira	Examineur
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrant
M. MAKHLOUFI L.	Pr	UAM, Bejaia	Co-Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de l'Université de Bejaia et du Laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira.

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui m'a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Je tiens à remercier vivement mes encadrants Mme ZAABAR Aïda, MCA à l'Université de Bouira et M. MAKHLOUFI Laïd, professeur à l'Université de Bejaia pour l'aide qu'ils ont fournie et les connaissances qu'ils ont su me transmettre. Je les remercie également pour leurs disponibilités et la qualité de leurs conseils.

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

Je tiens également à apporter mes remerciements à tous les membres de Laboratoire LECVE, pour avoir assuré une ambiance de travail particulièrement agréable. Merci à M. MAIZIA Radouane et Mme AMOURA Damia, MCB à l'Université de Bejaia, pour toutes les discussions que nous avons pu avoir et tous les conseils qu'ils ont pu me donner.

J'adresse par la même occasion mes remerciements à Mme OUKIL Dehbia, directrice du laboratoire LECVE, qui n'a épargné ni temps ni effort pour m'aider et pour répondre à mes questions.

Mes remerciements vont aussi aux techniciens du département de Génie des Procédés. Soyez assurés de mon profond respect.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je n'oserais oublier de remercier tout le corps professoral de l'Université de Bouira, pour le travail énorme qu'il effectue pour nous créer les conditions les plus favorables pour le déroulement de nos études.



Dédicaces



Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents source de vie, d'amour et d'affection. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leurs procure bonne santé et longue vie,

*Mon très cher mari **Kamel**, fidèle accompagnant dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse et le petit ange **Dany**,*

Mes chers frères et sœurs,

A toute ma famille, ma belle-famille et mes amies sources d'espoir et de motivation,

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

A vous cher lecteur.

Laldja

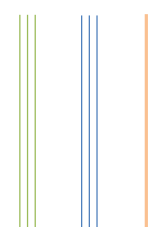
Table des Matières

Liste des figures et des tableaux	III
---	-----

Introduction Générale	I
-----------------------------	---

Chapitre I : Recherche Bibliographique

I.1 Généralités sur la corrosion des métaux	5
I.1.1 Introduction	5
I.1.2 Morphologies de la corrosion.....	5
I.1.2.1 Corrosion généralisée	5
I.1.2.2 Corrosion caverneuse	7
I.1.2.3 Corrosion galvanique.....	7
I.1.2.4 Corrosion par crevasse	8
I.1.2.5 Corrosion Sous Contraintes	9
I.1.2.6 Corrosion sélective	9
I.1.3 Facteurs de la corrosion.....	10
I.1.4 Types de corrosion	11
I.1.4.1 Corrosion chimique	11
I.1.4.2 Corrosion électrochimique	12
I.1.4.3 Corrosion biochimique	12
I.2 Protection et lutte contre la corrosion	12
I.2.1 Inhibiteurs de corrosion.....	13
I.2.1.1 Définition.....	13
I.2.1.2 Propriétés d'inhibiteurs	13
I.2.1.3 Classes d'inhibiteurs.....	14
a. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur	15
b. Selon leur effet sur les réactions électrochimiques	16
c. Selon le mécanisme d'action interfaciale	17
I.2.1.4 Domaine d'application	18
I.2.2 Inhibiteurs à base d'extraits de plantes	18
I.3 Techniques d'extraction.....	20
I.3.1 Qu'est-ce qu'un extrait végétal ?	21
I.3.2 Techniques traditionnelles d'extraction	21
I.3.2.1 Infusion.....	21
I.3.2.2 Décoction.....	21
I.3.2.3 Extraction par Soxhlet	21
I.3.2.4 Macération.....	22
I.3.3 Techniques d'extractions modernes	22
I.3.3.1 Le CO ₂ supercritique	22
I.3.3.2 Les liquides ioniques	23
I.3.3.3 Extraction par solvant assistée sous micro-ondes.....	25
I.3.3.4 Extraction par ultrasons et son principe de fonctionnement.....	26
I.4 Conclusion	27
Références Bibliographiques.....	28



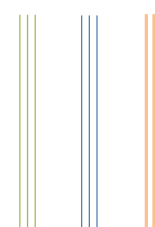
Chapitre II : Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

II.1 Méthodes électrochimiques stationnaire (courbes de polarisation).....	35
II.2 Méthode transitoire : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	37
II.3 Méthodes non électrochimiques – La gravimétrie.....	41
II.4 Conditions expérimentales	41
II.4.1 Composition des matériaux.....	41
II.4.2 Le milieu électrolytiques.....	41
II.4.3 Préparation des surfaces.....	42
II.4.4 Préparation de l'extrait de la plante	43
II.4.4.1 Description de la plante Ruta Graveolens	43
II.4.4.2 Description de la plante Citrullus Colocynthis L.	43
II.4.4.3 Description de la plante Cleome Arabica.....	44
II.5 Dispositifs expérimentaux	45
Références Bibliographiques.....	47

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Étude électrochimique	49
III.1.1 Courbes de polarisation de la plante Ruta Graveolens	49
III.1.1.1 Domaine cathodiques.....	50
III.1.1.2 Domaine anodique	51
III.1.1.3 Courbes de Tafel	52
III.1.2 Courbes de polarisation de la plante Cleome Arabica.....	54
III.1.3 Courbes de polarisation de la plante Citrullus Colocynthis L.	56
III.1.3.1 Domaine cathodiques.....	56
III.1.3.2 Domaine anodique	56
III.1.3.3 Exploitation des courbes de Tafel	57
III.1.4 Etude de l'effet du solvant seul « éthanol » sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5 M	60
III.1.5 Mesures chronopotentiométriques.....	61
III.1.6 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	62
III.2 Etude de la perte de masse (méthode gravimétrique)	63
III.3 Conclusion.....	65
Références Bibliographiques.....	67

Conclusion Générale	70
----------------------------------	-----------



Liste
Des Figures
&
Des Tableaux

Chapitre I : Recherche Bibliographique

Figure I.1 Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	5
Figure I.2 Corrosion généralisée	6
Figure I.3 Corrosion intergranulaire	6
Figure I.4 Corrosion par piqûres	7
Figure I.5 Corrosion caverneuse.	7
Figure I.6 Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	8
Figure I.7 Représentation schématique d'une pile de corrosion.....	8
Figure I.8 Corrosion sous contrainte	9
Figure I.9 Corrosion sélective	9
Figure I.10 Classement des inhibiteurs de corrosion	14
Figure I.11 Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique : molécules amphiphiles : parties hydrophile et hydrophobe	15
Figure I.12 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	17
Figure I.13 Montage d'extraction par Soxhlet	22
Figure I.14 Diverses applications des liquides ioniques	24
Figure I.15 Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique	25
Figure I.16 L'extraction par solvant assistée par micro-ondes	26
Figure I.17 Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la puissance.....	26
Figure I.18 Extraction assistée aux ultrasons à l'échelle du laboratoire	27

Chapitre II : Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

Figure II.1 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	36
Figure II.2 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_s; I_s)$	38
Figure II.3 (a) Impédance Z de transfert de charge et (b) le schéma électrique équivalent....	39
Figure II.4 Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant	40
Figure II.5 Schéma du montage électrochimique à trois électrodes	42
Figure II.6 La plante Ruta Gravelons	43
Figure II.7 La plante Citrullus Colocynthis <i>L.</i>	44
Figure II.8 Plante Cleom Arabica	44
Figure II.9 Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	45
Figure II.10 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique	46

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III.1 Courbes de polarisation tracées dans le domaine cathodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations massiques	50
---	----

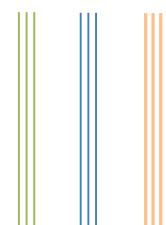
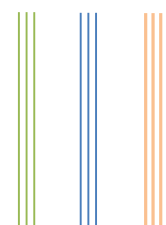


Figure III.2 Courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de inhibiteur.....	51
Figure III.3 Courbes de Tafel relative de l'acier dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur.....	52
Figure III.4 Courbes de Tafel de l'acier XC38 dans HCl 0,5M en présence de différentes concentrations en inhibiteur.	54
Figure III.5 Courbes de polarisation tracées dans le domaine cathodique, en absence et en présence de l'inhibiteur Citrullus Colocynthis L. à différentes concentrations.	56
Figure III.6 Courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.	57
Figure III.7 Courbes de Tafel relative de l'acier dans HCl 0,5 M à différentes concentrations massive en inhibiteur.....	58
Figure III.8 Courbes de Tafel dans HCl 0,5M seul et dans HCl 0,5M contenant différents volumes d'éthanol.	60
Figure III.9 Variation de E (mV _{ECS}) en fonction du temps d'immersion (min) à E_{corr}	61
Figure III.10 Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 0,5M contenant différentes concentrations en inhibiteur Ruta Graveolens.	62
Figure III.11 Variation de la perte de poids (w) en fonction de temps (jours).....	64
Figure III.12 Variation de l'efficacité inhibitrice, déduite après 7 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5 M en fonction de la concentration en inhibiteur Ruta Graveolens.....	65



Chapitre I : Recherche Bibliographique

Tableau I.3 Différents facteurs de corrosion.....	10
--	----

Chapitre II : Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

Tableau II.1 Composition de l'acier utilisé (% massique)	41
---	----

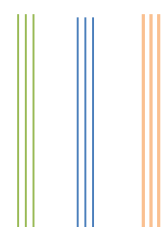
Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1 Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel	53
--	----

Tableau III.2 Paramètres déduits à partir des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans 0,5 M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.....	55
--	----

Tableau III.3 Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel	59
--	----

Tableau III.4 Valeurs de η (%) obtenues pour les trois extraits	60
---	----



Introduction Générale

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action inhibitrice ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charge électronique) [1].

Tous les aciers ordinaires tendent à se dégrader superficiellement lorsqu'ils sont soumis à des milieux corrosifs et spécialement des milieux acides qui sont largement utilisés. Ces derniers jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, le détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques.

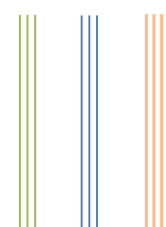
L'acide chlorhydrique, est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel, qui cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques [2].

Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu acide, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation de solutions anti-rouille ou les inhibiteurs de corrosion qui constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique [3-4]. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules organiques ; ces inhibiteurs agissent tout d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion pour en diminuer la vitesse. Lors de l'incorporation de l'inhibiteur dans la double couche électrique existant à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution de charge donc le potentiel [5-6].

Les inhibiteurs organiques sont souvent issus de produits dérivés de l'industrie pétrolière [7] ; ils contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse constituée essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que : $-NH_2$ (amines), $-OH$ (hydroxyde), etc. [8].

L'eau naturelle contient du chlorure de sodium et du sulfate de sodium qui, malheureusement, provoquent la corrosion [9]. L'inconvénient principal est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques, ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne.

Les nouvelles directives mondiales, concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxiques comme



inhibiteurs de corrosion [10-15]. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits bruts ou sous forme d'huiles essentielles, solubles dans les milieux corrosifs. La plupart du temps, ces inhibiteurs de corrosion naturels ont été étudiés en milieux aqueux à différents pH surtout acide et/ou avec des chlorures. Ces composés naturels sont faciles à utiliser, peu chers et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

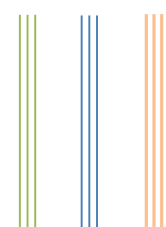
L'objectif de ce travail est de tester une nouvelle formulation inhibitrice qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec la réglementation concernant l'environnement. Les inhibiteurs testés sont des extraits bruts des plantes «Ruta Gravelons», «Cléome Cratrice» et «Paganum». Ces plantes présentent de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elles entrent dans la composition d'un grand nombre de médicaments et font toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette des plantes et leur mise en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), les extraits sont obtenus par la méthode d'extraction par ultrasons.

Ces différents extraits sont ensuite utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier XC38 dans l'acide chlorhydrique HCl à 0,5 M.

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

- Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique relative à la corrosion, les méthodes de protection usuelles et l'utilisation d'inhibiteurs en général et l'application des inhibiteurs verts en particulier.
- Le chapitre II présente la mise en place de montage d'extraction, la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, chronopotentiométrie, voltampérométrie et impédance électrochimique) et la préparation des extraits de plantes.
- Le chapitre III englobe les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier obtenus par les trois extraits dans le milieu agressif HCl à 0,5 M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (concentration en inhibiteur, temps d'immersion, etc.).
- Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.
- Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

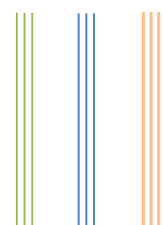


Références Bibliographiques

- [1] L. Hamadi, « Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs », Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2020).
- [2] L. Bouali, « Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaire fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France (2018).
- [3] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (2012).
- [4] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux » (TM volume 12), Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [5] « Le livre multimédia de la corrosion », INSA- Laboratoire MATEIS-CorrIS, Lyon, France (2018).
- [6] Accoast, « La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer », le spécialiste de la préservation des ouvrages maritimes et fluviaux, (2018).
- [7] 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).
- [8] S. Djouadi, F. Mebarki, « Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0,5 M HCl par l'acide diphosphonate », Mémoire de Master. Université de Bejaia, Algérie (2018).
- [9] F. Kaoudj, H. Zioui, « Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄ », Mémoire de Master, Université de Bouira, Algérie (2020).
- [10] A. Zaabar, R. Aitout, D. Amoura, R. Maizia, D. Ait Abdesselam, L. Makhloufi, B. Saidani « Oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3 % NaCl solution », Surface Review and Letters (2021) 2150084.
- [11] C. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, M. A. Quraish, « An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media », Journal of Molecular Liquids 266 (2018) 577-590.
- [12] K. Pandian, S. Vivekananthan, D. J. Thiruvadigal, S. Sagadevan, « Natural Green Inhibitors-Versatile also for Corrosion Inhibition of Steel Structures», Innovations in Corrosion and Materials Science 7 (2017) 144-153.



- [13] 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 », *Journal of Colloid and Interface Science* 490 (2017) 444-451.
- [14] G. Cui, J. Guo, Y. Zhang, Q. Zhao, S. Fu, T. Han, S. Zhang, Y. Wu, « Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon-dioxide-saturated chloride solution », *Carbohydrate Polymers* 203 (2019) 386-395.
- [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 », *Industrial Crops & Products* 119 (2018) 111-124.



Chapitre I

Recherche Bibliographique

I.1 Généralités sur la corrosion des métaux

I.1.1 Introduction

La corrosion est définie comme la dégradation du matériau causée par un environnement agressif [1]. Les différentes formes de corrosion sont les résultats d'une attaque d'un matériau par un milieu agressif. Ce phénomène cause de grandes pertes économiques en provoquant la destruction des matériaux métalliques [2]. L'intérêt économique et la complexité du phénomène de corrosion exigent l'acquisition de profondes connaissances théoriques et pratiques sur la corrosion des métaux.

La plupart des métaux se trouvent dans la nature sous forme de composés, tels que les oxydes, les sulfures, les silicates ou carbonates. Très peu de métaux se présentent sous forme native. La raison la plus évidente est la stabilité thermodynamique des composés par opposition aux métaux [3].



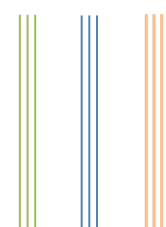
Figure I.1 Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

I.1.2 Morphologies de la corrosion

L'acier est largement utilisé dans diverses applications industrielles ; en raison de ses propriétés exceptionnelles. Cependant, il est très fragile aux dommages causés par la corrosion dans de nombreux processus, notamment le décapage et le détartrage à l'acide, et l'acidification des puits de pétrole. En raison de l'agressivité de ces acides, plusieurs moyens sont utilisés pour réduire les dommages dus à la corrosion. La corrosion peut se développer de cinq façons principales.

I.1.2.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée représente la plus grande perte de métal sur une base de tonnage. Ce mode de corrosion ne présente pas de grande menace d'un point de vue technique puisque la



durée de vie de l'équipement peut être estimée à partir des vitesses de corrosion obtenues à partir de l'immersion de l'échantillon dans le milieu considéré [4]. On cite :

❖ **Corrosion uniforme** : Elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. [5].

❖ L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20 °C et 30 °C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme.

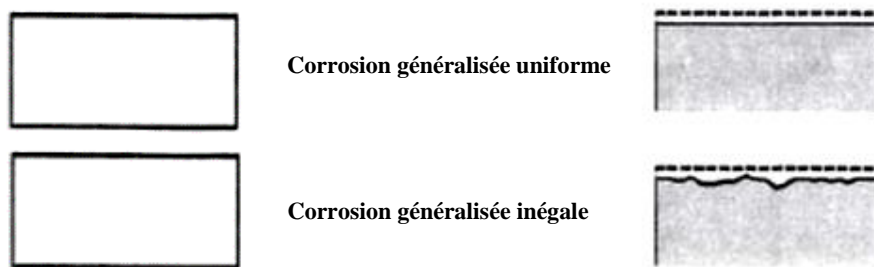


Figure 1.2 Corrosion généralisée [5].

❖ **Corrosion intergranulaire** : Elle se manifeste aux joints de grains. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [6].

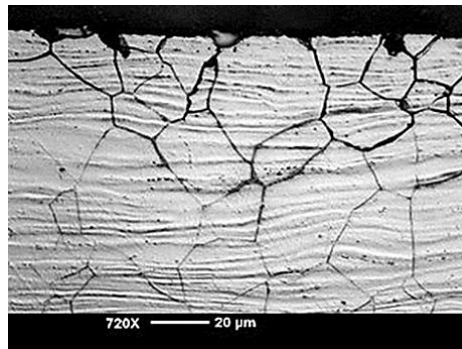
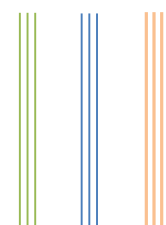


Figure 1.3 Corrosion intergranulaire.

❖ **Corrosion par piqûres** : Elle se localise en certains points de la surface métallique. Les piqûres peuvent entraîner une défaillance de l'équipement due à la perforation, accompagnée d'un faible pourcentage de perte de poids de l'ensemble de la structure. La corrosion par piqûres est difficile à mesurer en laboratoire en raison de nombre variable de piqûres et la profondeur dans des conditions identiques.



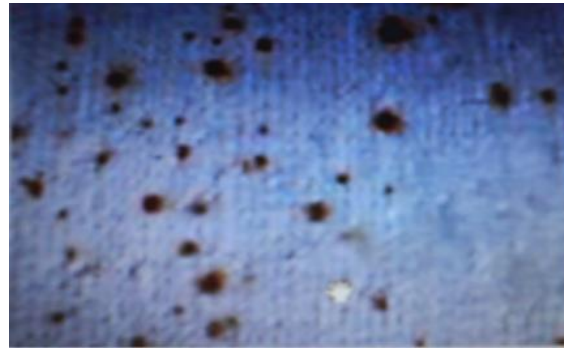


Figure I.4 Corrosion par piqûres.

I.1.2.2 Corrosion caverneuse

La corrosion localisée peut se produire à l'intérieur de zones confinées créées par la conception de la pièce ou par les conditions d'utilisation, le mécanisme est relativement complexe [7]. L'étape d'initiation est la formation d'une pile d'aération différentielle entre la zone confinée et la zone externe polarisée cathodiquement, L'émission de cations métalliques résultant de la corrosion déclenche un processus conduisant à une stabilisation de la pile dans la zone confinée [8] :

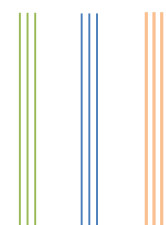
- Consommation d'oxygène.
- Précipitation d'hydroxydes.
- Migration d'anions et particulièrement d'anions mobiles du type chlorure.
- Acidification.



Figure I.5 Corrosion caverneuse.

I.1.2.3 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit quand une différence de potentiel existe entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. La différence de potentiel entraîne le flux d'électrons



entre les métaux [9]. Le métal le moins résistant à la corrosion devient l'anode, et le métal le plus résistant à la corrosion est la cathode.

La corrosion galvanique est généralement plus importante à la jonction de deux métaux dissemblables et la gravité de l'attaque diminue avec l'augmentation de la distance de la jonction.

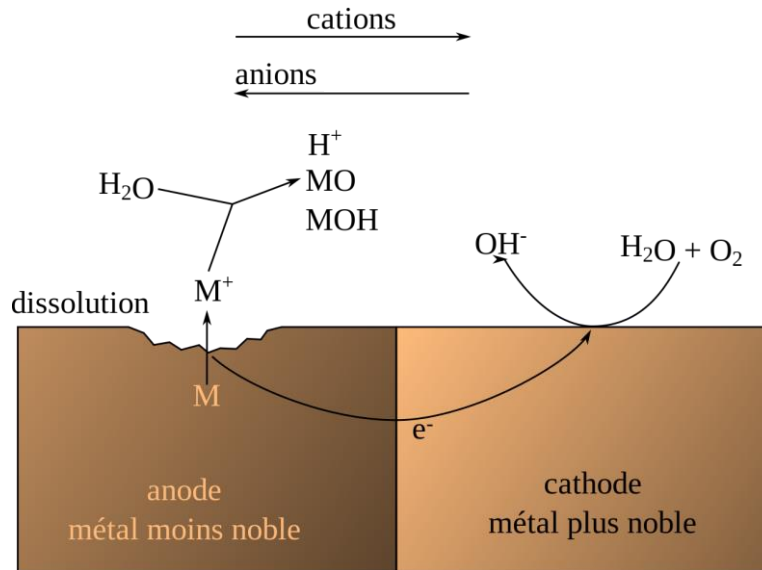


Figure I.6 Représentation schématique d'une pile de corrosion [9].

I.1.2.4 Corrosion par crevasse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [9].

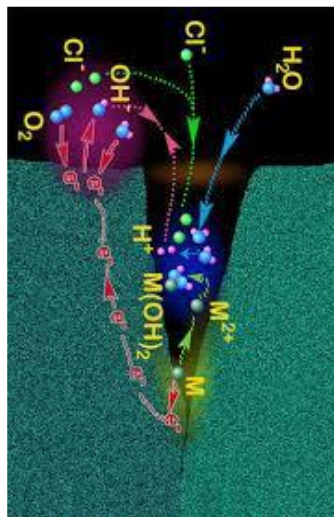
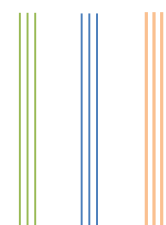


Figure I.7 Représentation schématique d'une pile de corrosion [9].



I.1.2.5 Corrosion Sous Contraintes

Le processus de Corrosion Sous Contrainte (CSC), qui se manifeste par la propagation de fissures dans un grand nombre de métaux et alliages passives, est lié à l'application de contraintes mécaniques statiques à un matériau placé dans un environnement susceptible de provoquer des réactions de corrosion localisée sur sa surface initialement recouverte d'un film passif [10]. Pendant la Corrosion Sous Contrainte, le métal peut être pratiquement non attaqué sur la majeure partie de la surface, mais de fines fissures progressent à travers le métal.

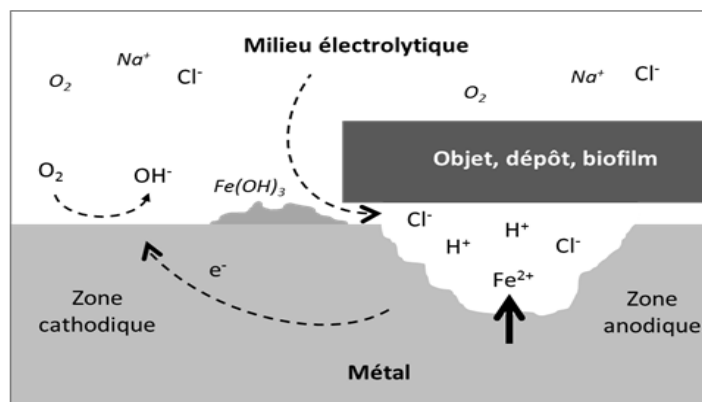


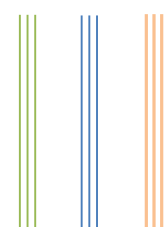
Figure I.8 Corrosion sous contrainte [10].

I.1.2.6 Corrosion sélective

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase. Les exemples les plus connus sont l'attaque par dézincification du laiton (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence des zones poreuses de cuivre [11].



Figure I.9 Corrosion sélective [12].



I.1.3 Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux comme le montre le tableau suivant.

Tableau I.1 Différents facteurs de corrosion [13].

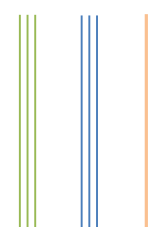
Facteurs définissant Le mode d'attaque (milieu Corrosif)	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif. • Teneur en oxygène • pH du milieu • Addition d'inhibiteurs • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédé d'élaboration • Impuretés • Traitements thermiques • Traitements mécaniques • Addition protectrice 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Sollicitations Mécaniques • Emploi d'inhibiteurs • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tension mécanique • Température • Modification des revêtements protecteurs

Le rôle de certains facteurs cités dans le tableau, qui ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, est détaillé dans ce qui suit :

❖ La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation et eau de production). En conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [11,12] ;

▪ **Effet de la température** : Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [13].

▪ **Effet de l'acidité** : La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [14].



❖ Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [15,16].

❖ Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [17].

I.1.4 Types de corrosion

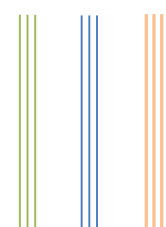
La corrosion est un phénomène électrochimique qui se produit par la formation des piles à la surface du métal, dans lesquelles une des électrodes appelée « anode », se consomme au bénéfice de l'autre « cathode », qui reste intacte. L'électrolyte est constitué principalement d'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface du métal en formant des zones anodiques et cathodiques, dans lesquelles se produisent deux réactions électrochimiques élémentaires (oxydation et réduction).

Les phénomènes de la corrosion peuvent se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion :

I.1.4 1 Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase fluide (liquide ou gazeuse) [18].

Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée. Donc la corrosion purement chimique exclue le passage d'un courant électrique [19]. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement [20].



I.1.4.2 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué. C'est l'attaque des métaux dans les électrolytes en raison de l'existence d'une hétérogénéité dans le système (métal-réactif), il s'agit de l'ensemble des réactions d'oxydoréductions, qui l'entraîne à la formation de micropiles anode-cathode, le courant débite une différence de potentiel existant entre l'anode et la cathode et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. La quantité de courant qui traverse cette pile est proportionnelle à la quantité de métal qui se corrode [21].

I.1.4.3 Corrosion biochimique

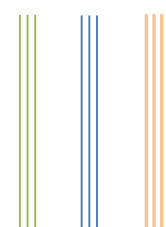
C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [22].

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [23].

I.2 Protection et lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un équipement notamment pour des industries. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé, nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion :

- ❖ L'isolation électrique du métal par un élément organique ou minéral (revêtement, peinture, etc.) ;
- ❖ Emploi d'alliage passivable (tels que les aciers inoxydables) ;
- ❖ L'action isolante par un métal plus noble (recouvrement du métal par un métal plus noble) ;
- ❖ Protection cathodique par anode sacrificielle ou la protection par courant imposé ou potentiel imposé ;



- ❖ Protection anodique qui s'applique aux métaux passivables, permet de déplacer le potentiel actif du métal (E_{corr}) dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant ;
- ❖ L'action physico-chimique de substances dites inhibitrices, qui sont absorbées à la surface et la protègent du milieu [24,25].

I.2.1 Inhibiteurs de corrosion

I.2.1.1 Définition

Parmi les différentes méthodes pour éviter ou empêcher la destruction ou la dégradation de la surface métallique, l'inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes les plus économiques de réduire le taux de corrosion, protéger les structures métalliques et préserver les installations industrielles. Cette méthode suit le stand-up en raison de son faible coût et de sa méthode de pratique [26,27].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [28].

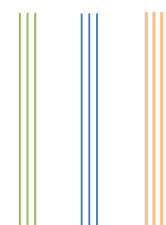
Les inhibiteurs de corrosion agissent comme une barrière entre le métal et le milieu (formation d'oxydes, formation d'un film, modification de la cinétique des réactions, etc.). La protection obtenue par un inhibiteur peut être permanente ou temporaire [29].

Les besoins industriels ont conduit à mettre en œuvre des traitements à base d'inhibiteurs de corrosion dans des domaines variés tels que l'aéronautique, les chaudières, les pétroliers, etc. [30].

I.2.1.2 Propriétés d'inhibiteurs

Outre son mécanisme d'action, un inhibiteur doit avoir certaines propriétés fondamentales :

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- ❖ Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;



- ❖ Être stable aux températures d'utilisation ;
- ❖ Être efficace à faible concentration ;
- ❖ Être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- ❖ Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement ;
- ❖ Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser [31].

I.2.1.3 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux), soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [32].

Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement ; la corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous, les risques d'une attaque diminuent considérablement [33,34].

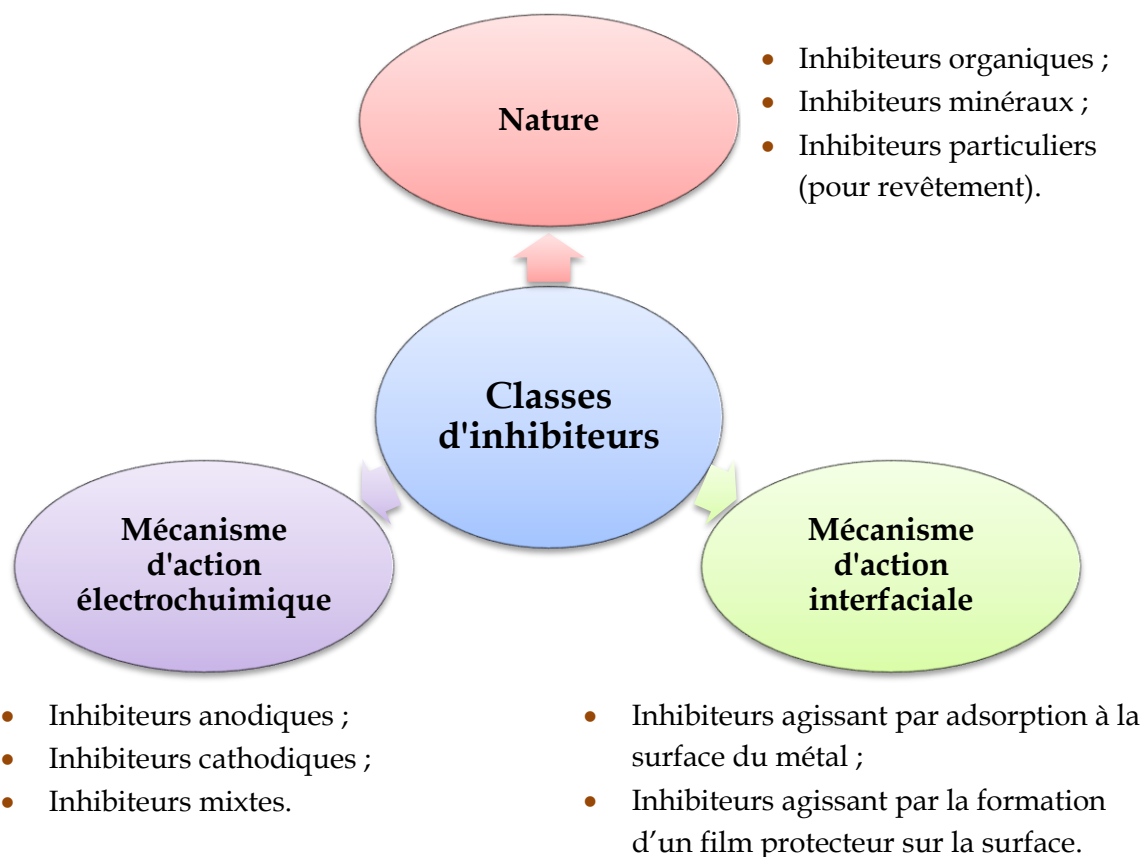
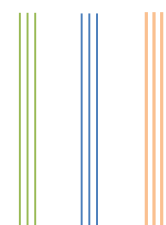


Figure I.10 Classement des inhibiteurs de corrosion [29].



a. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

- **Inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques ont connu un développement de plus en plus élevé avec le temps en termes d'inhibiteur de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée à celles de l'inhibiteur inorganique pour des raisons d'écotoxicités essentiellement [35]. Ils agissent par un processus d'adsorption de surface, désigné comme un film protecteur. Les inhibiteurs organiques offrent un large domaine d'application et sont aujourd'hui préférentiellement utilisés pour des raisons écologiques [36].

Lors de l'incorporation de l'inhibiteur dans la double couche électrique existant à la surface du métal, la molécule polarisée ou l'ion inhibiteur va modifier la distribution de charge donc le potentiel [37,38].

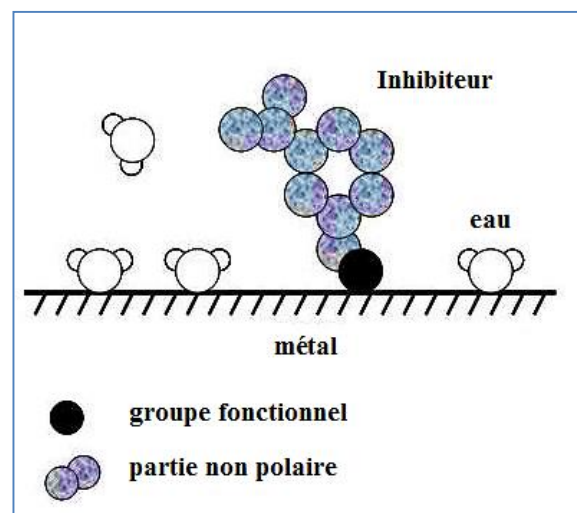
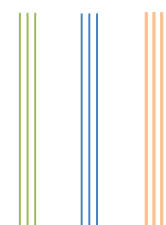


Figure I.11 Schéma d'adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique : molécules amphiphiles : parties hydrophile et hydrophobe [38].

- **Inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre et alcalin mais rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) [39]. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [40].

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{X-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de



molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [41].

b. Selon leur effet sur les réactions électrochimiques

- **Inhibiteurs anodiques**

Généralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction anodique d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion (figure I.12).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film.

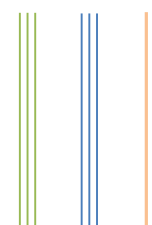
Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Partie exposée peut se corroder et former une piqûre profonde [42].

- **Inhibiteurs cathodiques**

Ces inhibiteurs ralentissent la vitesse de la réaction cathodique de l'oxydant (oxygène, ou H^+ de l'eau). Ils causent la diminution du potentiel de corrosion (figure I.12) [43]. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [44].

- **Inhibiteurs de revêtements (mixtes)**

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [45,46].



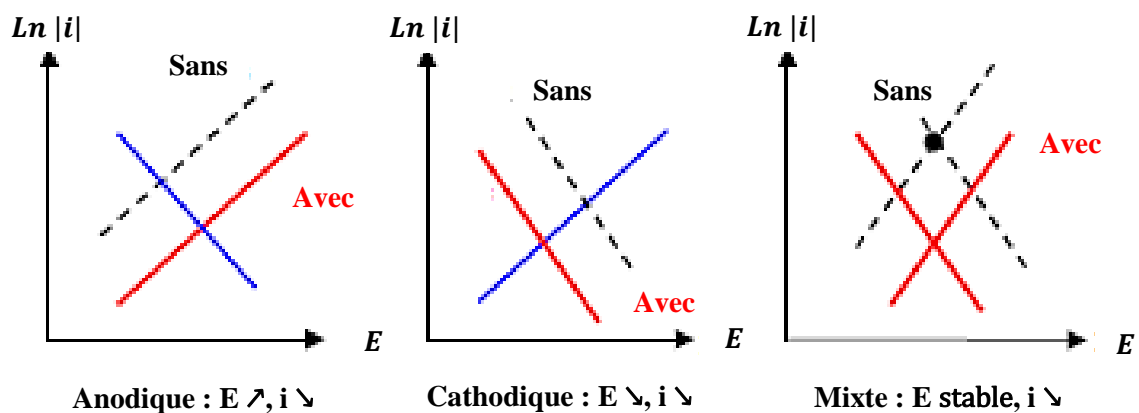


Figure I.12 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [45].

c. Selon le mécanisme d'action interfaciale

- **Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

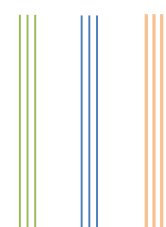
Ce sont en général des inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique, tels que N , O , P ou S : amines, phosphonates, benzoates, carboxylates, phosphates, dérivés constitués par une chaîne hydrocarbonée et dérivés benzéniques [47].

Cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées [48]. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [49].

- **Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur.

Ces inhibiteurs ne se contentent pas ainsi d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [50].



L'effet inhibiteur de ces composés organiques dépend de leur capacité à s'adsorber sur la surface des métaux, ainsi que de l'orientation de la molécule à la surface [51]. Ces inhibiteurs agissent généralement par des réactions dites de conversion [52].

I.2.1.4 Domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application [53] :

- ❖ En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits de refroidissement et dans le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

- ❖ En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des peintures qui sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins ;

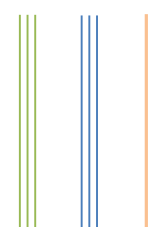
- ❖ Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante [54].

I.2.2 Inhibiteurs à base d'extraits de plantes

La majorité des inhibiteurs synthétiques présentent un bon effet protecteur mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques et nocifs pour les êtres humains et l'environnement. De ce fait, les bio-inhibiteurs (inhibiteurs biologiques) sont des substances qui sont présentes dans les tissus biologiques et sont sondées et évalués comme inhibiteurs de corrosion [54].

Les extraits de plante sont obtenus par des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les



alcools, les aldéhydes, les cétones, etc. La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc. [55].

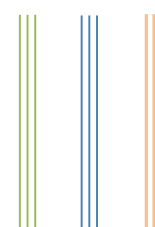
En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélidoine (*chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes, etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à sa protection contre la corrosion [56].

La corrosion de l'aluminium type AA 1060 a fait l'objet de recherches au sein de plusieurs équipes scientifiques, afin de comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion de ce métal dans le milieu acide chlorhydrique. Ainsi, Ating et coll. ont vu dans l'extrait éthanolique des feuilles de l'Ananas Sativum une solution pour inhiber la corrosion. La variation des concentrations de l'inhibiteur de 0,1 g/l à 0,5 g/l et la température de 303 K à 333 K, leur a permis de remarquer qu'à 0,5 g/l, l'efficacité a atteint 96,09 % dans un milieu HCl (0,1 M) et température de 333 K [7]. Obot et coll. ont choisi l'extrait des feuilles de *Chlomolaena odorata L.* comme inhibiteur en milieu HCl (2 M), les résultats obtenus montrent une efficacité de 92,16 % à 30 °C, efficacité qui diminue jusqu'à 77,43 % à 60 °C [57].

Le pouvoir d'inhibition de la corrosion par des feuilles du *Jasminum nudiflorum Lindl.* a été prouvé par Deng et coll. en milieu HCl (1 M), l'efficacité obtenue était de 93,6 % pour 1 g/l d'inhibiteur à 20 °C [58]. D'autres inhibiteurs ont prouvé leurs efficacités, notamment ceux utilisés par Abiola et coll. qui ont travaillé avec l'extrait de *Delonix Regia* [59], El-Etre avec l'extrait de l'*Opuntia* [60] et Matsatar et coll. avec l'extrait de *Nipah* [61], en milieu HCl (2 M).

L'étude comparative menée par Dahmani et coll. sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl (1 M) a montré que l'extrait de poivre noir et le composé Piperin isolé de la même plante, présentent une efficacité d'inhibition élevée de 85 % [50].

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium (AA1060) par l'extrait des racines de Ginseng en milieu HCl (1 M) a montré qu'une efficacité inhibitrice de 93,1 % est obtenue avec 50 % v/v de l'extrait à 30 °C, l'ajout de 5,0 mM de KI dans ce milieu en



présence de l'inhibiteur a enregistré une augmentation de l'efficacité (96 %) à 30 °C. Ces chercheurs ont expliqué ce résultat par le fait qu'il y a une synergie entre l'ion halogénure I^- et les cations organiques de l'extrait, ce qui a permis à I^- de former un pont entre la surface du métal et ces cations organiques, traduisant donc un accroissement au niveau du taux de recouvrement de la surface métallique [62]. Dans les mêmes conditions et sur le même type de métal, un autre travail a été réalisé par cette équipe de recherche sur l'effet inhibiteur de l'extrait d'*Ipomoea involucrata*, en présence et en absence de KI et de KSCN, les résultats ont confirmé la synergie entre les I^- et les composés organiques de l'extrait, et aussi l'effet négative de SCN^- vis-à-vis de l'efficacité inhibitrice qui diminue notamment à 40-60 °C [63]. L'effet de l'extrait d'*Aningeria robusta* [64] et de la gomme *Raphia hookeri* [65] était étudié en présence et en absence des halogénures pour inhiber la corrosion de l'aluminium en milieu HCl (2 M) et en milieu HCl (0,1 M) avec la gomme de *Pachylobus edulis* [66]. L'effet inhibiteur de l'extrait de *Nypa Fruticans* Wurmb en présence de KI a montré de bons résultats vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieux HCl (0,1 et 0,5 M) [67].

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide chlorhydrique. Toutefois, c'est l'acier et ces alliages qui ont retenu le plus l'attention des chercheurs à cause de leur large utilisation dans l'industrie [68].

I.3 Techniques d'extraction

Au fil des siècles, les plantes ont développé différentes stratégies afin de s'adapter aux conditions de leur milieu de vie, et ainsi garantir la survie de leur espèce. Face aux diverses menaces, elles se sont dotées « d'armes » soit mécaniques (aiguilles d'orties, cactus, etc.) soit biochimiques que l'on nomme « principes actifs » qui sont des molécules fabriquées par la plante elle-même [69].

Ces principes actifs sont des agents thérapeutiques, agissent comme stimulateurs des diverses fonctions organiques humaines. Ils peuvent se trouver dans la racine, les fleurs, les feuilles, l'écorce, les fruits, etc.



I.3.1 Qu'est-ce qu'un extrait végétal ?

Un extrait végétal est impérativement obtenu par extraction solide/liquide éventuellement suivie d'étapes de purification. L'extraction solide-liquide se définit comme une opération de séparation de constituants contenus dans un corps solide par solubilisation des dits constituants dans un solvant.

I.3.2 Techniques traditionnelles d'extraction

Avec les techniques traditionnelles, les plantes peuvent être préparées en infusion, décoction par soxhlet ou macération.

I.3.2.1 Infusion

Elle consiste à verser de l'eau chaude sur les fleurs, les feuilles ou les herbes (tiges) des plantes choisies. Ensuite il faut laisser reposer quelques minutes. On la boit après.

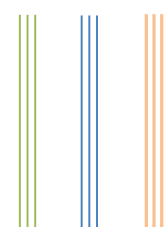
I.3.2.2 Décoction

Elle consiste à faire bouillir pendant quinze minutes les tiges ou les racines de la plante, dans de l'eau afin de les ramollir et d'extraire les principes actifs

La différence entre la décoction et l'infusion est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce, etc.). Pendant la décoction, l'ébullition est maintenue et la température est donc maximale alors que l'infusion est réalisée à partir d'une eau, éventuellement très chaude, dans laquelle on plonge la plante. On ne maintient pas le chauffage pendant l'infusion. On extrait moins de substances lors d'une infusion, et on risque moins de décomposer les substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels.

I.3.2.3 Extraction par Soxhlet

C'est une méthode classique pour l'extraction solide-liquide. L'échantillon entre rapidement en contact avec une portion de solvant pur, ce qui aide à déplacer l'équilibre de transfert vers le solvant. De plus, elle ne nécessite pas de filtration après extraction et peut être utilisée quel que soit la matrice végétale. Ses inconvénients les plus significatifs sont la durée importante d'extraction et la grande quantité de solvant consommée, ce qui limite sa rentabilité économique



et la rend peu écologique. Il n'y a pas de possibilité de travailler à froid, ce qui peut être gênant avec des substances sensibles à la chaleur. Cette technique est limitée d'un point de vue de la sélectivité du solvant et n'est pas facilement automatisable [70,71].



Figure I.13 Montage d'extraction par Soxhlet. [71].

I.3.2.4 Macération

On laisse tremper des fleurs, écorces ou racines de plantes dans de l'huile, de l'alcool ou de l'eau à température ambiante pendant plusieurs heures, voir des jours. Le macérât peut ensuite être utilisé sous forme de cataplasme par exemple.

I.3.3 Techniques d'extraction modernes

On dispose de plusieurs techniques modernes permettant d'extraire les principes actifs des plantes médicinales. Parmi elles on compte : le CO₂ supercritique, les liquides ioniques, l'extraction par solvant assistée sous micro-ondes et l'extraction par ultrasons.

I.3.3.1 Le CO₂ supercritique

Le CO₂ supercritique connaît une utilisation importante au niveau industriel dans de nombreux domaines d'applications, notamment pour les applications pharmaceutiques, le traitement des



textiles, la polymérisation, l'extraction de produits naturels ou de minerai, les applications alimentaires, le nettoyage, les applications de chromatographie par fluide supercritique et la mise en œuvre des polymères [72]. L'utilisation du CO₂ présente un certain nombre d'avantages le fait qu'il possède une faible température critique ($T_c = 31,1 \text{ °C}$ et $P_c = 74 \text{ bar}$), qu'il soit non inflammable et non toxique, qu'il n'y a pas de solvant résiduel à la fin du traitement (évacuation sous pression atmosphérique), qu'il est chimiquement inerte, qu'il n'y a pas de problèmes d'oxydation du produit et qu'il pose moins de problèmes de sécurité. De plus, C'est un gaz bon marché et disponible facilement en grande quantité. Il est le sous-produit de réactions industrielles importantes. Il possède des propriétés de transport très favorables, meilleurs que celles des solvants liquides usuels.

Les caractéristiques du CO₂ supercritiques peuvent être résumées en un certain nombre de points importants :

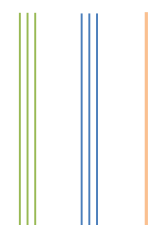
- ❖ Il solubilise les composés non polaires ou faiblement polaires [73] ;
- ❖ Le pouvoir solvant est important vis-à-vis des composés qui présentent une faible masse molaire et diminue avec l'augmentation de la masse molaire du composé ;
- ❖ Le CO₂ supercritique présente une forte affinité avec les composés organiques oxygénés de faibles poids molaires ;
- ❖ L'eau est faiblement soluble dans le CO₂ pour des températures inférieures à 100 °C.

I.3.3.2 Les liquides ioniques

Les Liquides Ioniques (LIs) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100 °C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau). La plupart d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses ($> 10^6$) et en constante évolution [74].

Les liquides ioniques présentent les avantages suivants [75] :

- ❖ Un point de fusion variable en fonction des ions choisis ;
- ❖ Une viscosité modulable (similaire à de l'huile d'olive) ;
- ❖ Une grande stabilité thermique (stables à haute température jusqu'à 200 °C ou 400 °C suivant certains) ;
- ❖ Une grande stabilité chimique ;



- ❖ Une faible pression de vapeur saturante, non volatils ;
- ❖ Une large fenêtre électrochimique ;
- ❖ Une polarité modulable (comprise entre l'acétonitrile et l'eau) ;
- ❖ Non inflammables (moins de contraintes pour la manipulation et le stockage) ;
- ❖ Hydrophiles et hydrophobes ;
- ❖ Bons conducteurs ;
- ❖ Mécaniquement stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène ;
- ❖ Grand pouvoir de solvatation ;
- ❖ Meilleur rendement suivant les réactions ;
- ❖ Meilleure sélectivité en diminuant les produits secondaires suivant les réactions ;
- ❖ Une solubilité adaptable.

Les liquides ioniques sont envisagés pour diverses applications (voir la figure I.14). Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique dans des domaines variés tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou encore nucléaire. Grace à leurs propriétés, les liquides ioniques sont envisagés pour plusieurs techniques de séparation et d'extraction.

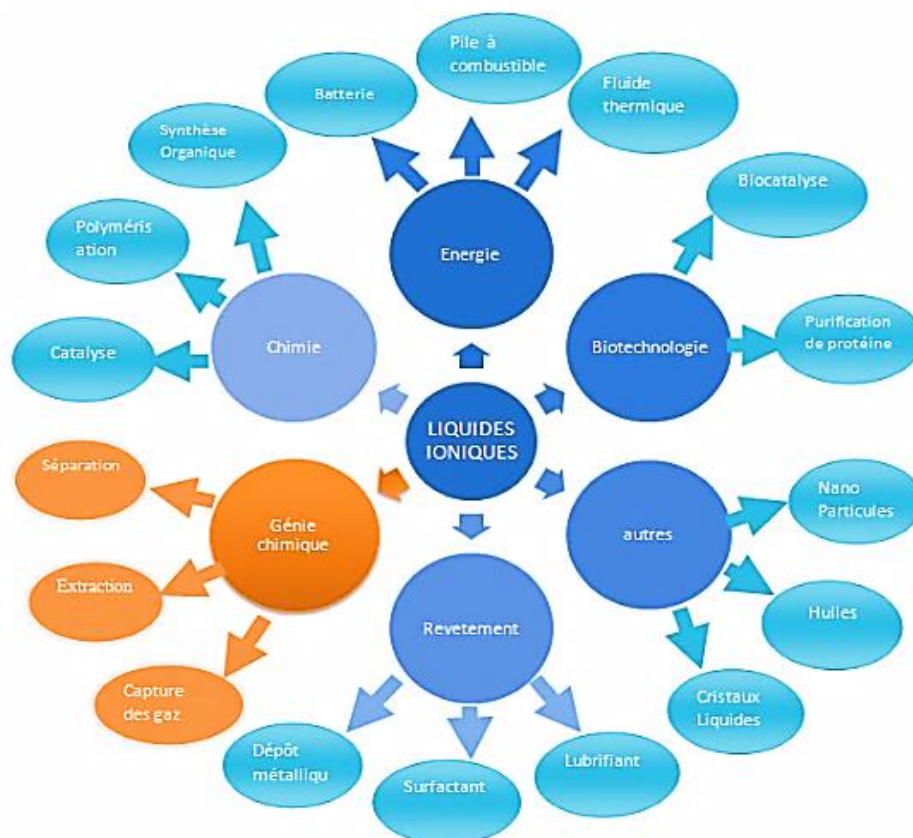
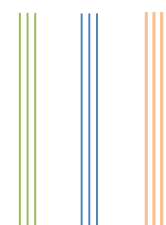


Figure I.14 Diverses applications des liquides ioniques [76].



I.3.3.3 Extraction par solvant assistée sous micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques non ionisantes, composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les fréquences des micro-ondes (appelées aussi hyperfréquences) se situent dans le domaine des fréquences des ondes radio dans la gamme 300 MHz - 300 GHz ce qui correspond à une longueur d'onde de 1 m à 1 mm (figure I.15) [76].

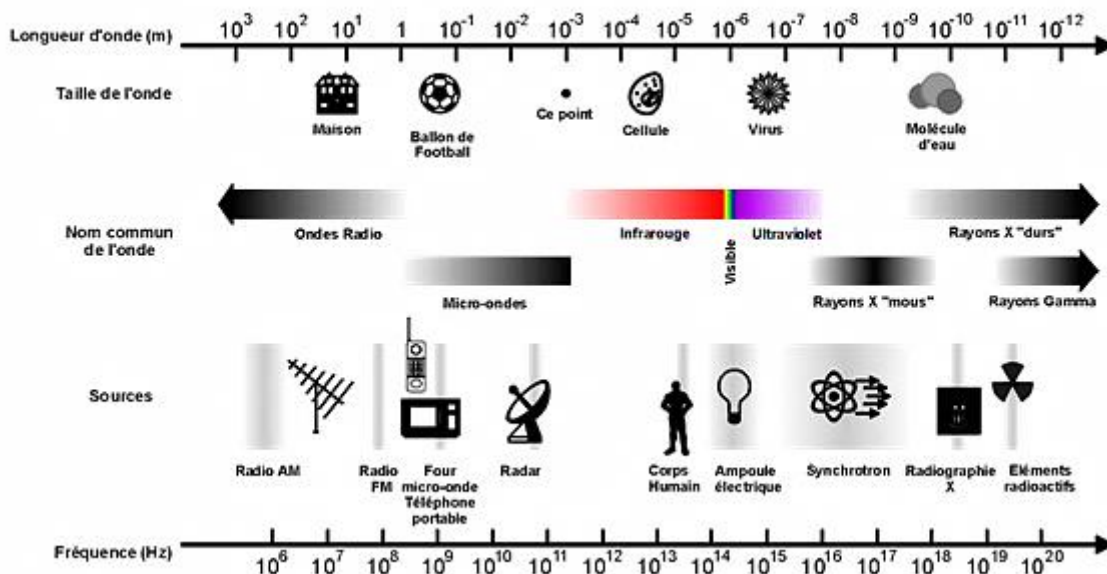
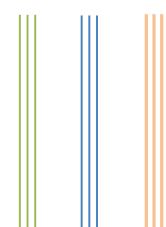


Figure I.15 Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique.

Dans cette technique, la matrice solide est immergée dans un solvant chauffé par micro-ondes. Le comportement de l'ensemble est conditionné par la polarité du solvant : si celui-ci est sensible aux micro-ondes, l'échauffement de la matrice s'effectuera par conduction via le solvant qui, une fois porté à l'ébullition, solubilisera le soluté. Ce processus est identique à celui mis en œuvre dans un procédé d'extraction classique, le gain porte alors seulement sur la réduction de la durée de chauffe [77].

Avec un solvant peu sensible aux micro-ondes (comme l'hexane et le toluène), la matrice riche en eau est alors chauffée préférentiellement, ce qui a pour effet une libération très rapide des substrats. En effet, l'eau contenue dans la cellule monte en température et la pression interne s'élève alors jusqu'à provoquer la rupture de la membrane libérant ainsi plus facilement les substances intéressantes [78].

Si la matrice est pauvre en eau, le mécanisme d'extraction est lié à l'existence d'un gradient de température inversé qui augmente la diffusion du soluté sensible aux micro-ondes vers l'extérieur de la membrane.



L'effet du chauffage par micro-onde se traduit par une réduction de la durée d'extraction pouvant passer de l'heure à quelques minutes, une diminution de la quantité de solvant nécessaire, le rendement restant généralement comparable à celui obtenu avec une méthode classique [79].

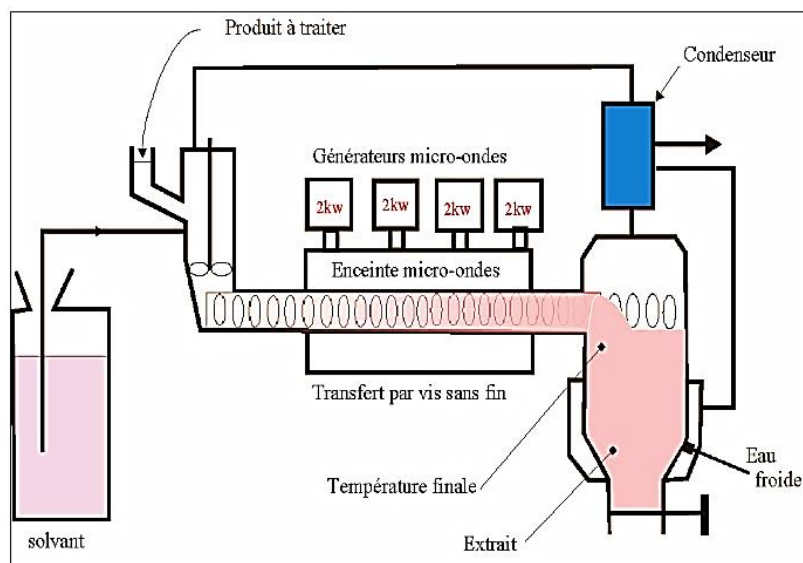


Figure I.16 L'extraction par solvant assistée par micro-ondes [79].

I.3.3.4 Extraction par ultrasons et son principe de fonctionnement

Les ultrasons sont des ondes vibratoires dont la fréquence est supérieure à la limite maximale d'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz). Ils ne présentent pas de différences physiques avec le son. Ce sont des vibrations produites dans la matière à une fréquence supérieure comprise entre 16 kHz et quelques centaines de mégahertz. Ils sont généralement classés en deux domaines suivant la puissance qu'ils peuvent transmettre au milieu réactionnel. Ils peuvent être divisés en ultrasons de puissance et en ultrasons de diagnostic (figure I.17) [80].

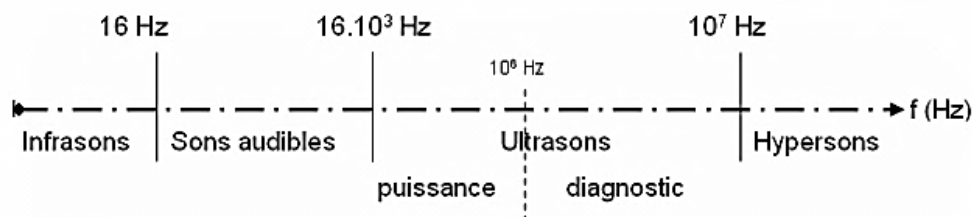
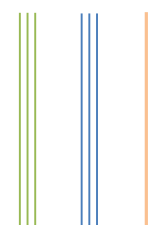


Figure I.17 Domaine d'utilisation des ultrasons en fonction de la puissance.



L'extraction par ultrasons est la technique privilégiée pour isoler les composés bioactifs des plantes, simple, efficace et peu coûteuse. Par rapport à une extraction classique, elle offre une augmentation du rendement d'extraction et une accélération de la cinétique. Elle permet de travailler à des températures relativement basses et d'éviter la thermodestruction des composés. Elle est facile à mettre en œuvre. Comme le Soxhlet, l'extraction par ultrasons permet d'utiliser une large gamme de solvant afin d'obtenir différents composés naturels. Cependant, l'effet de l'extraction par ultrasons sur le rendement et la cinétique d'extraction est lié à la nature de la matrice végétale. La présence d'une phase dispersée mène à l'atténuation des ondes ultrasonores et les zones actives dans l'extracteur restent à proximité de l'émetteur d'ultrasons [81]. Cette méthode ne permet pas de renouveler le solvant pendant le processus. L'étape limitant est la filtration et le rinçage après l'extraction [82].

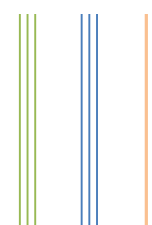


Figure I.18 Extraction assistée aux ultrasons à l'échelle du laboratoire [82].

I.4 Conclusion

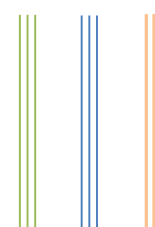
Cette étude bibliographique montre que différentes méthodes (revêtements, inhibiteurs de corrosion, etc.) ont été appliquées pour réduire la corrosion des métaux dans différents milieux corrosifs. Ce phénomène très complexe, entraîne généralement des dommages très importants qui diminuent la durabilité des structures métalliques.

Les inhibiteurs de corrosion 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. La majorité des inhibiteurs synthétiques présentent un bon effet protecteur mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques et nocifs pour les êtres humains et l'environnement. De ce fait, l'utilisation d'inhibiteurs à base d'extraits de plantes présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement utilisés dans le domaine de recherche, notamment en raison de leur non-toxicité vis-à-vis de l'environnement.

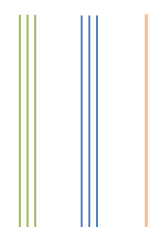


Références Bibliographiques

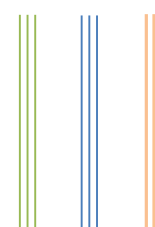
- [1] A. Oulabbas, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, Algérie (2019).
- [2] M. H. Hussin, M. J. Kassim, « The Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Uncaria gambir Extract on Mild Steel in 1 M HCl », *Materials Chemistry and Physics* 125 (2011) 461-468.
- [3] O. K. Abiola, A. O. James, « The Effects of Aloe vera Extract on Corrosion and Kinetics of Corrosion Process of Zinc in HCl Solution », *Corrosion Science* 52 (2010) 661-664.
- [4] C. M. Nwaugbo, A. O. James, « The Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution by Flavonoid (Catechin) Separated from Nypa Fruticans Wurmb Leaves Extract », *Science Journal of Chemistry* 2 (2014) 27-32.
- [5] M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide Chlorhydrique 1 M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France (2013).
- [6] 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).
- [7] N. K. Othman, S. Yahya, M. C. Ismail, « Corrosion inhibition of steel in 3.5 % NaCl by rice straw extract », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 70 (2019) 299-310.
- [8] L. Hamadi, « Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs », Thèse de Doctorat, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, Algérie (2020).
- [9] I. Bouali, « Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de Doctorat, Université Caddi Ayyad - Marrakech, Maroc (2018).
- [10] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (2012).
- [11] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Edition presses polytechniques et universitaires Romandes, 12 (1993).
- [12]. «Le livre multimedia de la corrosion,» INSA- Laboratoire MATEIS-Corr, Lyon , (2018).



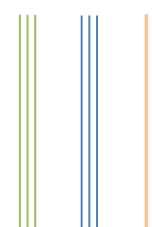
- [13] A. Oulabbas, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar–Annaba, Algérie (2019).
- [14] F. Boumeguet, D. Iabbassen, « Étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie », Mémoire de fin d'études, Université A. Mira–Bejaia, Algérie (2017).
- [15] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, « Métallurgie Générale », 2ème Edition, Masson, Paris, France (1991).
- [16] A. Habchi, « Étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H_2SO_4 20 % », Mémoire de Master, Université de Ouargla, Algérie (2013).
- [17] S. Djouadi, F. Mebarki, « Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5M HCL par l'acide diphosphonate », Mémoire de Master, Université A. Mira de Bejaia, Algérie (2018).
- [18] F. Kaoudj et H. Zioui, « Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4 », Mémoire de Master, Université A. M. Oulhadj–Bouira, Algérie (2020).
- [19] A. Djennel Baroud, H. Boukabouya, « Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine : Application à l'inhibition de la corrosion des aciers », Mémoire de Master, université de Saïda, Algérie (2017).
- [20] F. Ziani, M. Benyahia. « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles Essentielles en milieu acide sulfurique ». Mémoire de Master. Université de Saida-Algérie, (2014).
- [21] 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 0.5M et NaCl 3% », Mémoire de Magister, Université A. Mira de Bejaïa, Algérie (2010).
- [22] A. E. Hughes, J. M. C. Mol, M. L. Zheludkevich, R. G. Buchheit, « Active Protective Coatings», Springer Series in Materials Science 233 (2016), DOI 10.1007/978-94-017-7540-3-1.
- [23] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, « Corrosion et anticorrosion, chapitre 13 », Lavoisier, Paris (2002).



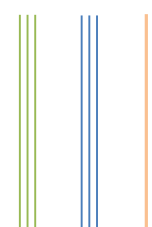
- [24] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2005).
- [25] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. R. Rezvanian, « Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors », *Arabian Journal of Chemistry* 13 (2020) 481-544.
- [26] Y. Yldırım, M. Cetin, « Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors », *Corrosion Science* 50 (2008) 155-165.
- [27] F. Suedile, « Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion », Thèse de Doctorat. Université des Antilles et de la Guyane, France (2014).
- [28] F. Milcars, « Etude 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) », Université des Antilles et de la Guyane, France (2013).
- [29] E. Heitz, « Corrosion Mechanisms », *Materials and Corrosion-werkstoffe Und Korrosion* 39 (1988) 183-183.
- [30] P. A. Schweitzer, « Fundamentals of Corrosion. Mechanisms, Causes, and Preventative Methods », Taylor & Francis Group, 1st Edition (2010).
- [31] O. Sadaoui, M. S. Benmesmoudi, « Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse : influence de la température », Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie (2017).
- [32] E. Luminita-Dinstirbu, « Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur de Chauffage », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées - Lyon, France (2005).
- [33] S. Rengamani, S. Muralidharan, M. Kulandainathan and S. Veukatakrisna Iyer, « Inhibiting and accelerating effects of aminophenols on the corrosion and permeation of hydrogen through mild steel in acidic solutions », *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994) 355 - 360.



- [34] C. F. Perez Brokate, « Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France (2016).
- [35] Y. M. D. Abreu De Gonzales « Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique ; exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Toulouse, France (1995).
- [36] N. Akilal, « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2004).
- [37] M. Serghini Idrissi, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed V Rabat, Maroc, (2016).
- [38] S. Kherraf, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [39] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie. Du minerai au matériau », Edition Dunod, Paris, 2002, p. 959.
- [40] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12, Lausanne (1997).
- [41] N. Abdulwali, « Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles », Thèse de Doctorat, Université de Rabat, Maroc (2016).
- [42] A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion, les différentes formes de corrosion aqueuse », Edition Dunod, 2010.
- [43] T. Nguyen Le Hien, « Elaboration de film de polypyrole par électropolymérisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de Doctorat, Université Paris VI-Pierre et Marie Curie, France (2002).
- [44] R. Baboian, « NACE Corrosion Engineer's Reference Book », NACE International the corrosion society, Houston, 2002.
- [45] B. Elsener, M. Buchler, F. Stalder, H. Bohni, « Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete-Part I: Prevention of corrosion », Corrosion 55 (1999)1155–1163.
- [46] 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, (2004).



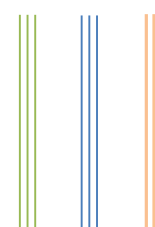
- [47] L. Chaal «Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique, dans le milieu NaCl à 3%» Thèse de Magister, université de Bejaia, Algérie, (2001).
- [48] N. Perez, « Electrochemistry and Corrosion Science», Springer US, 1ère édition, (2004).
- [49] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, 1999.
- [50] G. Mallazo, « Electrochimie T2 applications industrielles » Edition Dunod, Paris, (1989).
- [51] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, « SERS, XPS, and electroanalytical studies of the chemisorption of benzotriazole on a freshly etched surface and an oxidized surface of copper », Journal of Physical Chemistry 95 (1991) 7380–7384.
- [52] O.K. Abiola, Y. Tobun, « Cocos nucifera L. water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution », Chinese Chemical Letters 21(2010)1449-1452.
- [53] J. Benard, A. Michel, « Métallurgie Générale », Ed. Masson, Paris (1991).
- [54] H. Uhlig, « Corrosion et protection », 2^{ème} édition, Paris (1917).
- [55] A. Bouyanzer, B. Hammouti, « A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel », Pigment and Resin Technology 33 (2004) 287-292.
- [56] O. Dob, « Formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie, (2008).
- [57] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, S. A. Umoren, E. E. Ebenso, « Synergistic and Antagonistic Effects of Anions and Ipomoea involvata as Green Corrosion Inhibitor for Aluminium Dissolution in Acidic Medium », International Journal of Electrochemical Science 5 (2010) 994-1007.
- [58] I. B. Obot, S. A. Umoren, N. O. Obi-Egbedi, « Corrosion inhibition and adsorption behaviour for aluminium by extract of Anigeria robusta in HCl solution: Synergistic effect of iodide ions », Journal of Materials and Environmental Science 2 (2011) 60-71.
- [59] A. Bouyanzer and B. Hammouti, « A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel », Pigment and Resin Technology 33(2004) 287-292.
- [60] S.A. Umoren, I. B. Obot, E. E. Ebenso, « Corrosion Inhibition of Aluminium Using Exudate Gum from Pachylobus edulis in the Presence of Halide Ions in HCl », E-Journal of Chemistry 5 (2008) 355-364.



- [61] A. Mansri, « Composites à base de copolymères et de bentonite pour la coagulation/floculation, rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion », Thèse de Doctorat, Université de Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie (2016).
- [62] Z. Mohammadi and M. Rahsepar, « The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system », *Journal of Alloys and Compounds* 770 (2019) 669-678.
- [63] M. A. Ahmed Ali, « Inhibition of mild steel corrosion in cooling systems by low- and non-toxic corrosion inhibitors », Thèse de Doctorat, Université de Manchester, Angleterre (2016).
- [64] M. Z. M. Satar, M. F. M. Noor, M. W. Samsudin, M. Rozali Othman, *Int. J. Electrochem.*, 7 (2012) 1958 – 1967.
- [65] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. S. Al-Deyab, B. Hammouti and A. Bouyanze, « Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine », *Int. J. Electrochem.* 5 (2010) 1060 – 1069.
- [66] M. Dahmani, S. S. Al-Deyab, A. Et-Touhami, B. Hammouti, A. Bouyanzer, R. Salghi, A. ElMejdoubi, « Investigation of Piperanine as HCl Ecofriendly Corrosion Inhibitors for C38 Steel », *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2513 – 2522.
- [67] Obot, I.B., Umoren, S.A, Obi-Egbedi, N.O., *J. Mater. Environ. Sci.*, 2 (1) (2011) 60-71.
- [68] M. Shabani-Nooshabadi, M. S. Ghandchi, « *Santolina chamaecyparissus* extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5 % NaCl », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31(2015) 231-237.
- [69] K. Haruna, I. B. Obot, N. K. Ankah, A. A. Sorour, T. A. Saleh, « Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment », *Journal of Molecular Liquids* 264 (2018) 515 - 525.
- [70] K. Mazari, N. Bendimerad, C. Bekhechi and X. Fernandez, « Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils isolated from Algerian *Juniperus phoenicea* L. and *Cupressus sempervirens* L », 4(2010) 959 - 964.
- [71] D. Trigons, P. R. Venskutonis, B. Sivik, M. Sandahl and C. S. Eskilsson, « Comparison of different extraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (*Hierochloë odorata*) », *The Journal of Supercritical Fluids* 33 (2005) 223–233.



- [72] L. Wang and C. L. Waller, « Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants », *Trends in Food Science & Technology* 17 (2006) 300-312.
- [73] A. Bendaoud, « Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés : application à l'amidon et à l'acétate de cellulose », Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, France (2014).
- [74] C. G. Dariva and A. F. Galio, « Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications », *Developments in corrosion protection* 16 (2014) 365 - 378.
- [75] A. L. Revelli, « Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement », Thèse de Doctorat, I. N. P. de Lorraine, France (2010).
- [76] L. D. Simoni, A. Chapeaux, J. F. Brennecke and M. A. Stadtherr, « Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids », *Computers & Chemical Engineering* 34 (2010) 1406 - 1412,
- [77] M. Poux, P. Cognet and C. Gourdon, « Génie des procédés durables - Du concept à la concrétisation industrielle », éd. Dunod, Paris (2010).
- [78] S. Saker, « Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate », Université Abderrahmane MIRA Béjaïa, Algérie (2010).
- [79] L. Danielski, L. M. A. S. Campos, L. F. V. Bresciani, H. Hense, R. A. Yunes and S. R. S. Ferreira, « Marigold (*Calendula officinalis* L.) oleoresin: Solubility in SC-CO₂ and composition profile », *Chemical Engineering and Processing* 46 (2006) 99-106.
- [80] R. Mehibil, « Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de Magister, Université de Skikda, Algérie (2008).
- [81] M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Z. Al-Mazroa, H. Alkathlan, « Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media », *Arabian Journal of Chemistry* 7(2014) 340-346.
- [82] A. E. Hughes et al., « Active Protective Coatings », Springer Series in Materials Science, (2016).



Chapitre II

Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

Ce chapitre expose les conditions expérimentales et l'ensemble des techniques employées dans cette étude. Afin de protéger l'acier et lutter contre la corrosion dans des milieux acides, il est commun d'utiliser des inhibiteurs verts de corrosion [1].

II.1 Méthodes électrochimiques stationnaire (courbes de polarisation)

Un métal plongé dans un milieu acide HCl 0,5 M agressif subit de phénomènes de corrosion. Les réactions se produisant à l'interface métal/électrolyte peuvent être caractérisées par une courbe de polarisation : $E = f(i)$.

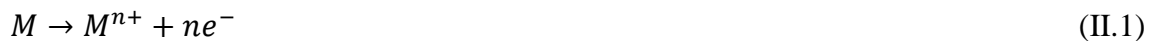
Avec :

E : potentiel électrochimique,

i : densité de courant imposée à l'électrode.

La courbe de polarisation se compose d'une partie anodique correspondant à la dissolution du métal ou oxydation, suivant la réaction :

❖ Réaction d'oxydation d'un métal M en ions M^{n+} [2].



Et une partie cathodique qui correspond, soit à la réduction de l'espèce dissoute dans l'eau :

❖ L'oxygène à des potentiels libre de corrosion suivant la réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

- En milieu acide et désaéré :



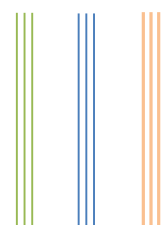
- En milieu acide et aéré :



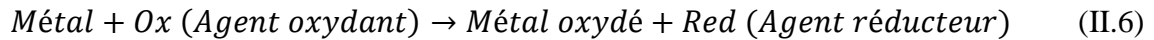
- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



Le tracé peut être effectué en faisant varier soit le potentiel (mode potentiocinétique) soit le courant (tracé galvanocinétique). Lorsque le temps t entre chaque mesure est suffisamment important pour pouvoir atteindre un état d'équilibre du système électrochimique pour chaque point alors de type potentiostatique (tension constante pour chaque point de mesure) ou galvanostatique (intensité constante pour chaque point) [3].

La détermination de la densité de courant de corrosion, à partir des courbes de polarisation, dépende du type cinétique mise en jeu. Trois cas observés peuvent se présenter :

- Cinétique d'activation pure ;
- Cinétique de diffusion pure ;
- Cinétique mixte d'activation et diffusion.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir de la relation de Tafel montre une linéarité entre le potentiel et le logarithme de la densité de courant i . Le coefficient est appelé pente de Tafel. La densité de courant (i_{corr}) est obtenue par extraction de la droite de Tafel (figure II.1) au potentiel de corrosion (E_{corr}) [4,5].

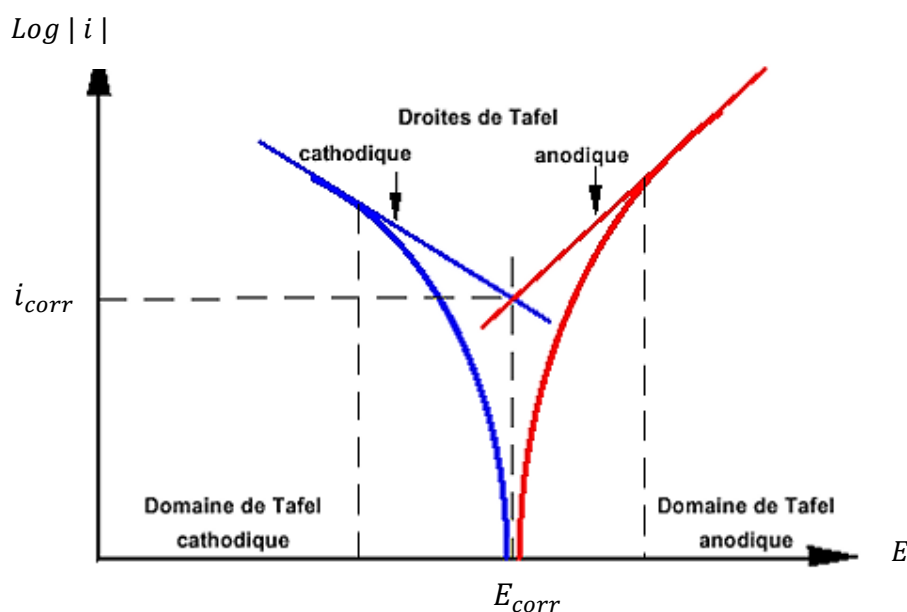


Figure II.1 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

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

II.2 Méthode transitoire : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potentiel qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interracial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci. Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [6] :

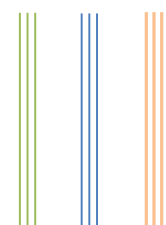
- les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges),
- les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption).

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel est enregistré (figure II.2). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique de l'allure de la courbe courant-tension [7]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.7), avec ω la pulsation liée à la fréquence de modulation f par $\omega = 2\pi f$.

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.7})$$

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

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad \phi: \text{phase de la fonction de transfert} \quad (\text{II.8})$$



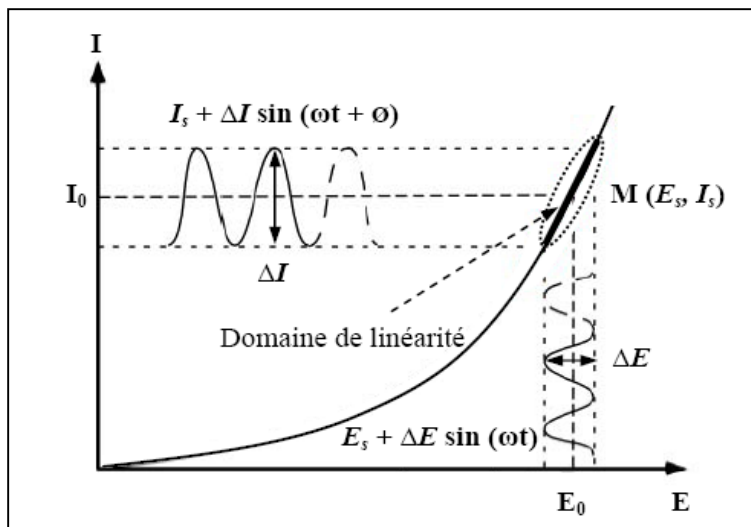


Figure II.2 Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_s; I_s)$.

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(j\phi) \tag{II.9}$$

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

$$Z(\omega) = R_e(Z) + jIm(Z) \tag{II.10}$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) \tag{II.11}$$

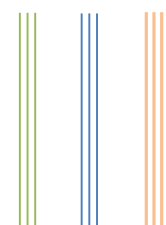
où $R_e(Z)$ et $Im(Z)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de $Z(\omega)$, toutes les deux sont fonction de ω . L'impédance peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist ($Im(Z) - R_e(Z)$) ou dans le plan de Bode :

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

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

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_f(\omega)}{1 + j\omega C_{dc} Z_f(\omega)} \tag{II.12}$$

R_e : Résistance de l'électrolyte



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

C_{dl} : Capacité de double couche

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

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

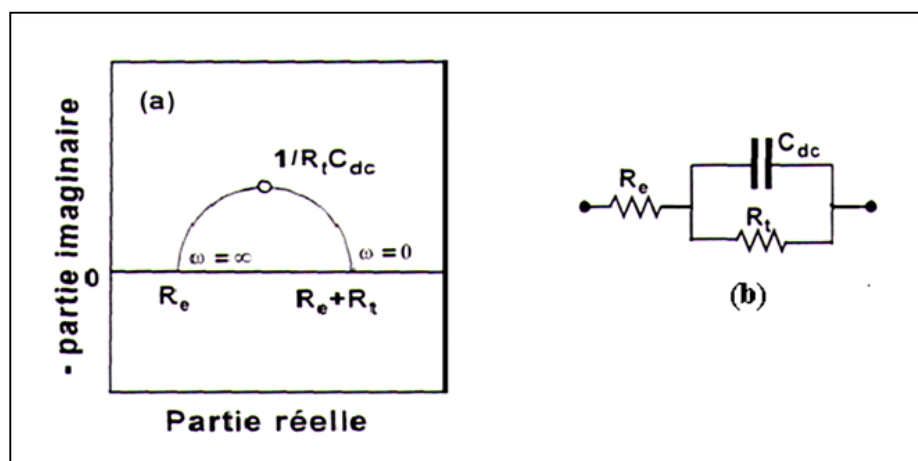


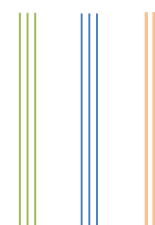
Figure II.3 (a) Impédance Z de transfert de charge et (b) le schéma électrique équivalent

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

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f_m} \quad (\text{II.13})$$

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

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t + Z_W}{1 + j\omega C_{dl} R_t + j\omega C_{dl} Z_W} \quad (\text{II.14})$$



$$Z_w = R_t + \lambda / \sqrt{j\omega} \quad (\text{II.15})$$

Le circuit équivalent correspondant décrit une interface électrochimique simple: R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_t la résistance de transfert de charge et C_{dl} la capacité de double couche. Le diagramme de ce système peut être représenté de deux manières différentes [8,9]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (figure II.4).

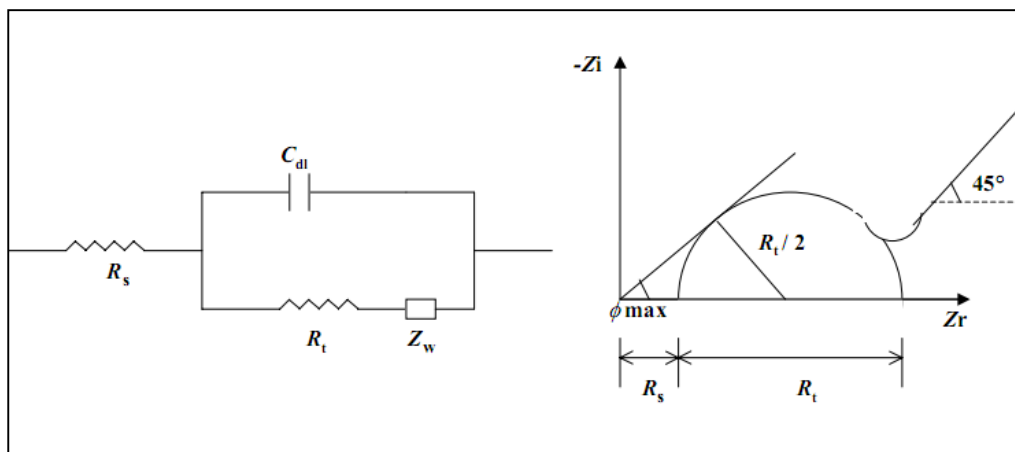
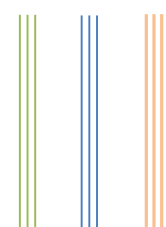


Figure II.4 Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

Un autre phénomène est observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [10]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C_{dl} est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad \text{avec} \quad C_{dl} = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{II.16})$$

où C_{dl} est la capacité, ϵ la constante diélectrique relative du film, ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), A surface active et d l'épaisseur du film.



II.3 Méthodes non électrochimiques – La gravimétrie

Les méthodes électrochimiques sont considérées comme non destructives mais entachées d'erreurs en raison des approximations dues aux hypothèses de calcul. La méthode la plus précise est la mesure de la perte de masse, cependant elle présente trois inconvénients, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai, contrairement aux méthodes électrochimiques qui donnent des vitesses instantanées. Pour déterminer correctement la perte de masse d'un échantillon corrodé, il est nécessaire d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant la pesée. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [2].

II.4 Conditions expérimentales

II.4.1 Composition des matériaux

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie : leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques des bateaux [11]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, etc.).

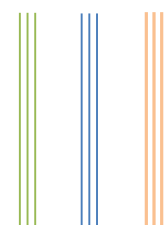
Le matériau testé est l'acier SAE 1038 (désigné anciennement par la norme française AFNOR XC38). Les lettres XC signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites. Sa composition est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 Composition de l'acier utilisé (% massique).

Eléments	Fe	S	P	Ni	Cr	Cu	Mo	Mn	Al	Si	C
Teneur	Bal.	0,02	0,015	0,02	0,21	0,22	0,02	0,66	0,06	0,27	0,36

II.4.2 Le milieu électrolytiques

Les essais électrochimiques sont effectués à température ambiante et en milieu aéré dans une cellule électrochimique, représentée sur la figure II.5, pour caractériser l'efficacité des extraits des plantes *Ruta Graveolens*, *Cleome Arabica* et *Citrulus Colocynthis L.* sur la protection de



l'acier contre la corrosion, une solution contenant de chlorure d'hydrogène (HCl 0,5 M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (36-38%) en utilisant de l'eau distillée est testée comme milieu corrosif. Le volume de la solution considérée est égal à 50 ml.

Le montage comprend trois électrodes :

- l'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, est une plaque rectangulaire disposée horizontalement au fond de la cellule. L'aire de l'électrode de travail en contact avec la solution est de $2,835 \text{ cm}^2$;
- une électrode de référence au calomel saturé «ECS», schématisée par la chaîne électrochimique: $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence), son potentiel est de 0,2445 V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à 25°C ;
- une contre-électrode en platine. Cette électrode auxiliaire, grille de platine, est disposée parallèlement à l'électrode de travail, afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ.

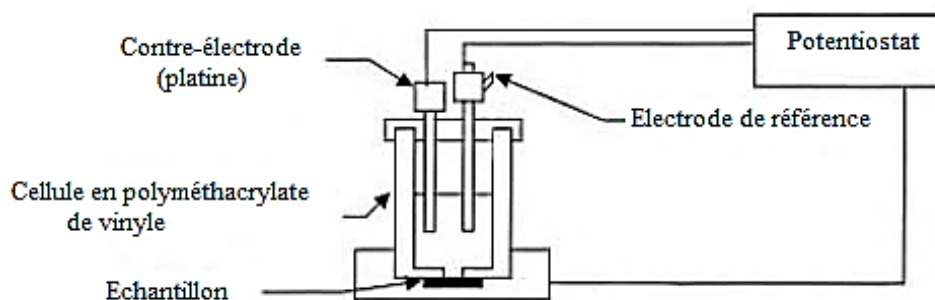
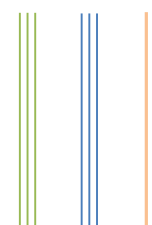


Figure II.5 Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.

II.4.3 Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier ont subi, avant chaque expérience, un polissage avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (de 600 jusqu'à $1200 \mu\text{m}$), ensuite, la surface des échantillons a été rincée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourraient éventuellement rester à la surface.



II.4.4 Préparation de l'extrait de la plante

II.4.4.1 Description de la plante *Ruta Graveolens*

Ruta Graveolens, son nom en arabe « Fidjel el Berri », est une plante vivace du groupe des aromates d'environ 70 à 100 cm de hauteur. Très ramifié et ligneux à la base, la plante est présente en l'Europe et en Afrique du Nord. On la trouve dans des zones sèches et dans beaucoup de maisons et de vergers car son arôme puissant éloigne les insectes des cultures, par exemple. Elle s'adapte particulièrement bien au climat méditerranéen. En effet, *Ruta Gravelons* présente de nombreuses propriétés médicinales, de nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches [12].



Figure II.6 La plante Ruta Gravelons.

II.4.4.2 Description de la plante *Citrullus Colocynthis L.*

Citrullus colocynthis (L.) est une plante spontanée du pourtour de la Méditerranée, des zones steppiques (arides) d'Afrique et d'Asie et très commune au Sahara. C'est une plante herbacée, annuelle qui fleurit entre Avril-Mai, entièrement couverte de poils courts, à racine charnue. Les tiges sont rampantes munies de vrilles de 0,5 à 1,5 m de longueur, portant des feuilles alternes de couleur verte, profondément découpées en 3 à 7 lobes velues. Les fleurs sont bisexuées, solitaires, auxiliaires à 5 lobes et de couleur jaune pâle. Le fruit appelé péponide ou gourde est une grosse baie lisse à écorce dure de la taille d'une orange (8 à 10 cm de diamètre), de couleur verte puis brune-jaunâtre à maturité. A l'intérieur, la pulpe spongieuse, dont la grande amertume justifie le superlatif arabe le plus usité « handel », renferme de nombreuses graines brunes, lisses, ovales et insipides de 4 à 6 mm de long (figure II.7) [13,14].

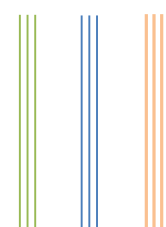




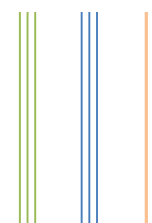
Figure II.7 La plante *Citrullus Colocynthis L.*

II.4.4.3 Description de la plante *Cleome Arabica*

La plante *Cleome Arabica* est une herbe verte, brièvement poilue, glanduleuse, visqueuse, et annuelle de 30 à 50 cm de hauteur, à tiges dressées et ramifiées, feuilles trifoliolées, fruit allongé en silique s'ouvrant par 2 valves, graines revêtues de poils aussi longs que le diamètre de la graine [15]. La fleur possède un calice à 4 sépales, 4 pétales (brun pourpre ou jaunes bordés de brun-pourpre), 6 étamines (ou 4 ovaires à 1 loge, portés par un pied court ou nul) (podogyne), la capsule est de plus de 20 mm de long stipitée, siliquiforme, à 2 valves se séparant des placentas. Cette plante appartient à la famille des Capparidacées [16,17]. Cette espèce septentrionale pousse dans les régions sahariennes et dans quelques régions du Sahara algérien [18]. Le genre de *Cleome* contient environ 250 espèces [19].



Figure II.8 Plante *Cleome Arabica*.



Les trois plantes (*Ruta Graveolens*, *Cleome Arabica* et *Citrulus Colocynthis L.*), fraîchement récoltées, sont lavées et laissées sécher à l'air ambiant pendant plusieurs jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Après séchage, celles-ci sont finement broyées afin d'obtenir des poudres homogènes.

Les trois inhibiteurs verts sont extraits par la méthode d'extraction aux ultrasons, en mélangeant, dans un bécher de 250 ml recouvert du papier aluminium, 23 g des poudres sèches avec 100 ml d'éthanol puis mets dans un bain ultrason de type ficher pendant 2 h afin d'isoler les composés bioactifs des plantes utilisés. Par la suite, ils sont filtrés pour éliminer toutes contaminations.

La concentration des extraits est déterminée en portant 10 ml de filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé [20]. Avant chaque expérience, un volume de la solution de HCl 5 M est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillée afin d'obtenir une solution de HCl 0,5M et une concentration donnée de l'extrait.

II.5 Dispositifs expérimentaux

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés :

- Le premier est constitué d'un système d'asservissement potentiostat/galvanostat de type TACUSSEL PGP 201 gouverné par un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster. Les mesures des tests de corrosion et d'inhibition dans les différentes conditions, ont été réalisées sur ce système qui permet d'effectuer les différentes expériences en maintien galvanostatique, potentiostatique ou en cyclage de potentiel (figure II.9).

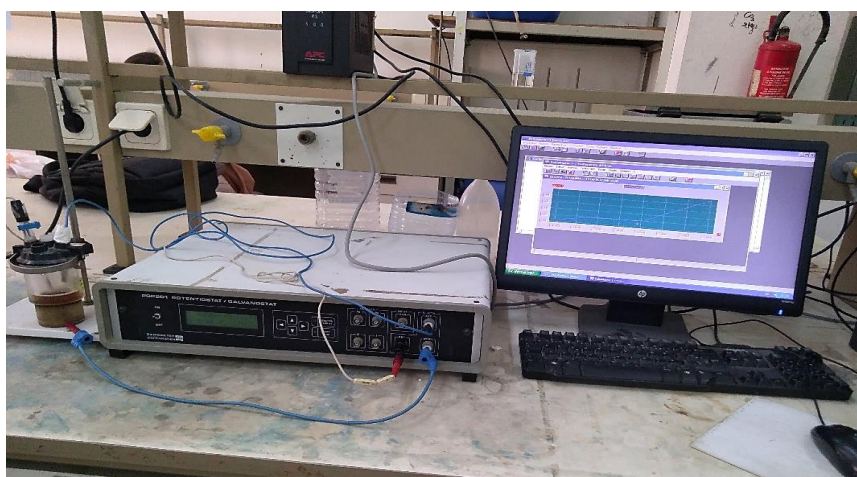
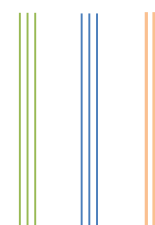


Figure II.9. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.



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

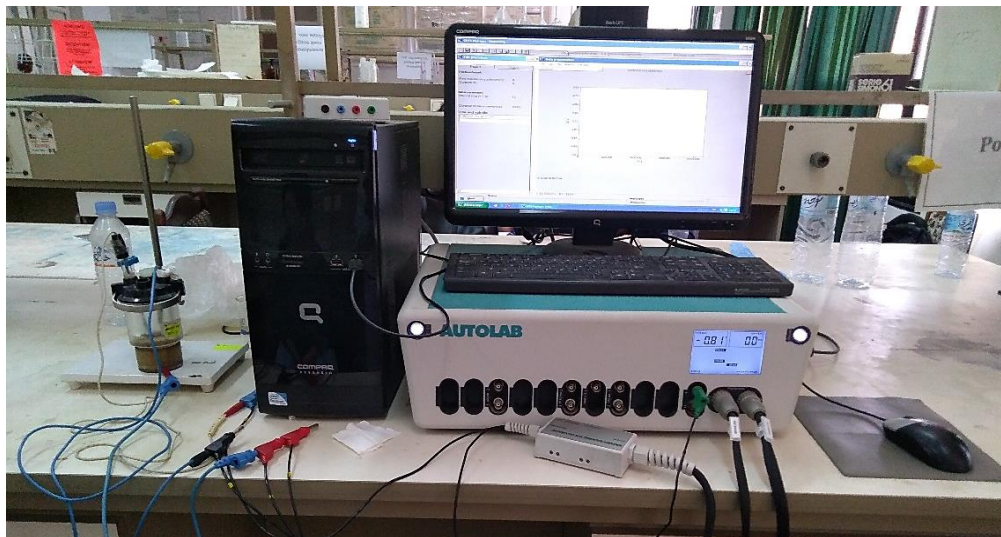
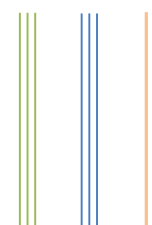
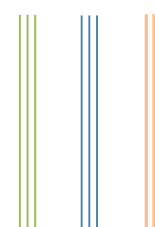


Figure II.10. Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.

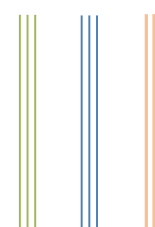


Références Bibliographiques

- [1] O. Moumeni, Synthèse d'une série d'inhibiteurs dérivés de diéthyle (phénylamine) méthyle phosphonates : étude expérimentale et théorique de l'efficacité inhibitrice de corrosion en milieu acide, Thèse de Doctorat, Université de Sétif 1 (2020).
- [2] S. Saker, N. Aliouane, H. Hammache, S. Chafaa, G. Bouet, Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3% NaCl aqueous solution, Ionics, 21 (2015) 2079-2090.
- [3] D. Kameli, N. Aliouane, H. Hammache, L. Makhloufi, Anti corrosion activity of ethylene tetra phosphonic acid-Cu⁺² system on carbon steel in H₂SO₄ solution, Surface Review and Letters, 27 (2020) 1950180.
- [4] P. Johnraj, A.J. Amalraj, P. Pandian, A. Kasthuri, V. Dharmalingam, Inhibition effect of halophosphonic acid on the corrosion of carbon steel in sea water, The International Journal of Engineering and Science, 5 (2016) 2319-1805.
- [5] A. A. Attia, E. M. Elmelegy, M. Mervette, E. Batout, A. M. M. Ahmed, Anodic corrosion inhibition in presence of protic solvents, Asian Journal of Chemistry, 28 (2016) 267-2.
- [6] J. B. Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la détermination des peintures et de la corrosion des alliages : Al-Cu » Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [7] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti « Electrochemical Corrosion Testing » ASTM STP 727 (1981).
- [8] D. Landolt «Corrosion et chimie de surfaces des métaux» Presses polytechniques et Universitaires Romandes, vol. 12, Lausanne (1997).
- [9] C. Gabrielli «Identification of electrochemical processes by frequency response analysis» Solarton Schulmberger Technical report 004/83 (1984).
- [10] S. Amokrane, J. P. Badiali, Modern aspects of electrochemistry, Chapitre «Analysis of the capacitance of the metal-solution interface» Numéro 22. Plenum press. (1992).
- [11] P. Bommersbach « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques » Thèse de Doctorat, I.N.S.A. de Lyon, France (2005).



- [12] Milesi S. « Etude de la production de furocoumarines par la Rue officinale (*Ruta graveolens* L.) : cultures de plantes au champ et cultures in vitro » Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (2001).
- [13] Hammiche V, Merad R, Azzouz M « Plantes toxiques à usage médicinal du pourtour méditerranéen » Springer Paris (2013) 97-107.
- [14] Hammouda FM, Ismail SI, Abdel-Azim NS, Shams KA « *Citrullus colocynthis*. A Guide to Medicinal Plants in North Africa. Malaga (Spain) »: IUCN centre for Mediterranean Cooperation, (2005) 77-78.
- [15] Ozenda. P., 1991. Flore et végétation du Sahara. Edition CNRS (Paris), 662.
- [16] Benisto., N.W., 1984. Fleurs d'Algérie. Edition Entreprise National du Livre (Algérie), 359.
- [17] Baba Aissa. F., 2000. Encyclopédie des plantes utiles, Flore d'Algérie et du Maghreb. Edition Librairie Moderne Rouiba (Alger), 368.
- [18] Tigrine. C., Bulzomi. P., Leone. S., et al ..., 2013. *Cleome arabica* leaf extract has anticancer properties in human cancer cells. *Pharmaceutical Biology*, 51(12), 1508–1514.
- [19] Wollenweber. E., Dorr. M., 1992. Flavonoïd aglycones of *Cleome spinosa* (Cleomaceae). *Phytochemical Bulletin*, 24, 2-4.
- [20] A. Zaabar, R. Aitout, D. Amoura, R. Maizia, D. Ait Abdesselam, L. Makhloufi, B. Saidani « Oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3 % NaCl solution », *Surface Review and Letters* (2021) 2150084.



Chapitre III

Résultats & Discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC38 en milieu HCl 0,5 M par les extraits des plantes « Ruta Graveolens, Cleome Arabica et Citrulus Colocynthis L. », obtenus par la méthode d'extraction aux Ultrasons. Nous avons choisi l'éthanol comme solvant d'extraction, qui, d'après la littérature, entraîne la majorité des corps présents dans la plante et il est parmi les solvants les plus utilisés

Pour réaliser ces dernières, nous avons fait appel à différentes méthodes électrochimiques, à savoir : la chronopotentiométrie, la voltammétrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

III.1 Étude électrochimique

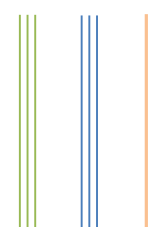
Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée par différentes méthodes électrochimique. Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire, appelé aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable [1].

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou de passivation. 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. [2].

III.1.1 Courbes de polarisation de la plante Ruta Graveolens

Le tracé des courbes de polarisation courant–tension ne renseigne que sur l'étape la plus lente. Donc, il est nécessaire d'effectuer point par point en mode potentiostatique ou galvanostatique suivant la pente locale de la caractéristique afin d'obtenir une réponse en courant ou tension [3].

Les mesures des courbes de polarisation ont été effectuées afin d'étudier le comportement à la corrosion de l'acier ordinaire XC38 dans 0,5 M HCl en absence et en présence de différente concentration en inhibiteur vert.



III.1.1.1 Domaine cathodiques

Nous présentons sur la figure III.1, les courbes de polarisation tracées en mode potentiostatique dans le domaine cathodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. A titre comparatif, la courbe sans inhibiteur est également présentée.

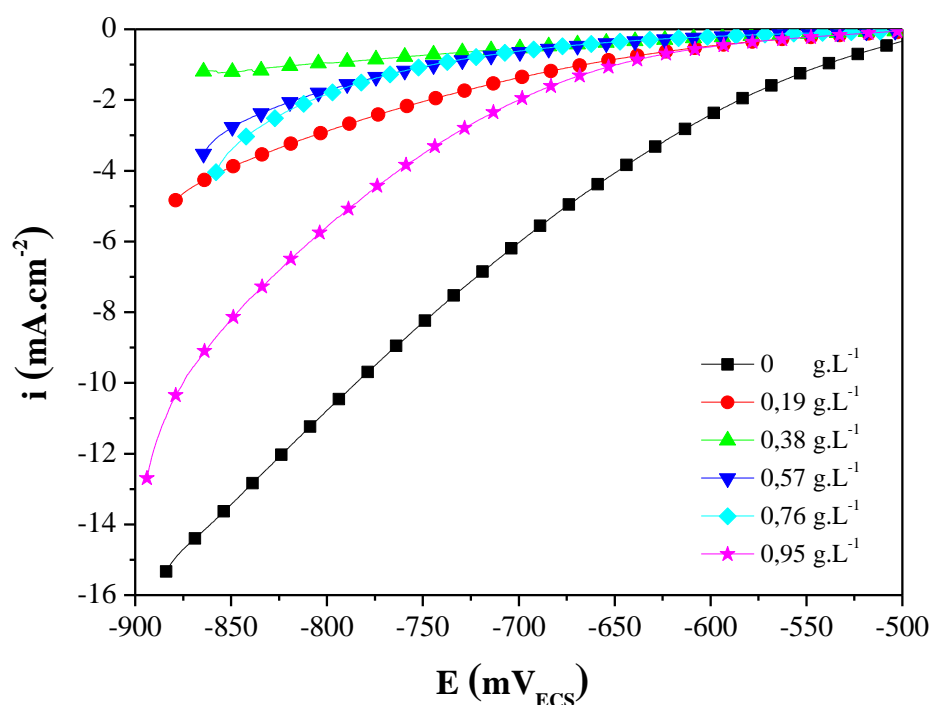
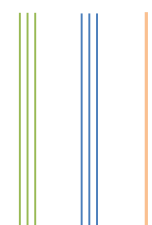


Figure III.1 Courbes de polarisation tracées dans le domaine cathodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations massiques.

Le diagramme tracé par la méthode de polarisation cathodique se caractérise par une diminution de la densité de courant de corrosion avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur jusqu'à une valeur de 0,38 g/l où nous remarquons que le courant est presque stable. Cette diminution traduit l'action cathodique de l'inhibiteur ; Cette action inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques siège des réactions de la réduction d'hydrogène et d'oxygène [4].

Aussi, la concentration seuil de 0,38 g/l semble agir de manière efficace comparativement aux autres concentrations.



III.I.1.2 Domaine anodique

Nous présentons sur la figure III.2, les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

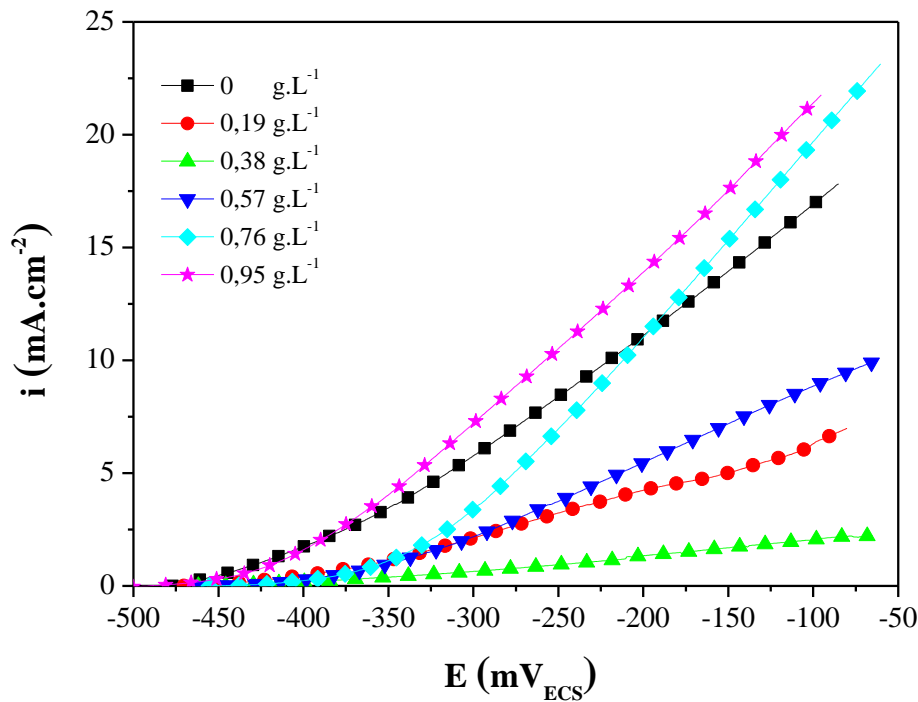


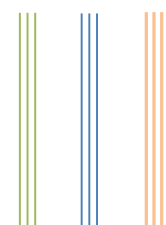
Figure III.2 Courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur.

Ces courbes obtenues conduisent aux observations suivantes :

- ❖ L'ajout de l'inhibiteur au milieu corrosif déplace le potentiel vers des valeurs plus anodiques, signe de la difficulté de l'oxydation du métal, ce qui dénote de l'adsorption de l'inhibiteur [4] ;

- ❖ 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 0,38 g/l.

Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur.



III.1.1.3 Courbes de Tafel

Les courbes de Tafel relative de l'acier XC 38 dans le milieu corrosif HCl 0,5 M à différentes concentrations massiques en inhibiteur « Ruta Graveolens » permet de déduire les paramètres électrochimiques et désigner l'effet de ce dernier sur la protection de l'acier contre la corrosion.

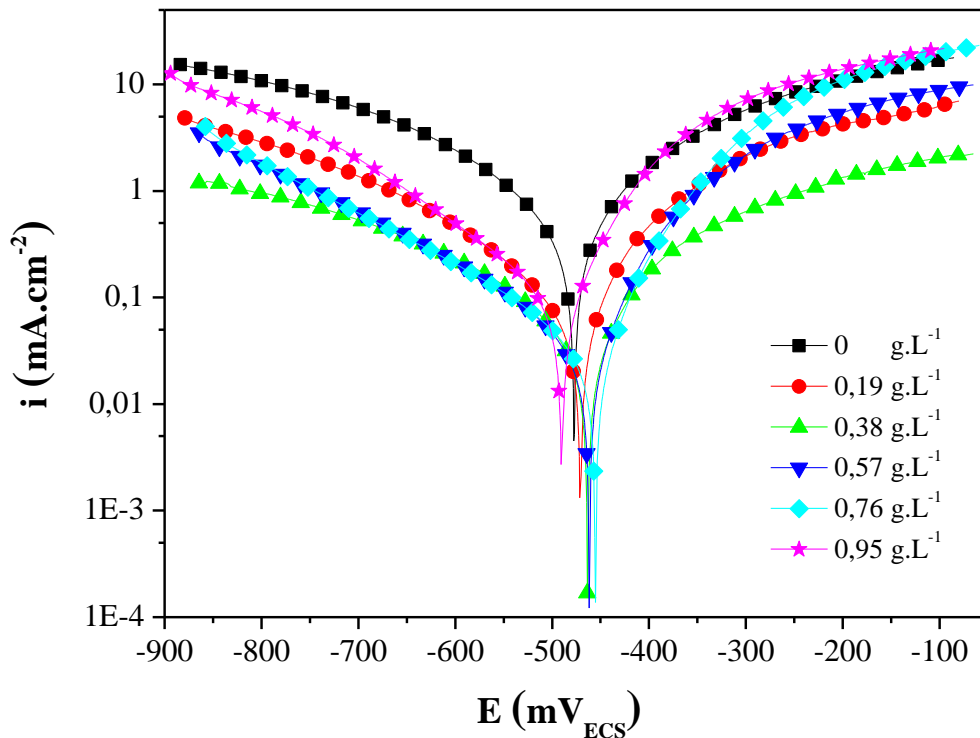


Figure III.3 Courbes de Tafel relative de l'acier dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et l'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl 0,5 M sont reportées dans le tableau III.1.

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit [5] :

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où i_{corr} et i_{corr}^{inh} correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution de HCl 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur. Ces courants ont été déterminés

par l'intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par application de la relation de Stern-Geary [6,7] :

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

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

$$\eta (\%) = \theta \times 100 \quad (\text{III.3})$$

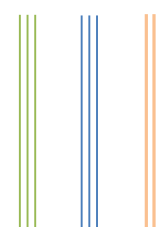
Tableau III.1 Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration (g.L ⁻¹)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (mVECS)	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p (ohm.cm ²)	θ	$\eta(\%)$
0	0,4656	-476,08	167,10	121,69	427,572	-	-
0,19	0,0936	-471,55	177,79	105,84	1214,850	0,7989	79,89
0,38	0,0428	-463,76	179,42	105,66	2610,892	0,9080	90,80
0,57	0,0774	-460,68	254,84	96,41	871,131	0,8337	83,37
0,76	0,0448	-454,70	217,48	73,58	1079,226	0,9037	90,37
0,95	0,1211	-489,86	182,32	79,74	507,5958	0,7399	73,99

Nous observons que :

❖ le potentiel de corrosion se déplace anodiquement (valeur plus noble) quand la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente et cet anoblissement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [7] ;

❖ la densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur jusqu'à une valeur de 0,38 g/l. Au-delà de cette concentration nous observons de nouveau une légère augmentation de i_{corr} et une diminution de R_p . Dans ce cas, nous pensons que la désorption de l'inhibiteur vert adsorbé



à la surface de l'électrode a eu lieu lorsque la concentration de celui-ci est supérieure à 0,57 g/l [5] ;

- ❖ η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 90,80 % pour 0,38 g/l en inhibiteur ;

- ❖ Les valeurs des pentes de Tafel cathodique ($-b_c$) varient légèrement par rapport au témoin.

Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur, et par conséquent, l'action de cet inhibiteur est de type mixte, avec une prédominance anodique [8].

III.1.2 Courbes de polarisation de la plante *Cleome Arabica*

En suivant la même démarche précédemment détaillée, nous présentons dans ce qui suit, les résultats de protection contre la corrosion de l'acier XC38 en utilisant différentes concentrations de l'extrait de la plante *Cleome Arabica* obtenu par extraction aux ultrasons dans l'éthanol.

La figure III.4 présente les polarisations cathodique et anodique (courbes de Tafel), en absence et en présence de différentes concentrations en l'inhibiteur *Cleome Arabica*.

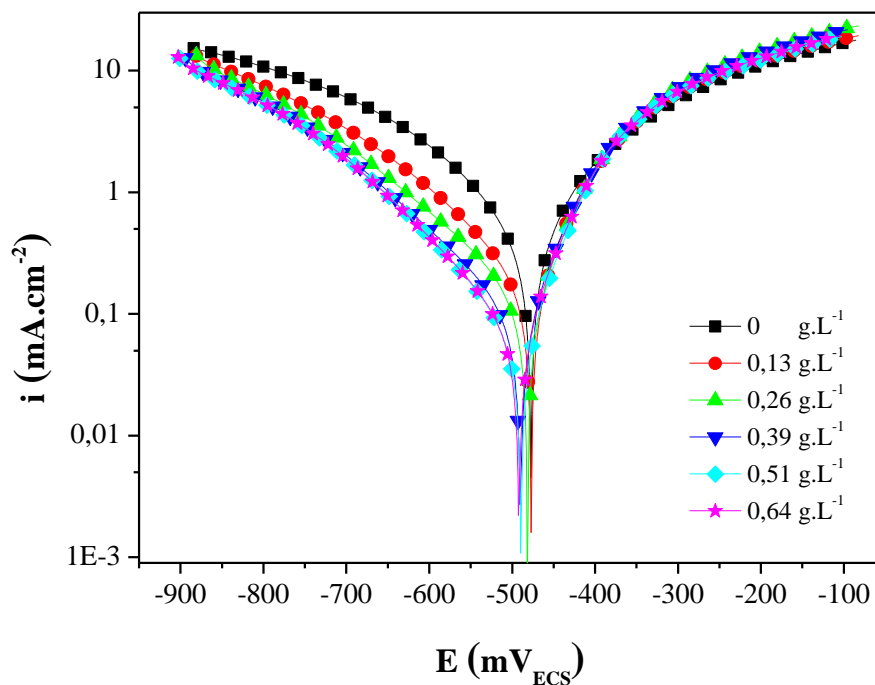
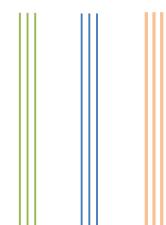


Figure III.4 Courbes de Tafel de l'acier XC38 dans HCl 0,5M en présence de différentes concentrations en inhibiteur.



L'analyse des courbes de polarisation cathodiques montre que l'addition de l'extrait de la plante *Cleome Arabica* diminue les courants partiels cathodiques et de manière moindre les courants anodiques. Ainsi, cet inhibiteur vert peut être considéré comme un inhibiteur mixte, avec une prédominance cathodique [9].

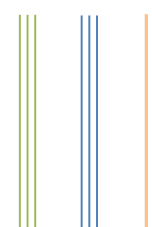
Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), les pentes de Tafel et l'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Paramètres déduits à partir des courbes de polarisation de l'acier ordinaire dans 0,5 M HCl en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Concentration (g.L ⁻¹)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (mV _{ECS})	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p (ohm.cm ²)	θ	$\eta(\%)$
0	0,4656	-476,08	167,10	121,69	451,4155	-	-
0,13	0,2156	-477,53	182,48	138,80	1169,3526	0,5369	53,69
0,26	0,1515	-482,24	182,32	84,27	449,6362	0,6746	67,46
0,39	0,1175	-492,94	211,50	99,68	697,6429	0,7476	74,76
0,51	0,1065	-489,68	168,73	81,01	636,1431	0,7712	77,12
0,64	0,1118	-494,39	168,73	87,35	704,3165	0,7598	75,98

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

L'examen de ce tableau permet de conclure que les valeurs de i_{corr} de l'acier en milieu HCl 0,5 M avec inhibiteur sont inférieures à celles trouvées sans inhibiteur (blanc). L'efficacité de protection contre la corrosion augmente avec la concentration de l'extrait de *Cleome Arabica* et atteint la valeur maximale de 77,12 % pour 0,51 g/l en inhibiteur. Néanmoins, malgré les bonnes performances inhibitrices des deux inhibiteurs *Ruta Graveolens* et *Cleome Arabica*, *Ruta Graveolens* apparaît comme le plus efficace.



III.1.3 Courbes de polarisation de la plante *Citrullus Colocynthis L.*

III.1.3.1 Domaine cathodiques

Dans le domaine cathodique, les courbes de polarisation tracées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées sur la figure ci-après (figure III.5).

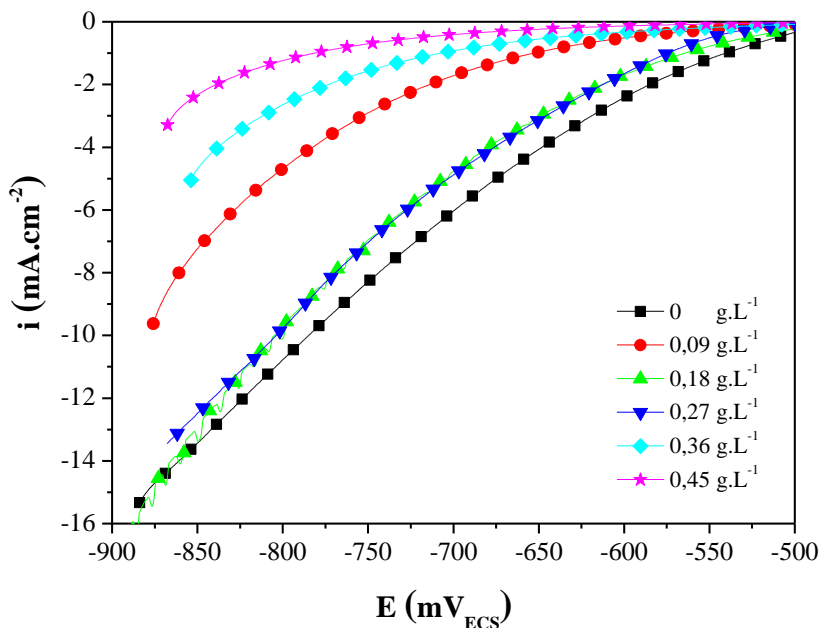
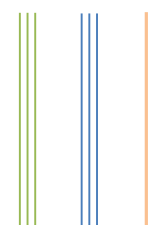


Figure III.5 Courbes de polarisation tracées dans le domaine cathodique, en absence et en présence de l'inhibiteur *Citrullus Colocynthis L.* à différentes concentrations.

En présence de l'extrait de la plante *Citrullus Colocynthis L.*, nous avons enregistré une diminution relativement importante des densités de courant de réduction du proton par rapport à la solution sans inhibiteur. Pour les différentes concentrations en inhibiteur utilisées, la concentration de $0,45 \text{ g.L}^{-1}$ semble agir de manière efficace comparativement aux autres concentrations. Cette diminution traduit l'action cathodique de l'inhibiteur. Cette action inhibitrice peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques, bloquant ainsi les sites réactionnels disponibles [10].

III.1.3.2 Domaine anodique

Nous présentons sur la figure III.6, les courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.



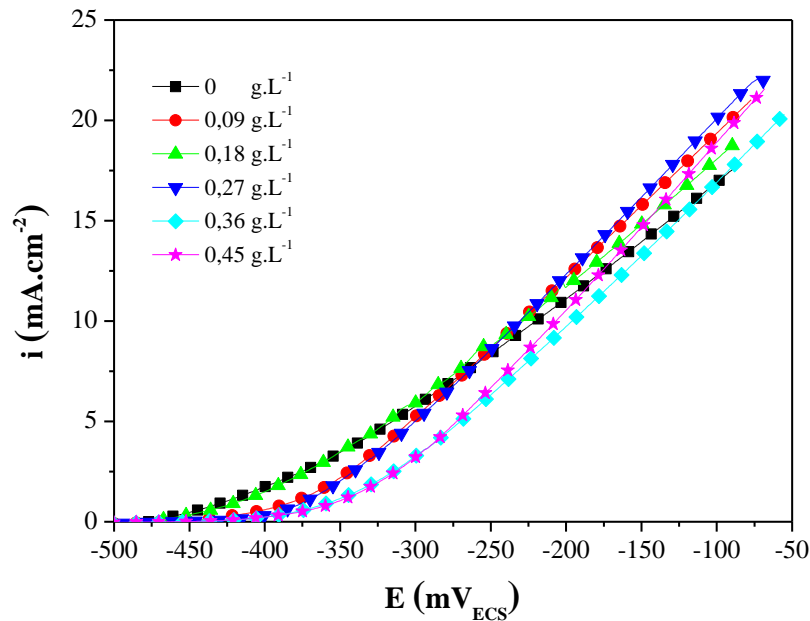


Figure III.6 Courbes de polarisation tracées dans le domaine anodique, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

A titre comparatif, la courbe sans inhibiteur est également présentée. L'examen comparé de ces courbes conduit aux observations suivantes :

- ❖ la présence de l'inhibiteur au milieu corrosif déplace le potentiel vers des valeurs plus anodiques, signifie de l'oxydation du métal, et de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [11].
- ❖ 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 $0,45 \text{ g.L}^{-1}$ [12].

II.1.3.3 Exploitation des courbes de Tafel

Afin d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans ce milieu, en absence et en présence de l'inhibiteur, nous présentons par les courbes de Tafel les résultats cinétiques obtenus ci-dessous (figure III.7).



Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), l'efficacité d'inhibition (η) ainsi que le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl 0,5 M sont reportées dans le tableau III.3.

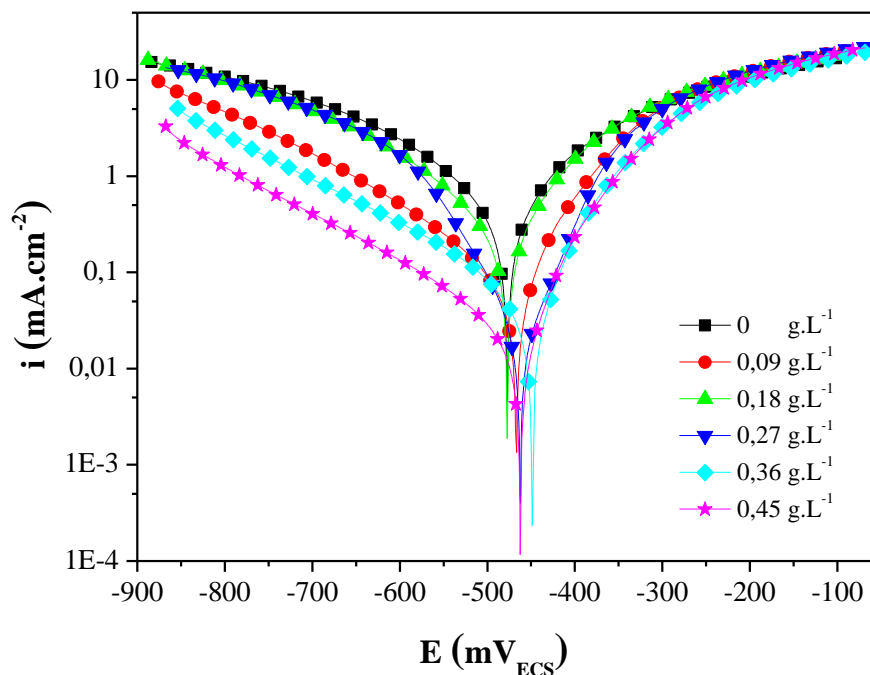


Figure III.7 Courbes de Tafel relative de l'acier dans HCl 0,5 M à différentes concentrations massique en inhibiteur.

D'après les courbes obtenues, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur influe sur le potentiel de corrosion, qui tend vers des valeurs positives, ainsi que sur la diminution de la densité de courant induisant la décroissance des branches cathodiques plus marqué que la branche anodique ; cela est dû à l'adsorption des molécules inhibitrices et par conséquent, formation d'une couche protectrice sur la surface de métal [13].

Le domaine anodique se traduit par une légère diminution des courants dans un domaine de potentiel très restreint [14].

Toutefois, la variation du potentiel de corrosion en fonction de la concentration est relativement faible, ce qui peut nous laisser penser de le classer comme un inhibiteur mixte [15].

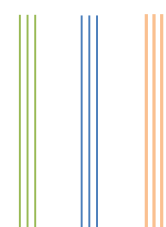


Tableau III.3 Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration (g.L ⁻¹)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (mV _{ECS})	$-b_c$ (mV.dec ⁻¹)	b_a (mV.dec ⁻¹)	R_p (ohm.cm ²)	θ	$\eta(\%)$
0	0,4656	-476,08	167,10	121,69	427,572	-	-
0,09	0,1337	-466,84	210,05	94,96	305,8243	0,7128	71,28
0,18	0,3036	-477,53	174,89	107,29	397,5098	0,3479	34,79
0,27	0,2091	-462,31	157,85	112,00	801,7544	0,5509	55,09
0,36	0,1292	-449,98	285,08	110,37	606,0517	0,7225	72,25
0,45	0,0493	-463,76	237,60	79,74	1058,4632	0,8941	89,41

A partir des résultats du tableau III.3, nous remarquons que l'augmentation de la concentration en inhibiteur fait augmenter le potentiel de corrosion de -476,08 à -449,98 mV_{ECS}, diminuer la densité de courant de - 0,4656 à - 0,0493 mA.cm⁻², traduisant un changement de l'état de surface par la présence d'un film inhibiteur et un accroissement de l'efficacité inhibitrice jusqu'à une valeur maximale de 89,41 % pour 0,45 g.L⁻¹ en inhibiteur.

La variation de l'efficacité inhibitrice (η) déterminée par les courbes de polarisation, en fonction de la concentration des extraits des plantes « Ruta Graveolens, Cleome Arabica et Citrulus Colocynthis L. », dans le milieu HCl 0,5 M est récapitulée dans le tableau III.4. Nous remarquons que l'extrait de la plante Ruta Graveolens protège de manière efficace le métal contre la corrosion. Et par conséquent, l'inhibiteur jugé le plus efficace en milieu HCl 0,5 M est l'extrait de la plante Ruta Graveolens. Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de protection contre la corrosion de l'acier XC38 en utilisant différentes concentrations de cet extrait.

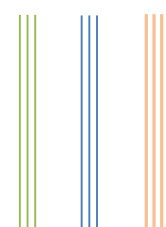


Tableau III.4 Valeurs de $\eta(\%)$ obtenues pour les trois extraits.

Ruta Graveolens		Cleome Arabica		Citrus Colocynthis L.	
Concentration (g.L ⁻¹)	$\eta(\%)$	Concentration (g.L ⁻¹)	$\eta(\%)$	Concentration (g.L ⁻¹)	$\eta(\%)$
0	-	0	-	0	-
0,19	79,89	0,13	53,69	0,09	71,28
0,38	90,80	0,26	67,46	0,18	34,79
0,57	83,37	0,39	74,76	0,27	55,09
0,76	90,37	0,51	77,12	0,36	72,25
0,95	73,99	0,64	75,98	0,45	89,41

III.1.4 Etude de l'effet du solvant seul « éthanol » sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5 M

Dans cette étude, nous avons jugé utile de tester l'effet du solvant seul (éthanol), le résultat est donné sur la figure III.8. La contribution du solvant dans le comportement électrochimique cathodique et anodique est négligeable.

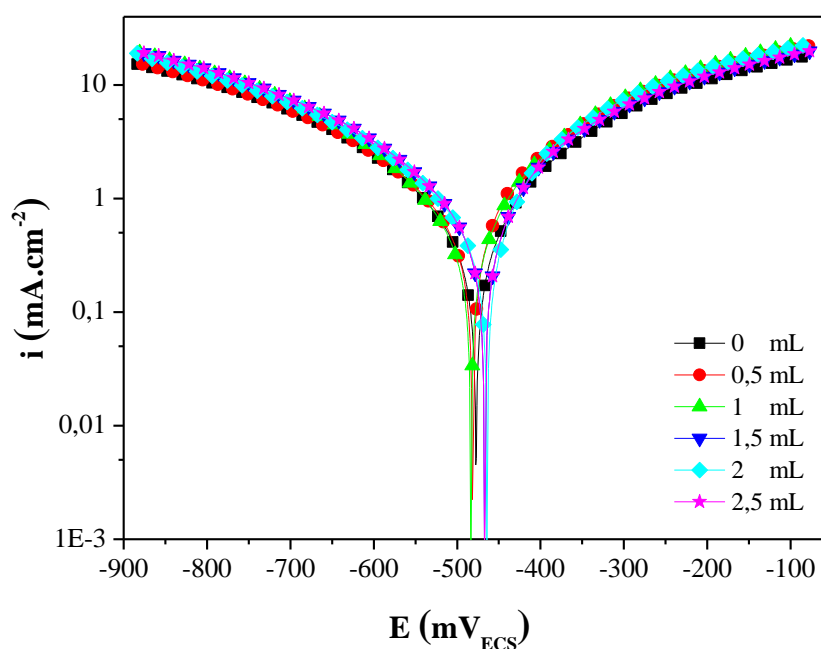


Figure III.8 Courbes de Tafel dans HCl 0,5M seul et dans HCl 0,5M contenant différents volumes d'éthanol.

III.1.5 Mesures chronopotentiométriques

La chronoampérométrie a été utilisée, en appliquant des potentiels anodiques et cathodiques constants, et cela pendant 1 h, dans le but d'étudier la stabilité du film inhibiteur formé, à l'interface métal/électrolyte [16]. La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel à partir du potentiel d'équilibre (courant nul) jusqu'à une valeur fixe, à laquelle s'effectue la réaction à la surface de l'électrode, et à mesurer le courant en fonction du temps. [17]. Sous ces conditions, le système a fait une transition à la réaction d'état stable, contrôlé par le taux de transfert de masse d'espèces électro-actives vers la surface de l'électrode [18]. Une telle transition est toujours suivie par la variation de courant jusqu'à ce que l'état stable soit accompli [19].

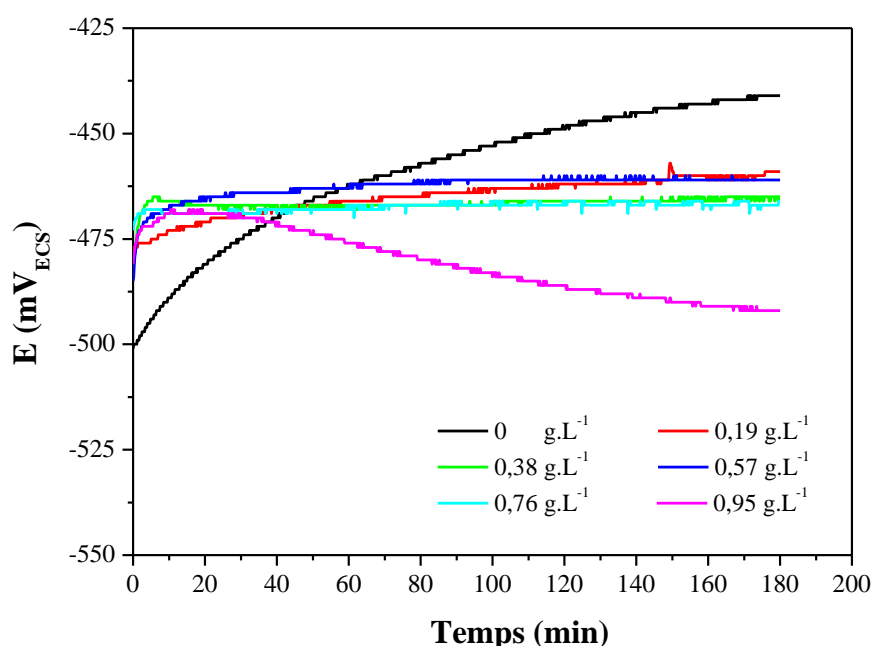


Figure III.9 Variation de E (mV_{ECS}) en fonction du temps d'immersion (min) à E_{corr} .

La Figure III.9 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'immersion effectué à la température ambiante pour différentes concentrations de l'extrait de plante Ruta Graveolens. On remarque au début des essais l'augmentation de potentiel libre et après 30 min atteindre la stabilité. Par contre dès qu'on ajoute l'extrait de plante Ruta Graveolens à différentes concentrations, l'évaluation de potentiel libre en fonction de temps s'effectue comme suite :



❖ Le potentiel libre augmente de palier de (- 500 au - 475 mVE_{CS}) et près de 30 mn le potentiel reste stable à une concentration égale 0,38 g/l, donc on conclure :

❖ la stabilisation du potentiel libre d'inhibiteur est atteinte après une demi-heure d'immersion. La concentration 0,38 g/l est une concentration optimale.

❖ L'évolution du potentiel naturel présente des variations qui caractérisent la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion (formation des oxydes).

III.1.6 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La technique d'impédance électrochimique permet de caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes [20,21].

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme de Nyquist. L'analyse du spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables des diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives [22].

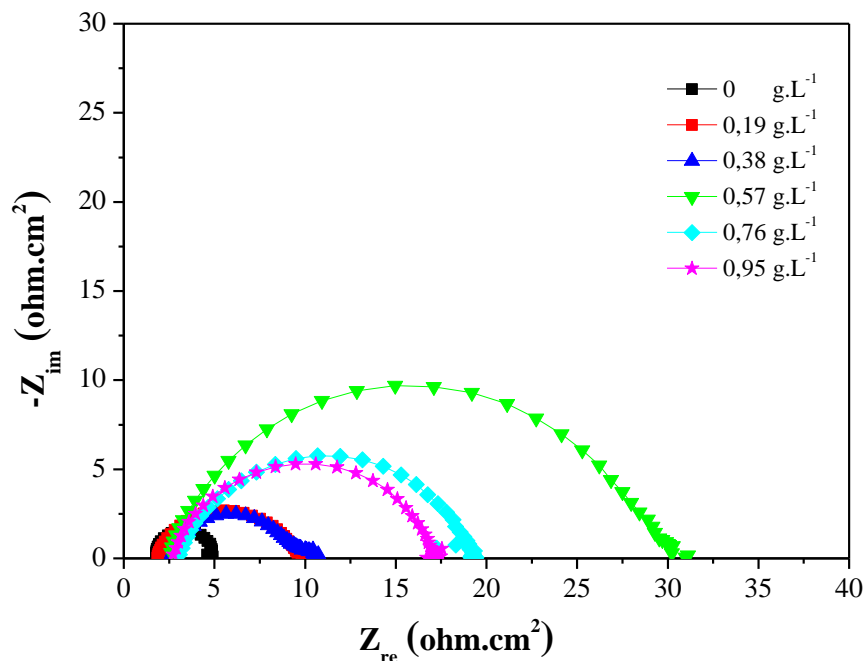
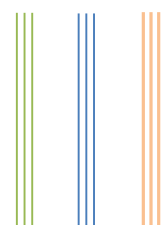


Figure III.10 Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 0,5M contenant différentes concentrations en inhibiteur *Ruta Graveolens*.



Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (figure III.10) sont constitués d'une boucle capacitive à hautes fréquences et d'un début d'une boucle inductive à basses fréquences.

❖ Ainsi, nous constatons que les tailles des boucles capacitives, augmentent avec la concentration massique en inhibiteur. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface inhomogène [23].

❖ Les valeurs des résistances de transfert, déterminées à partir des limites basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant à la concentration optimale de 0.57 g.L^{-1} en inhibiteur.

❖ La boucle inductive observée à basses fréquences est généralement interprétée par le phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'électrode qui limite la réaction de réduction des H^+ [24].

III.2 Etude de la perte de masse (méthode gravimétrique)

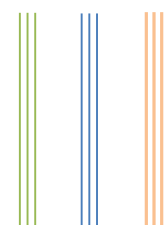
La méthode de la masse perdue pour surveiller le taux de corrosion en raison de sa simplicité d'application et de sa fiabilité. L'efficacité d'inhibition $\eta(\%)$ dans le cas de la méthode gravimétrique a été calculée à partir de l'équation (III.4) [20]. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation III.4 ci-dessous est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$$\eta(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \cdot 100 \quad (\text{III.4})$$

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

L'objectif de cette méthode est de déterminer et de comparer l'efficacité inhibitrice dans un milieu agressif HCl 0,5 M, ainsi que l'étude des mécanismes de formation et de croissance du film inhibiteur [1].

Nous avons utilisé l'acier XC38 ordinaire plongé dans le même milieu (HCl 0,5 M), dans le but de confirmer l'effet inhibiteur sur la corrosion des aciers ordinaires, la perte de poids des échantillons d'acier XC38 dans HCl 0,5 M, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur, est déterminée après chaque 24 h d'immersion, à une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'air atmosphérique pendant 7 jours. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont :



1.5 cm × 1.1 cm × 0,1 cm. Les valeurs du pourcentage de l'efficacité inhibitrice de l'acier XC38, obtenues pour différentes concentrations sont données dans la figure suivante.

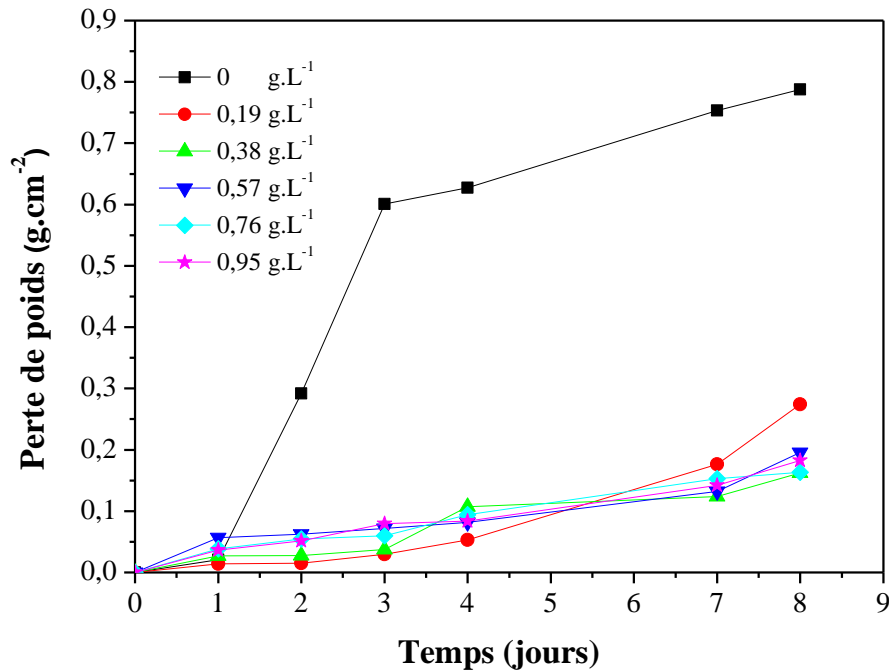
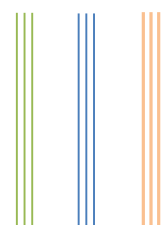


Figure III.11 Variation de la perte de poids (w) en fonction de temps (jours).

La figure III.11 montre la variation de la perte de poids (w) en fonction de temps (jours). L'influence de la vitesse de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur montre que :

- ❖ La vitesse de corrosion diminue avec la présence d'inhibiteur ce qui signifie que ce dernier aide à la formation d'une couche superficielle qui protège la surface de l'acier.
- ❖ Le pouvoir protecteur atteint 84 % pour une concentration en inhibiteur de 0,38 g/l.
- ❖ La perte de poids de l'acier que nous avons utilisé diminue avec la présence de l'extrait de plante ce qui justifie que l'efficacité inhibitrice des extraits de plantes jusqu'à la concentration de 20 % (v/v) après elle reste stable malgré l'augmentation de concentration en inhibiteur dans le milieu corrosif. Elle est supérieure à 76 % à très basse concentration (0,19 g/l).



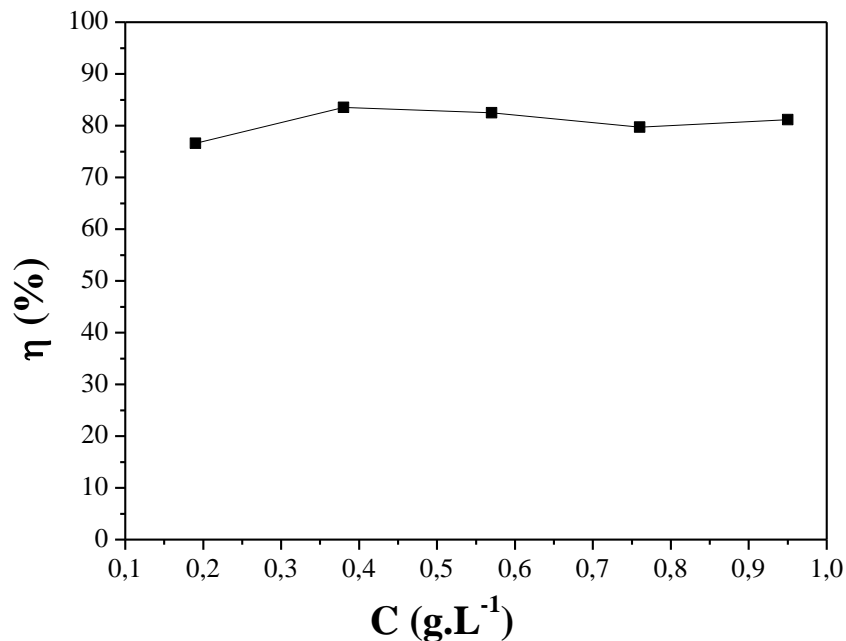


Figure III.12 Variation de l'efficacité inhibitrice, déduite après 7 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans HCl 0.5 M en fonction de la concentration en inhibiteur *Ruta Graveolens*.

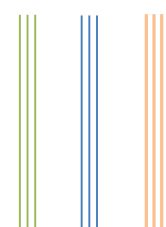
Nous constatons que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur dans le milieu corrosif. Elle est supérieure à 76 % à très basse concentration (0,19 g/l) et atteint une valeur maximale de 83 % à 0,38 g/l. Ces résultats montrent que l'inhibiteur utilisé est efficace pour la corrosion de l'acier en milieu acide.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 dans 0,5 M de HCl avec l'addition de différentes concentrations massiques a été étudiée en employant deux techniques expérimentales : les techniques de polarisation stationnaires et techniques transitoires.

On conclue que les composés organique sont adsorbés sur la surface métallique de l'acier ; ce qui conduit au blocage des sites actifs et la réduction l'attaques des ions agressifs à l'interface métal/acide est un inhibiteur mixte.

L'augmentation de la vitesse de courant avec croissance de concentration et le potentiel déplace vers les valeurs plus négatives provoque la diminution de la résistance de polarisation confirme que :



Le processus de protection anodique est très lent pour atteindre la stabilité de la vitesse de corrosion.

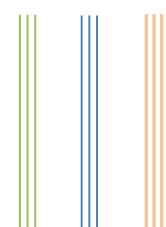
La concentration d'inhibiteur est un facteur important, elle affecte plus sur la couche protectrice formée sur la surface du métal.

Les résultats obtenus ont montré que l'addition inhibitrice verte donne une inhibition modérée, ce composé agit comme un inhibiteur de type mixte. L'inhibition est due à l'adsorption physique sur la surface de l'acier.

Les résultats de la masse perdue montrent que le pouvoir d'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide HCl 0,5 M avec la valeur la plus élevée obtenue.

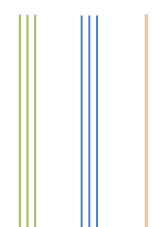
Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

Les deux techniques de méthodes électrochimie confirment la résistance de polarisation et leur efficacité.

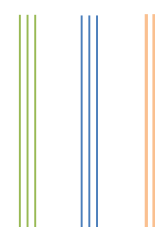


Références Bibliographiques

- [1] Zaabar A., Aitout R., Makhloufi L., Belhamel K., Saidani B., 2014. Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts, *Pigment & Resin Technology* 43(3), 127-138.
- [2] W. Abdelli. « Caractérisation chimique et étude de quelques activités biologiques des huiles essentielles de *Juniperus phoenicea* et de *Thymus vulgaris* ». Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (Algérie), 2018.
- [3] Latifa. H, Salah. M, Kafra. O et al. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. *Egypt. J. Pet.*27 (2018) 1157-1165.
- [4] B. Hireche, H. Ferhat. « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprés (*Cupressus Sempervirens*. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». Mémoire de Master. Université de Biskra (Algérie), 2019.
- [5] Zhang, D.Q., He, X.M., Cai, Q.R., Gao, L.X., Kim, G.S. Arginine self-assembled monolayers against copper corrosion and synergistic effect of iodide ion. *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1193-1198.
- [6] Amin. M.A, Khaled. K.F, Fadel-Allah.S.A. Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – experimental and theoretical studies. *Corros. Sci.* 52 (2010) 140-151
- [7] Gupta. N.K, Verma. C, Quraishi. M.A, Mukherjee. A.K. Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 47-57.
- [8] Umoren. S.A, Solomon. M.M. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 81–100.
- [9] Ahmed Ali M.A., 2016. Inhibition of mild steel corrosion in cooling systems by low- and non- toxic corrosion inhibitors, Thèse de Doctorat, Université de Manchester.
- [10] Shabani-Nooshabadi M., Ghandchi M.S., 2015. *Santolina chamaecyparissus* extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5 % NaCl, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31, 231-237.



- [11] Karthik G., Sundaravadivelu M., 2016. Studies on the inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by atenolol drug, *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 183-191.
- [12] Mohammadi Z., Rahsepar M., 2019. The use of green *Bistorta Officinalis* extract for effective inhibition of corrosion and scale formation problems in cooling water system, *Journal of Alloys and Compounds* 770, 669-678.
- [13] Fernandes C.M., Alvarez L.X., dos Santos N.E., Barrios A.C.M., Ponzio E.A., 2019. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1, 2, 3-triazole, its application as corrosion inhibitor for.
- [14] I. Cheraif, H. Ben jannet, M. Hammami, Z. Mighri. « Etude de l'influence de la répartition géographique sur la composition chimique de l'huile essentielle des rameaux du *Cupressus sempervirens* L. Poussant en Tunisie ». *Laboratoire de Biochimie. (Tunisie)*.91-98, 2018.
- [15] H. Vashisht, « Synergistic interactions between tetra butyl phosphonium hydroxide and iodide ions on the mild steel surface for corrosion inhibition in acidic medium, » *Journal of Molecular Liquids* , vol. 224, p. 19–29, 2016.
- [16] M. Pavithra, T.V.Venkatesha, M. P. Kumar et N.S.Anantha, « Synergistic effect of colchicine and iodide ions on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄, » *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, pp. 5781-5796, 2015.
- [17] R. Yaacoub, I. Tlidjane. « Caractérisation physico-chimiques et analyses biologiques de l'huile essentielle des grains de *Cuminum cyminum* L. et de *Foeniculum vulgare* mull extraire par hydrodistillation et CO₂ supercritique : étude comparative ». *Mémoire de Master. Université de Oum El Bouaghi (Algérie)*, 2018.
- [18] M.A. Bouyahiaoui. « Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien ». *Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem (Algérie)*, 2017.
- [19] B. Hireche, H. Ferhat. « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (*Cupressus Sempervirens*. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». *Mémoire de Master. Université de Biskra (Algérie)*, 2019.
- [20] W. Abdelli. « Caractérisation chimique et étude de quelques activités biologiques des huiles essentielles de *Juniperus phoenicea* et de *Thymus vulgaris* ». *Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (Algérie)*, 2018.



[21] 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 – NANCY(France), 2018.

[22] A. Esmail. « Medical importance of Cupressus sempervirens ». International Organization of Scientific Research Journal of Pharmacy, 2016.

[23] B. Hireche, H. Ferhat. « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (Cupressus Sempervirens. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». Mémoire de Master. Université de Biskra (Algérie), 2019.

[24] W. Abdelli. « Caractérisation chimique et étude de quelques activités biologiques des huiles essentielles de Juniperus phoenicea et de Thymus vulgaris ». Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (Algérie), 2018.



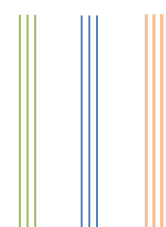
Conclusion Générale

Les mesures électrochimiques réalisées au laboratoire ont été consacré à l'étude de l'application des inhibiteurs verts pour protéger les aciers ordinaire XC38 lorsqu'ils sont en contact de milieu acide chlorhydrique HCl 0,5 M.

La partie de la recherche bibliographie basé sur l'état de l'art, la résistance de l'acier XC38 dans la solution des a différente concentrations de' inhibiteurs de corrosion.

Parallèlement au travail expérimental, différents techniques expérimentales ont été employé pour l'étude de l'inhibition de la corrosion sur l'acier XC38 dans la solution 0,5 M. L'étude que nous avons entrepris nous a permis de conclure que :

- la vitesse de corrosion est lié directement à l'intensité des réactions cathodique est anodique qui se déroule à l'interface.
- L'augmentation de la concentration d'inhibiteurs conduit à diminution de la densité de courant, augmentation de résistance de polarisation R_p . Ceci indique que inhibiteur est inhibe la corrosion de l'acier dans le milieu acide en raison de l'adsorption de ses groupes polaires sur la surface du métal.
- Le potentiel libre obtenu après une demi-heure d'immersion est plus important pour la concentration faible. Ceci s'explique par la résistance de l'acier dans les concentrations les plus importantes.
- Des mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence de 100 kHz à 10 mHz, pour caractériser le comportement électrochimique de l'acier.
- L'augmentation de la concentration de l'acide conduit à une réduction des densités des courants.
- L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- La caractérisation de la surface confirme la capacité inhibitrice pour protéger l'acier et retarder sa corrosion dans la solution HCl 0,5 M.
- Par comparaison des valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'acide HCl 0,5 M obtenues par les deux techniques expérimentales, il a été trouvé que l'efficacité inhibitrice pour l'acier



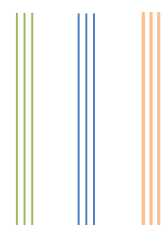
XC38 dans la solution HCl 0,5 M atteint une valeur maximale de 83 % pour une concentration massique de 0,38 g/l de l'inhibiteur.

Les paramètres important qui résistent à la vitesse de corrosion sont nombreux elles dépendent : Des matériaux (composition, état de surface, état métallurgique).du milieu (composition chimique, PH e potentiel redox .et les conditions à l'interface.

La protection par meilleur conception par le choix mieux adapté du métal c'est l'inhibiteur À de plante Ruta Gravelense. Et l'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue.

Comme perspectives, nous envisagerons de faire les travaux suivants :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits sur la corrosion de différents métaux dans les milieux acides.
- L'application d'autres méthodes électrochimique tel que, la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier le comportement à la corrosion des deux aciers.
- Etudier le pouvoir inhibiteur des autres produits qui sont compatibles avec l'environnement (polymères, médicaments, etc.).



Résumé

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

Ce travail décrit ici une étude que nous avons développée dans le domaine de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide et neutre par de nouveaux inhibiteurs issus des extraits des plantes « *Ruta Graveolens*, *Cleome Arabica* et *Citrulus Colocynthis L.* ». Il traite la mise au point de différentes méthodes d'extraction des composés de la plante, de leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion de l'acier et de la compréhension de leur mode de fonctionnement.

Mots clés : acier, corrosion, inhibiteurs de corrosion, extraits de plantes.

Abstract

The use of inhibitors is one of the most common methods of protecting metals against corrosion. However, most of these inhibitors are toxic or carcinogenic and harmful to the environment. Several researchers have been interested in finding new, more environmentally friendly ways of inhibiting corrosion based on plant extracts for the protection of metals.

This work describes here a study that we have developed in the field of corrosion inhibition of steel in acid and neutral media by new inhibitors derived from extracts of the plants "*Ruta Graveolens*, *Cleome Arabica* and *Citrulus Colocynthis L.*". It deals with the development of different methods of extraction of the plant compounds, their use as steel corrosion inhibitors and the understanding of how they work.

Key words: steel, corrosion, corrosion inhibitors, plants extracts.

ملخص

يعد استخدام المثبطات أحد أكثر الطرق شيوعاً لحماية المعادن من التآكل. ومع ذلك، فإن معظم هذه المثبطات سامة أو مسرطنة ومضرة بالبيئة. اهتم العديد من الباحثين بإيجاد طرق جديدة لمنع التآكل بناءً على مستخلصات نباتية تحترم البيئة أكثر لحماية المعادن.

يصف هذا العمل هنا دراسة قمنا بتطويرها في مجال تثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمضي ومتعادل بواسطة مثبطات جديدة من مستخلصات نباتات "*Ruta Graveolens* و *Arabica Cleome* و *Colocynthis L. Citrulus*". يتعامل مع تطوير طرق مختلفة لاستخراج المركبات من النبات واستخدامها كمثبطات للتآكل من الفولاذ وفهم كيفية عملها.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ، التآكل، مثبطات التآكل، مستخلصات نباتية.