

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  
Laboratoire de Génie des Procédés

# Mémoire



Présenté par

**KAOUDJ Fariza**  
**ZIOUI Hayat**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie  
vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

A présenter le 23 / 01 / 2020

Devant le jury composé de :

|                  |     |              |              |
|------------------|-----|--------------|--------------|
| Mme HADIOUCHE D. | MCB | UAMO, Bouira | Présidente   |
| Mme MANSOURI L.  | MAA | UAMO, Bouira | Examinatrice |
| M. BELKACEMI S.  | MAA | UAMO, Bouira | Examineur    |
| Mme ZAABAR A.    | MCA | UAMO, Bouira | Encadreur    |
| M. MAIZIA R.     | MCB | UAM, Bejaia  | Co-Encadreur |



# 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 de Laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira.

Nous tenons à remercier vivement nos encadrants Mme ZAABAR Aïda, MCA à l'Université de Bouira et M. MAIZIA Radouane, MCB à l'Université de Bejaia, pour l'aide qu'ils ont fournie et les connaissances qu'ils ont su nous transmettre. Nous les remercions également pour leurs disponibilités et la qualité de leurs conseils.

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

Nous adressons par la même occasion nos remerciements à Mme HIBER Laldja, ingénieur du laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) de l'Université de Bejaia, qui n'a épargné ni temps ni effort pour nous aider et pour répondre à nos questions.

Nous devons chaque bribe de notre reconnaissance à M. SOUFFI Ali pour les conseils fructueux qu'il n'a cessé de nous prodiguer au niveau du laboratoire de corrosion Sonatrach Hassi R'mel.

Nos remerciements s'adressent également aux membres des laboratoires de détergeant-Lakhdaria et de la Vallée-Tazmalt.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos 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, nous n'oserions 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.

## Liste Des Notations Et Abréviations

P.N.B : Produit Nationale Brut

ISO : organisation internationale de normalisation

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

$I_{corr}$  : Courant de corrosion (mA)

$i_{corr}$  : Densité de courant de corrosion (mA.cm<sup>-2</sup>)

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

$f$  : Fréquence (Hz)

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

NE : Extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica L.*) obtenu par la méthode à reflux dans l'eau

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

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

$b_a$  et  $b_c$  : Les coefficients de Tafel (mV.dec<sup>-1</sup>)

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

$\theta$  : Taux de recouvrement

$\eta$  : Efficacité inhibitrice (%)

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

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

$v_b$  : Vitesse de balayage (mV.s<sup>-1</sup>)

$k$  : constante de vitesse (s<sup>-1</sup>)

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Liste des Tableaux et Figures..... | 1 |
| Introduction Générale .....        | 1 |
| Références bibliographiques.....   | 4 |

## Chapitre I : Recherche Bibliographique

|   |    |
|---|----|
| I.1. Introduction.....  | 5  |
| I.2. Généralités sur la corrosion .....                                   | 5  |
| I.2.1. Définition.....  | 5  |
| I.2.2. Type de la corrosion .....   | 6  |
| I.2.2.1. Corrosion chimique .....   | 6  |
| I.2.2.2. Corrosion électrochimique .....                                  | 7  |
| I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....                         | 9  |
| I.2.3. Facteurs de corrosions .....                                       | 9  |
| I.2.4. Forme de la corrosion .....  | 9  |
| I.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée).....                            | 9  |
| I.2.4.2. Corrosion localisée .....  | 10 |
| a) Corrosion par piqûres .....  | 10 |
| b) Corrosion sélective .....  | 11 |
| c) Corrosion caverneuse .....   | 12 |
| d) Corrosion par érosion.....   | 12 |
| e) Corrosion galvanique .....   | 13 |
| f) Corrosion sous contrainte .....  | 14 |
| g) Corrosion intergranulaire .....  | 14 |
| h) Corrosion filiforme .....  | 15 |
| I.3. Méthodes d'étude de la corrosion .....                               | 15 |
| I.3.1. Méthodes classiques .....  | 16 |
| I.3.1.1. Mesures de perte de masse .....                                  | 16 |
| I.3.1.2. Dosages de la concentration de cations $M^{n+}$ en solution..... | 16 |
| I.3.1.3. Exploitation de la réaction de réduction.....                    | 16 |
| I.3.1.4. Mesure de perte d'épaisseur .....                                | 17 |
| I.3.2. Méthodes électrochimiques .....                                    | 17 |
| I.4. Moyens de lutte contre la corrosion .....                            | 17 |
| I.4.1. Protection cathodique .....  | 17 |
| I.4.2. Protection anodique .....  | 18 |
| I.4.3. Protection par revêtements .....                                   | 18 |
| I.4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion .....                  | 18 |
| I.4.4.1. Définition .....   | 18 |
| I.4.4.2. Propriétés.....  | 19 |
| I.4.4.3. Conditions d'utilisation .....                                   | 19 |
| I.4.4.4. Classes d'inhibiteurs .....                                      | 20 |
| I.4.5. Nature des molécules de l'inhibiteur .....                         | 21 |
| I.4.5.1. Inhibiteurs organiques .....                                     | 21 |
| I.4.5.2. Inhibiteurs minéraux .....                                       | 21 |

|  |    |
|--|----|
| I.4.6. Mécanismes d'action électrochimique .....                               | 22 |
| I.4.7. Mécanismes d'action interfaciale .....                                  | 23 |
| I.5. Inhibition de la corrosion des métaux par des substances naturelles ..... | 23 |
| I.6. Méthodes d'extraction .....   | 26 |
| I.6.1. Extraction à reflux .....   | 26 |
| I.6.2. Infusion .....  | 26 |
| I.6.3. Décoction .....   | 26 |
| I.6.4. Entraînement à la vapeur d'eau .....                                    | 27 |
| I.6.5. Extraction au Soxhlet .....   | 28 |
| I.7. Ortie .....   | 28 |
| I.5.1. Introduction .....  | 28 |
| I.5.2. Classification et caractéristiques .....                                | 29 |
| I.5.3. Propriétés .....  | 29 |
| I.6. Conclusion .....  | 30 |
| Références bibliographiques .....  | 31 |

## Chapitre II : Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

|   |    |
|---|----|
| II.1. Méthodes électrochimiques .....   | 36 |
| II.1.1. Mesure gravimétrique .....  | 36 |
| II.1.2. Techniques électrochimiques .....   | 37 |
| a. Tracé des courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation) .....            | 37 |
| b. Méthodes transitoires : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ..... | 38 |
| II.2. Conditions expérimentales .....   | 42 |
| II.2.1. Composition des matériaux .....   | 42 |
| II.2.2. Les milieux électrolytiques .....   | 42 |
| a. Solution corrosive .....   | 42 |
| b. Préparation des surfaces .....   | 43 |
| c. Préparation de l'extrait de la plante d'ortie .....                              | 43 |
| d. Cellules électrochimiques .....  | 44 |
| II.3. Dispositifs expérimentaux .....   | 44 |
| Références bibliographiques .....   | 46 |

## Chapitre III : Résultats et Discussions

|   |    |
|---|----|
| III.1. Étude gravimétrique .....                                  | 47 |
| III.2. Étude électrochimique .....                                | 48 |
| III.2.1. Courbes de polarisation (voltampérométrie) .....         | 49 |
| III.2.2. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ..... | 53 |
| III.3. Isothermes d'adsorption .....                              | 57 |
| III.4. Effet du temps d'immersion .....                           | 60 |
| III.5. Effet de la température .....                              | 62 |
| Références bibliographiques .....                                 | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Conclusion Générale et Perspectives ..... | 72 |
|---|----|

## Chapitre II : Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II.1.</b> Composition de l'acier utilisé (% massique) ..... | 42 |
|--|----|

## Chapitre III : Résultats et Discussions

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau III.1.</b> Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif $H_2SO_4$ 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.....  | 52 |
| <b>Tableau III.2.</b> Variation de $\eta(\%)$ déterminée par la méthode gravimétrique (perte de poids) et voltampérométrique.....  | 53 |
| <b>Tableau III.3.</b> Paramètres de la corrosion de l'acier, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif $H_2SO_4$ 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur .....   | 56 |
| <b>Tableau III.4.</b> Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif $H_2SO_4$ 0,5 M sans et avec $4 \text{ g.L}^{-1}$ de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel..... | 64 |

## Chapitre I : Recherche Bibliographique

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1</b> : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion .....   | 6  |
| <b>Figure I.2</b> : <b>a)</b> Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, <b>b)</b> Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier ..... | 10 |
| <b>Figure I.3</b> : Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée.....   | 10 |
| <b>Figure I.4</b> : Corrosion par piqûres .....  | 11 |
| <b>Figure I.5</b> : Formes de piqûres <b>(a)</b> cavité profonde <b>(b)</b> cavité caverneuse <b>(c)</b> hémisphérique   | 11 |
| <b>Figure I.6</b> : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) .....  | 12 |
| <b>Figure I.7</b> : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint .....  | 12 |
| <b>Figure I.8</b> : Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau .....  | 13 |
| <b>Figure I.9</b> : Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion .....  | 13 |
| <b>Figure I.10</b> : Corrosion galvanique .....  | 14 |
| <b>Figure I.11</b> : Corrosion sous contraint .....  | 14 |
| <b>Figure I.12</b> : Corrosion intergranulaire .....   | 15 |
| <b>Figure I.13</b> : Corrosion filiforme .....   | 15 |
| <b>Figure I.15</b> : Classement des inhibiteurs de corrosion.....  | 20 |
| <b>Figure I.16</b> : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique .....   | 21 |
| <b>Figure I.17</b> : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide .....             | 22 |
| <b>Figure I.18</b> : Montage de chauffage à reflux simple .....  | 26 |
| <b>Figure I.19</b> : Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur) .....  | 27 |
| <b>Figure I.20</b> : Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet .....  | 28 |
| <b>Figure I.21</b> : Plante d'ortie.....   | 30 |

## Chapitre II : Techniques d'Etude et Conditions Expérimentales

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II.1</b> : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel ...   | 37 |
| <b>Figure II.2</b> : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_s; I_s)$ .....                                | 39 |
| <b>Figure II.3</b> : <b>(a)</b> Impédance $Z$ de transfert de charge et <b>(b)</b> le schéma électrique équivalent.  | 40 |
| <b>Figure II.4</b> : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant ..... | 41 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure II.5</b> : Schéma du montage d'extraction à reflux .....                               | 43 |
| <b>Figure II.6</b> : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.....                   | 44 |
| <b>Figure II.7</b> : Dispositif expérimental de mesure, potentiostatique et galvanostatique..... | 45 |
| <b>Figure II.8</b> : Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.....       | 45 |

### Chapitre III : Résultats et Discussions

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure III.1</b> : (a) Variation de la perte de poids ( $w$ ) et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 8 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans $H_2SO_4$ 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert NE .....                       | 48 |
| <b>Figure III.2</b> : Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans $H_2SO_4$ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur, $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$ .....   | 49 |
| <b>Figure III.3</b> : Courbes de polarisation anodiques de l'acier dans $H_2SO_4$ 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur, $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$ .....   | 50 |
| <b>Figure III.4</b> : Courbes de Tafel relative de l'acier dans $H_2SO_4$ 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur .....   | 51 |
| <b>Figure III.5</b> : (a) Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteur NE dans $H_2SO_4$ 0,5 M à $E_{corr}$ . (b) Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme d'impédance obtenu en présence de NE..... | 55 |
| <b>Figure III.6</b> : Variations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert en fonction de la concentration en inhibiteur (valeurs déduites de la Figure III.5a) .....   | 56 |
| <b>Figure III.7</b> : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier dans $H_2SO_4$ 0,5M en présence de NE .....  | 59 |
| <b>Figure III.8</b> : Diagrammes de Nyquist de l'acier obtenus à différents temps d'immersion dans une solution (a) $H_2SO_4$ 0,5 M et (b) $H_2SO_4$ 0,5 M + 4 g.L <sup>-1</sup> de NE .....   | 61 |
| <b>Figure III.9</b> : Variation de $R_t$ en fonction du temps d'immersion à $E_{corr}$ .....   | 62 |
| <b>Figure III.10</b> : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans $H_2SO_4$ 0,5 M (a) seul et (b) contenant 4 g.L <sup>-1</sup> de NE, $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$ .....  | 63 |
| <b>Figure III.11</b> : Variation de $\ln i_{corr}$ en fonction de $1/T$ pour l'activation de l'acier dans $H_2SO_4$ 0,5 M en absence et en présence de 4 g.L <sup>-1</sup> de NE.....  | 66 |

Les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers, qui sont des alliages à base de fer, constituent les matériaux hautement recommandés pour plusieurs activités industriels, sont malheureusement le siège de la corrosion lorsqu'ils sont exposés aux milieux naturels agressifs. C'est en raison de leur faible coût, de leur force mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures, etc.), puisqu'ils offrent une faible résistance à la corrosion.

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. En effet, on estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations [1]. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques [2].

Afin de lutter contre cette dégradation, diverses méthodes de protections ont été mises au point et qui ont toutes l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi les plus utilisées, la protection par inhibiteurs de corrosion qui a pris un essor considérable, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. En effet, l'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion dans différents milieux [3].

Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [4]. Les inhibiteurs 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. Ces inhibiteurs sont souvent des substances minérales tels que les chromates, les nitrites, les sulfures, les phosphates, les polyphosphates [5] et des substances organiques. L'inconvénient principal est que la plupart de ces inhibiteurs sont

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

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible 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 toxique comme inhibiteurs de corrosion [6].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, etc.) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables. Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives mondiales car écologiquement inacceptables [7].

L'objectif de notre travail est de tester une nouvelle formulation inhibitrice qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. L'inhibiteur testé est un extrait brut de la plante d'ortie, du nom scientifique « *Urtica dioica* L. » qui pousse abondamment dans la région de Bouira. Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches [8].

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), l'extrait de la plante d'ortie est obtenu par la méthode à reflux en mettant la poudre sèche dans de l'eau distillée et chauffée jusqu'à l'ébullition pendant une heure. Nous avons choisi l'eau comme solvant d'extraction pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

Cet extrait aqueux (noté NE) sera ensuite utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans un milieu aqueux connus pour son agressivité vis-à-vis de ce métal, à savoir l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  à 0,5M).

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :



**Le premier chapitre** constitue 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 second chapitre** présente la mise en place du montage d'extraction et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, voltampérométrie et impédance électrochimique).

**Le troisième chapitre** présente les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par l'extrait de la plante d'ortie dans le milieu agressif  $H_2SO_4$  à 0,5M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion et la température).

En fin 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.



- [1] H. Faiz, « Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel », Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, 2012.
- [2] M. Faustin, « 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) », Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [3] P. A. Schweitzer, « Fundamentals of Corrosion. Mechanisms, Causes, and Preventative Methods », CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- [4] V. S. Sastri, « Corrosion Inhibitors Principles and Applications », Edition John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [5] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de Doctorat, Université de Pitești-Roumanie, 2011.
- [6] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, B. Saidani, « Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts », *Pigment & Resin Technology* 43 (2014) 127-138.
- [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] F. Draghi « L'ortie dioïque (*Urtica dioica L.*) : Etude bibliographique » Thèse de Doctorat, Université de Nancy I, 2005.

## I.1. Introduction

La corrosion peut être définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4 % du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25 % des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et d'une meilleure application des techniques de protection [1].

Les aciers sont largement employés pour les structures industrielles, ils sont souvent employés dans les stations de pompes et les conduites d'eau qui se corrodent au contact des eaux naturelles surtout dans le sud. L'eau naturelle contient du chlorure de sodium et de sulfate de sodium qui malheureusement, constituent le plus souvent des milieux agressifs pour l'acier. Leur résistance à la corrosion dépend fortement d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les contraintes qui lui sont imposées, etc. [2].

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion [3], l'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [1].

Le but de ce chapitre consiste à rappeler les données bibliographiques nécessaires pour positionner le contexte de notre étude. On y décrira tout d'abord le phénomène de corrosion et en particulier la corrosion de l'acier. On introduira ensuite des notions sur les inhibiteurs de corrosion notamment l'amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes.

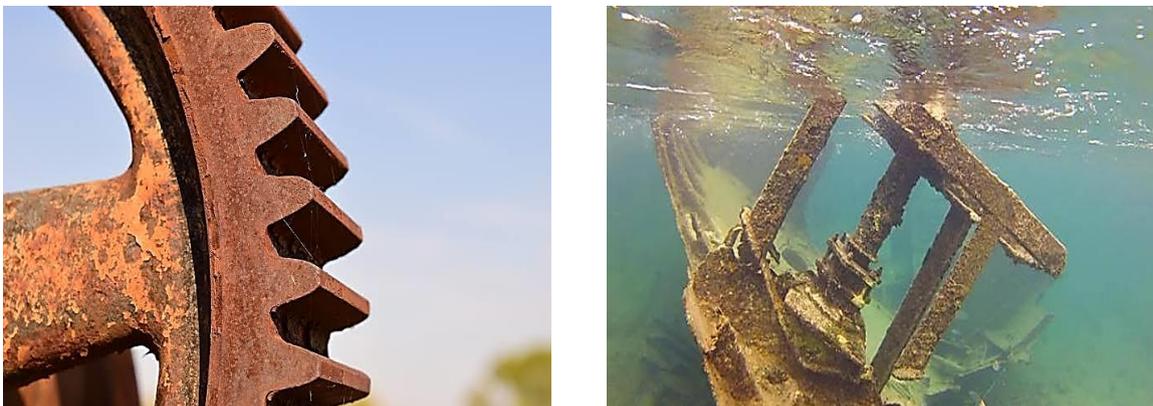
## I.2. Généralités sur la corrosion

### I.2.1. Définition

D'après la norme internationale **ISO 8044:1999**, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative

de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [4]. Ou encore comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [5, 6].

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (Figure I.1).



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

### **I.2.2. Type de la corrosion**

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en matière d'une partie de celui-ci sous l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être l'oxygène et/ou constituants de l'air ( $H_2O$  humide,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , brouillard salin, etc.), d'un gaz chaud ( $O_2$ ,  $CO$ , etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu, etc.). Le solide ainsi corrodé tend à réagir pour former un composé (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) plus stable [5]. Les phénomènes qui engendrent la corrosion permettent de distinguer trois types de corrosion :

#### **I.2.2.1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur l'action de gaz ( $O_2$ ,  $H_2S$  et  $CO_2$ ) [7, 8]. Dans ce cas, on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins

protecteur [9, 10]. Ce type de corrosion est généralement rencontré dans les industries produisant ou utilisant les acides [11].

### I.2.2.2. Corrosion électrochimique

Les métaux ne sont en général pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique [12] qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte [7, 13]. Par ailleurs, elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [14]. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de l'hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique [10], de ce fait, un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ;  $H_2O$ ,  $H_2$ , etc., sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [7, 13].

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher [15] :

- **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux ;
- **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions  $H^+$ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions  $OH^-$  par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations, etc.) ;
- **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même ;
- **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même.

#### • Mécanisme de la corrosion électrochimique

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode,

conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) [16] :



Avec : **Red** est la forme réduite, **Ox<sup>n+</sup>** est la forme oxydée.

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

❖ Réaction d'oxydation d'un métal  $M$  en ions  $M^{n+}$  [16].



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

- En milieu acide et désaéré :



- En milieu acide et aéré :



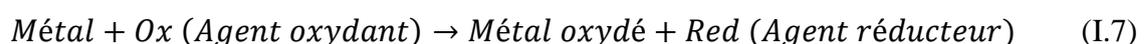
- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



### I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, sur le matériau métallique [9]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [11].

### I.2.3. Facteurs de corrosions

| Facteurs de milieu corrosif  | Facteurs métallurgiques   | Facteurs définissant les conditions d'emploi  | Facteurs dépendant de temps   |
|--|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif</li> <li>- Teneur en oxygène</li> <li>- pH du milieu</li> <li>- Température</li> <li>- Pression</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition de l'alliage</li> <li>- Impuretés</li> <li>- Traitement thermique</li> <li>- Traitement mécanique</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Forme des pièces</li> <li>- Emploi d'inhibiteur</li> <li>- Procédés d'assemblage</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillessement</li> <li>- Tension mécanique</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs</li> </ul> |

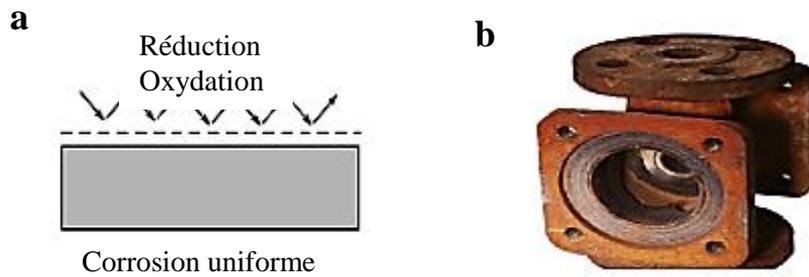
### I.2.4. Forme de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [17, 18] :

- corrosion uniforme,
- corrosion localisée.

#### I.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

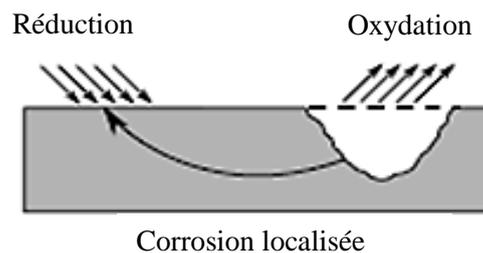
La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.2) [19]. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [20]. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux [21].



**Figure I.2 :** *a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [22, 23].*

#### I.2.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Figure I.3), elle peut avoir plusieurs formes [24, 25]. De façon globale, Si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [6].



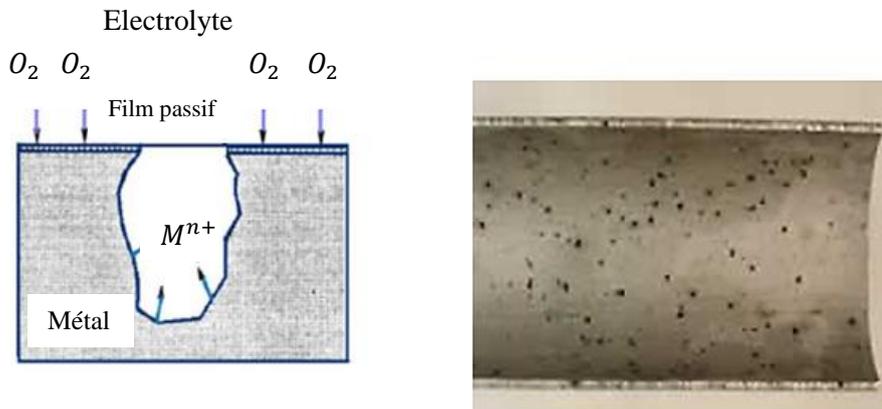
**Figure I.3 :** *Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [22].*

Les différentes formes de la corrosion localisée sont :

##### a) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure I.4) [26]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces [19]. Le phénomène de piqûration, de nature stochastique, est souvent difficile à prédire. Sa cinétique

peut être élevée. La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées [27].



**Figure I.4 :** Corrosion par piqûres [28].

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la Figure I.5. Il existe des formes étroites et profondes (Figure I.5(a)), des piqûres cavernieuses (Figure I.5(b)) ou des formes hémisphériques (Figure I.5(c)), souvent décrites dans la littérature [29, 30].



**Figure I.5 :** Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernieuse (c) hémisphérique [31].

### b) Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [17]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons [21].



*Figure I.6 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [32].*

### c) Corrosion caverneuse

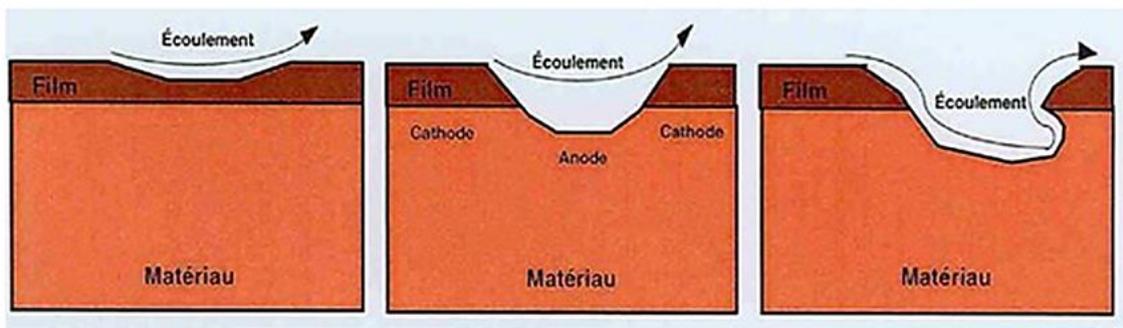
La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique [33]. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [4]. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de la pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles, etc. [34].



*Figure I.7 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [33].*

### d) Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) [19], elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (voir la Figure I.8) [33].



1 : Erosion du film

2 : Corrosion du matériau

3 : Evolution de l'attaque

**Figure I.8 :** Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [32].

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [33] et se développe progressivement selon trois étapes telles que cela est représenté sur la Figure I.9 [17].



**Figure I.9 :** Étapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [23].

### e) Corrosion galvanique

Dite aussi corrosion bimétallique c'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [20, 23, 33] (Figure I.10). Cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des installations. Par exemple, des erreurs de montage de la statue de la liberté occasionne l'accès d'eau a des dispositifs constitués d'alliages cuivreux et d'acier au carbone dont la corrosion s'est trouvée accélérée de façon importante par contact avec les alliages cuivreux [21].

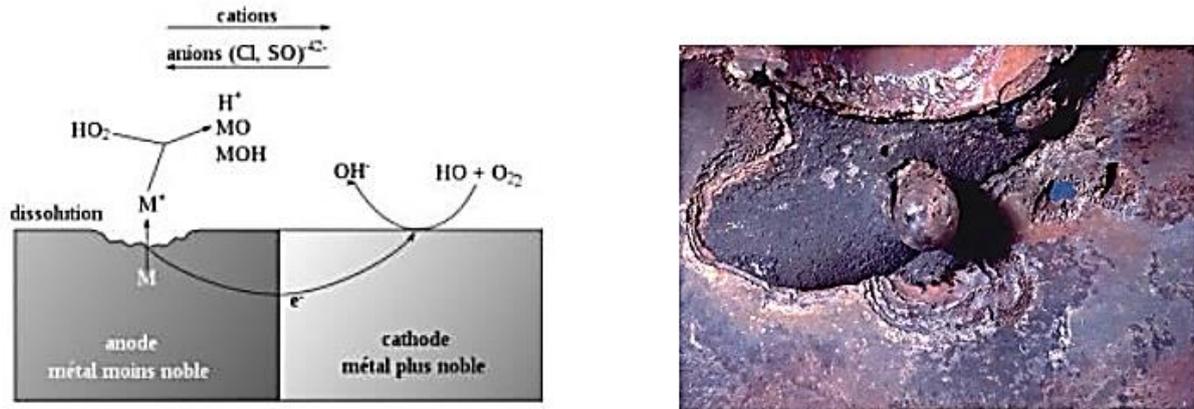


Figure I.10 : Corrosion galvanique [4].

### f) Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [19]. Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de trois paramètres :

- La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50 °C ;
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- La corrosivité du milieu : présence de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ou milieux caustiques  $\text{NaOH}$ , les milieux chlorurés et meilleurs même dans les milieux  $\text{H}_2\text{S}$  [34].

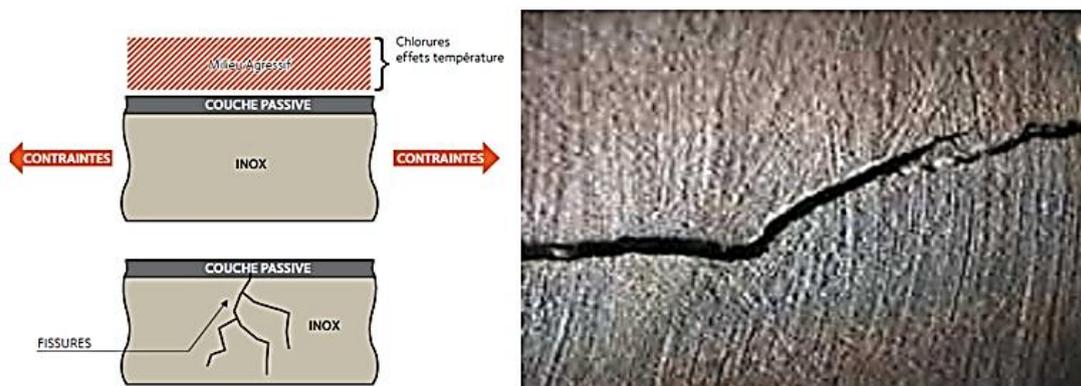
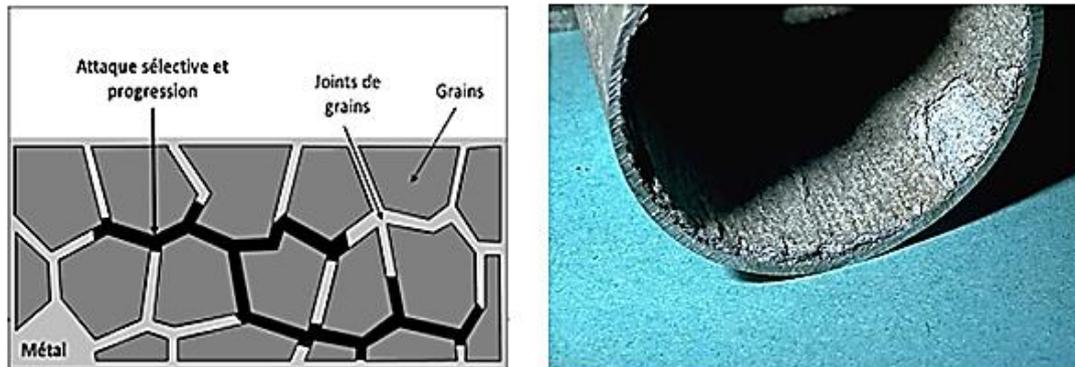


Figure I.11 : Corrosion sous contrainte.

### g) Corrosion intergranulaire

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la

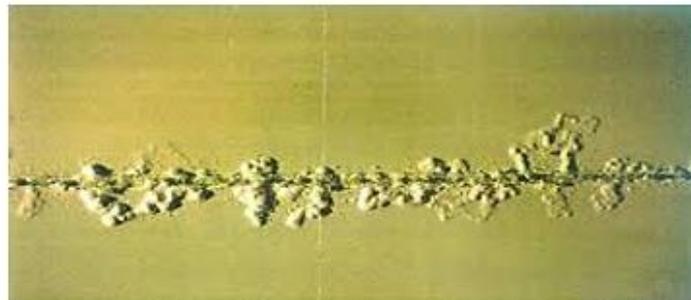
composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [35].



*Figure I.12 : Corrosion intergranulaire.*

#### **h) Corrosion filiforme**

C'est la forme de la corrosion qui se produit dans certains revêtements sous forme de filaments filiformes distribués aléatoirement comme la peinture par exemple (Figure I.13) [36].



*Figure I.13 : Corrosion filiforme.*

### **I.3. Méthodes d'étude de la corrosion**

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [36].

### I.3.1. Méthodes classiques

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

#### I.3.1.1. Mesures de perte de masse

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

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (I.8)$$

Avec :

$v_{corr}$  : vitesse de corrosion (cm/an).

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

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

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

#### I.3.1.2. Dosages de la concentration de cations $M^{n+}$ en solution

$$v_{corr} = \frac{\Delta C}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} V \quad (I.9)$$

Avec :

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

$V$  : volume de solution (L).

**I.3.1.3. Exploitation de la réaction de réduction :** à condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. La mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$V_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{Pour un cation divalent}) \quad (I.10)$$

Avec :

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

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

$M$  : masse molaire d'acier (g/mol).

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

#### I.3.1.4. Mesure de perte d'épaisseur

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

### I.3.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories : méthode stationnaire (courbes de polarisation) et méthode transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)). Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre II.

## I.4. Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre 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 objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [39, 40].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications, etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [41].

### I.4.1. Protection cathodique

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans

la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique.

#### I.4.2. Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ( $E_{corr} < E_{passif}$ ). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à  $I_{passif}$ ). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [5].

#### I.4.3. Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. 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 [42, 43].

#### I.4.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion

##### I.4.4.1. Définition

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

Un inhibiteur de corrosion 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* » [44].

#### I.4.4.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- Être stable en présence d'autres constituants ;
- Être stable dans le domaine de températures utilisé ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [45].

#### I.4.4.3. Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
  - Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
  - L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou

dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [46].

#### I.4.4.4. Classes d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

**\* leur composition chimique**

- inhibiteurs organiques ;
- inhibiteurs inorganiques (minéraux).

**\* leur mode d'action**

- inhibiteurs d'adsorption ;
- inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

**\* la nature électrochimique du processus**

- inhibiteurs anodiques ;
- inhibiteurs cathodiques ;
- inhibiteurs mixtes.

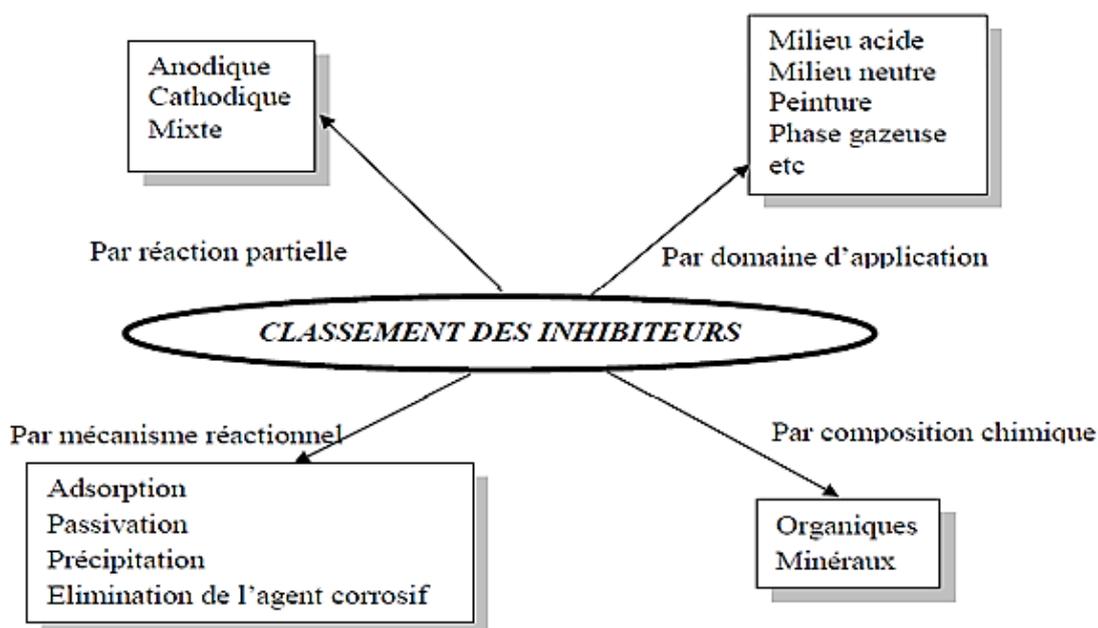


Figure I.15 : Classement des inhibiteurs de corrosion [47].

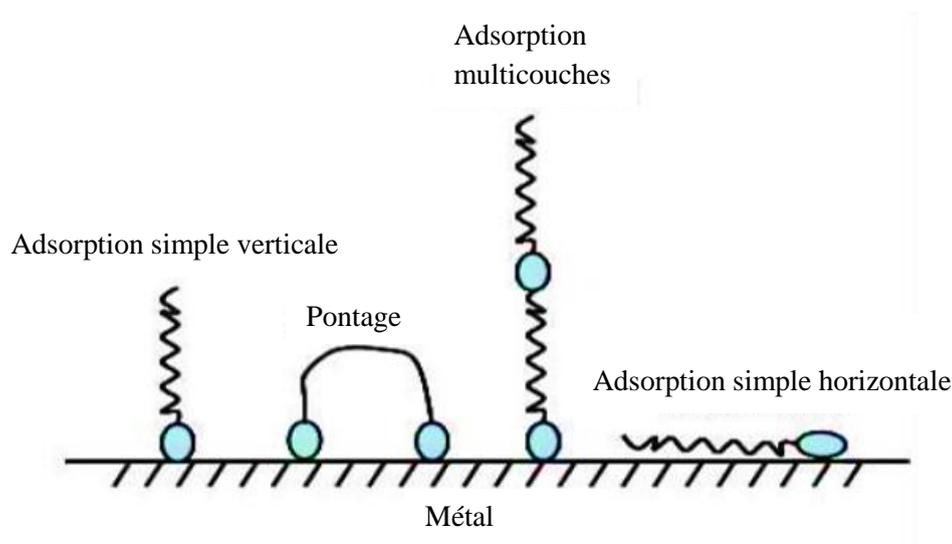
### I.4.5. Nature des molécules de l'inhibiteur

#### I.4.5.1. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans des conditions précisées [48]. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical *amine* (-NH<sub>2</sub>),
- Le radical *mercapto* (-SH),
- Le radical *hydroxyle* (-OH),
- Le radical *carboxyle* (-COOH).



**Figure I.16 :** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [49].

#### I.4.5.2. Inhibiteurs minéraux

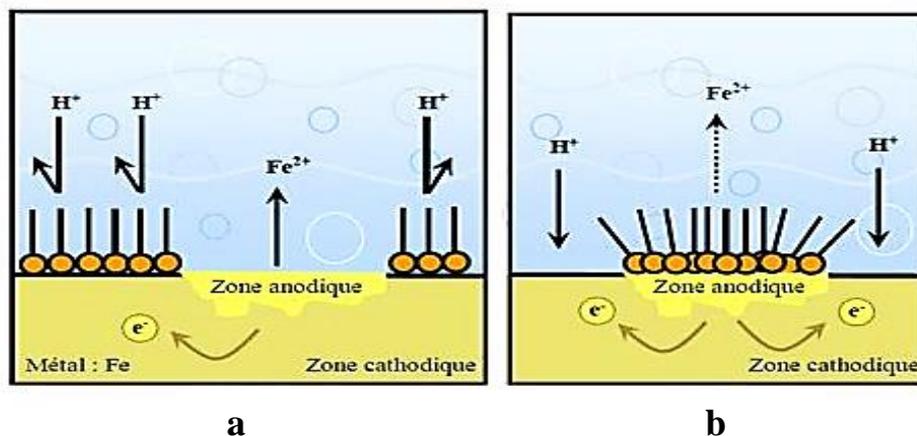
Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution

et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). 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 [47].

#### I.4.6. Mécanismes d'action électrochimique

Une autre façon est de les classer en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors [50] : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux (Figure I.17).



**Figure I.17 :** Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

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, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

#### I.4.7. Mécanismes d'action interfaciale

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion et un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure interfaciale.

#### I.5. Inhibition de la corrosion des métaux par des substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques ou cancérigènes vis-à-vis des êtres humains. Ils peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [51]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

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

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

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

En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélidoine (*chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage  $H_2SO_4$ . L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes, etc. Même la

présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à sa protection contre la corrosion.

En 1964, les tanins et leurs dérivées ont été utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [52]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [53] rapportent sur l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les bains acides. Aussi, les extraits de lawsonia, de miel, d'opuntia, de ficus et d'huile de jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [54].

Saleh et al. ont étudié les extraits issus des écorces d'orange, de mangue, d'opuntia et des feuilles d'aloé vera, comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu acide [55]. Khamis et al. ont montré que les herbes (coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide [56].

Les acides aminés utilisés en tant qu'inhibiteurs vert et leurs effets d'inhibition de la corrosion du cuivre ont été étudiés par la technique de perte de poids et la méthode de polarisation électrochimique [57]. Les résultats obtenus ont montré que la valine et la glycine augmentent la vitesse de corrosion, tandis que l'arginine, la lysine, et la cystéine inhibent le processus de corrosion, avec la cystéine étant le meilleur parmi les acides aminés testées.

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu  $H_3PO_4$  1 M par l'*Artemisia herba-alba* a été réalisée par Boudalia et al. [58]. Les résultats obtenus ont montré que l'huile essentielle d'*Artemisia* réduit considérablement la vitesse de dissolution de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 88 % pour une concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . L'effet de la température a également été étudié dans la gamme de température allant de 298 à 353 °K, les résultats obtenus ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température et que l'adsorption est de type Langmuir.

Les extraits bruts de feuilles de *Pterocarpus santalinoides* obtenus en utilisant de l'eau, de l'éthanol et du méthanol comme solvant d'extraction ont été étudiés comme inhibiteurs de la corrosion l'acier en milieu HCl 1M par Ahanotu et al. [59]. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice et qu'elle suit l'ordre suivant :

extrait éthanolique > extrait méthanolique > extrait aqueux

L'effet inhibiteur de l'extrait de la plante *Sida cordifolia*, un sous-arbrisseau vivace de la famille des Malvaceae, sur la corrosion de l'acier doux en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M a été étudié en utilisant des mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et des techniques de

spectroscopie d'impédance électrochimique [60]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 99 % a été obtenue en présence d'une concentration en extrait de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  et l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les mêmes auteurs ont également étudiés l'effet de l'extrait de la plante *Cuscuta reflexa* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M [61]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration croissante en extrait, mais diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier a été en conformité avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Bagga et al. ont étudié l'effet de l'extrait de tige de *Ficus Racemosa* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N [62]. Les données de la polarisation potentiodynamique ont révélé un mode d'inhibition mixte. L'étude de la température a indiqué une diminution de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules d'extrait sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption ont été calculés. Les principaux constituants chimiques présents dans l'extrait de tige de *Ficus Racemosa* ont été identifiés par CG-SM et ont été classés principalement en triterpènes, stérols, acides gras à longue chaîne, nucléosides puriques et alcènes à longue chaîne. Les analyses MEB et AFM ont confirmé la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier doux.

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

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

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

C'est dans ce contexte que nous nous intéressons aux extraits bruts de la plante d'ortie qui sont testés en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.

## I.6. Méthodes d'extraction

### I.6.1. Extraction à reflux

Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition. Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation (Figure I.18). Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissant par retomber dans le vase à réaction.

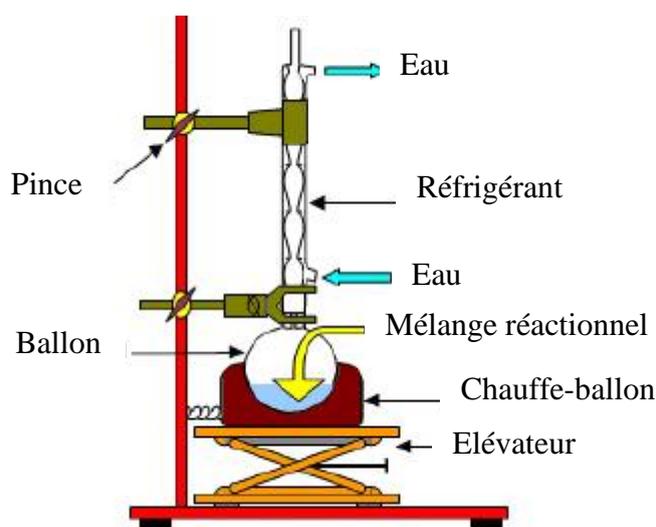


Figure I.18 : Montage de chauffage à reflux simple.

### I.6.2. Infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur les plantes (ou encore à jeter les plantes dans le récipient contenant de l'eau bouillante) au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on le laisse infuser pendant le temps nécessaire. Le temps d'infusion est variable suivant la nature de la plante (racines, tiges, etc.) : de dix minutes à une heure. C'est par l'infusion que sont traitées les plantes médicinales les plus couramment utilisées : camomille, menthe, thé, tilleul, verveine, etc.

### I.6.3. Décoction

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

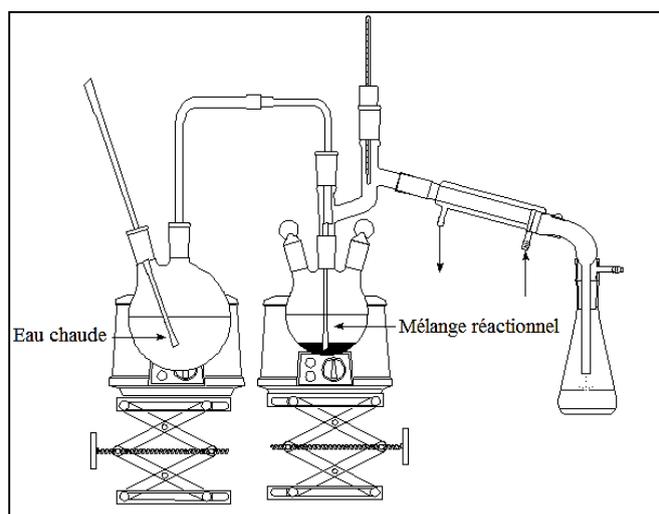
pendant un temps plus ou moins long selon les espèces, en général de 10 à 30 minutes. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en menus morceaux, puis de passer la tisane en expriment.

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 la décomposition des substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels [63].

#### I.6.4. Entraînement à la vapeur d'eau

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

Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière en deçà de la matière végétale contenue dans un alambic. A son passage, la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle des plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts [64].



*Figure I.19 : Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur).*

### I.6.5. Extraction au Soxhlet

Une des méthodes d'extraction les plus utilisées est l'extraction au Soxhlet. Elle est particulièrement adaptée pour les échantillons qui présentent de faibles rendements d'extraction car elle permet d'extraire de grandes quantités d'échantillon. L'échantillon est introduit dans un filtre et le tout est placé dans le réservoir du Soxhlet (Figure I.20). Le solvant est placé dans le ballon sous-jacent et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir.

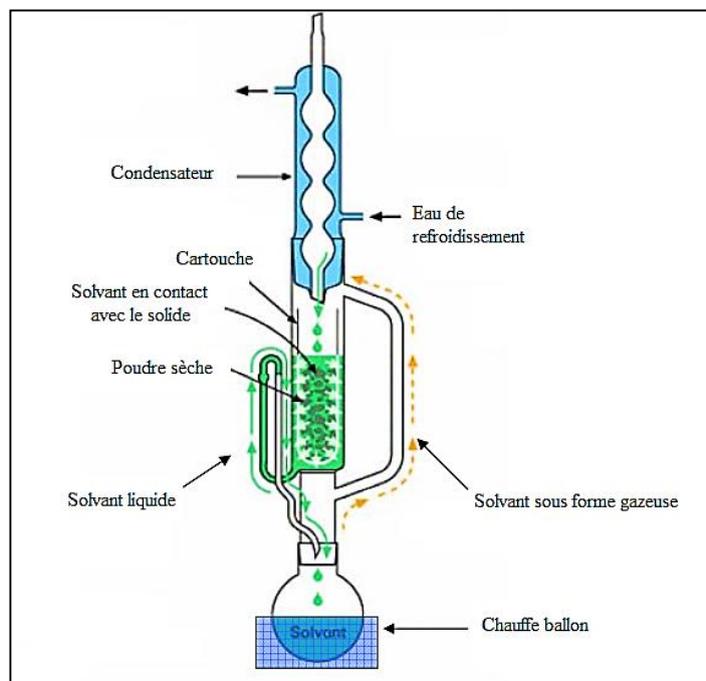


Figure I.20 : Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet.

Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon, et un nouveau cycle recommence. Les durées d'extraction varient de 1 à 24 heures, la quantité d'échantillon de 1 g à 50 g, le type et la quantité de solvant varient de 150 à 300 mL en fonction des auteurs. Les solvants les plus utilisés sont le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [65].

## I.7. Ortie [66]

### I.5.1. Introduction

L'ortie (*Urtica Dioica* L.) est une plante vivace qui peut mesurer jusqu'à 1,50 m de haut. Les feuilles sont opposées, pointues avec des dentures triangulaires sur les bords. Les fleurs apparaissent dès le mois de juin jusqu'en octobre. Elles sont de couleur verte et très petite.

L'ortie est constituée de flavonoïdes, d'histamine, de l'igname de vitamine A, C, E, B2, B5, D et K, de chlorophylles (10 à 60 %), de tanin, de potassium, de calcium, de l'acide silicique, de fer, de soufre, de manganèse, de silice, de phosphore et de carotène.

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

### I.5.2. Classification et caractéristiques

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

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

### I.5.3. Propriétés

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



*Figure I.21 : Plante d'ortie.*

## **I.6. Conclusion**

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

Les inhibiteurs de corrosion présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'année, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple métal – milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leur limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

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

- [1] M. Faustin, « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [2] K. Dob, « Étude de la résistance à la corrosion d'un acier au carbone en milieu Aqueux, Influence des traitements thermiques », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2012.
- [3] I. 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, 2018.
- [4] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [5] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12 », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [6] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature », *Pure and Applied Chemistry* 61 (1989) 19-22.
- [7] 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, 2008.
- [8] D. Nadir, R. Rabah ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; Livre Edition : 1.03.4278 (2004) Pages (6-7).
- [9] M. Lebrini « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide » Thèse de Doctorat, Université de Lille, 2005.
- [10] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, Edition Masson, Paris, 1991.
- [11] S. Bradford « Corrosion and Protection » Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [12] G. TrabANELLI, V. Carassiti « Corrosion Science and Technology » Plenum Press, New York (1970).
- [13] S. Bensaada. « Cours de corrosion », Livre en ligne.
- [14] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, 1998.
- [15] L. Jacques, « Protection contre la corrosion », Techniques de l'ingénieur, France, 1990.
- [16] B. Messaoudi « Étude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2003.

- [17] 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).
- [18] N. Akilal, « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2004.
- [19] 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.
- [20] S. Kherraf, « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [21] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie. Du minerai au matériau », Edition Dunod, Paris, 2002, p. 959.
- [22] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [23] A. Col, M. Colombié, « Phénomènes de Corrosion, les différentes formes de corrosion aqueuse », Edition Dunod, 2010.
- [24] J.C. Scully, « Corrosion. Protection. Principes fondamentaux », Edition Masson, Paris, 1995, p. 93.
- [25] B. F. Brown, A. Agrawal, « Localised Corrosion », Edition R. W. Staehle, NACE, Houston, Texas, 1974.
- [26] C. Nargel, « Corrosion de l'aluminium », Edition Dunod, Paris, 1999, p. 92.
- [27] C. F. Perez Brokate, « Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [28] S. Tricoit, « Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : Contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [29] J. Newman, D. N. Hanson, K. Vetter, « Potential distribution in a corroding pit », *Electrochimica Acta* 22(1977) 829-831.
- [30] R. M. Pidapartiet, R. K. Patel, « Investigation of a single pit/defect evolution during the corrosion process », *Corrosion Science* 52 (2010) 3150-3153.

- [31] D. Di Caprio, C. Vautrin-UI, J. Stafiej, J. Saunier, A. Chaussé, D. Féron, J. P. Badiali, « Morphology of corroded surfaces: Contribution of cellular automaton modelling », *Corrosion Science* 53 (2011) 418-425.
- [32] M. Khaled, « L'inhibition de la corrosion par des ions dithiolylium synthétisés », Mémoire de Magister, université d'Ouargla, 2009.
- [33] 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, 2016.
- [34] F. Bentiss, « Hétérocycles Pentaatomiques: Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes », Habilitation A Diriger Des Recherches, Université des Science et Technologies de Lille, 2006.
- [35] L. Docros, « Le soudage manuel à l'arc électrique », Edition J. -B. Baillièrre et Fils, Paris, 1971, p. 5.
- [36] R. Baboian, « NACE Corrosion Engineer's Reference Book », NACE International the corrosion society, Houston, 2002.
- [37] M. A. Khenadeki, « Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide Chlorhydrique », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2013.
- [38] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques » Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2004.
- [39] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. *Mécanique et ingénierie des Matériaux*. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.
- [40] B. Houda, « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.
- [41] 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 », These de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [42] T. Nguyen Le Hien, « Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2002.

- [43] G. Mallazo, « Electrochimie T2 applications industrielles » Edition Dunod, Paris, 1989.
- [44] G. Trabanelli, V. Carassiti, « Corrosion Science and Technology », Plenum Press, New York, 1970.
- [45] M. Henriquez De Gonzalez, « Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [46] O. Dob, « formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » Mémoire de Magister, Université de skikda, 2008.
- [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 (2001).
- [48] I. F. Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [49] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, 1999.
- [50] O. L. Riggs, « Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors », Edition C.c. Nathan, NACE, Houston, 1973, pp. 7-27.
- [51] A. Bouyanzer, B. Hammouti, « A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel », Pigment and Resin Technology 33 (2004) 287.
- [52] K. Srivatsava, B. Sanyal, « Proceedings of the Symposium of Cathodic Protection », Defence Research Laboratory, Kanpur, India (1973) p. 1-4.
- [53] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, « Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil », Applied Surface Science 252 (2006) 6212.
- [54] A. Bouyanzer, L. Majidi, B. Hammouti, « Inhibition of steel corrosion in 1m HCl by essential oil of cedre », Physical and Chemical News 37 (2007) 70.
- [55] R. M. Salah, A. A. Ismail, A. A. El Hosary, « Corrosion inhibition by naturally occurring substances. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids », British Corrosion Journal, 17 (1982) 131-135.
- [56] E. Khamis, N. Alandis, « Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel », Material wissenschaft und Werkstofftechnik, 33 (2002) 550-554.

- [57] V. Moutarlier, B. Neveu, M. P. Gigardet, « Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors », *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2052-2058.
- [58] M. Boudalia, R. M. Fernández-Domene, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Guenbour, J. García-Antón, « Green approach to corrosion inhibition of stainless steel in phosphoric acid of *Artemisia herba alba* medium using plant extract », *Journal of Materials Research and Technology* 8 (2019) 5763-5773.
- [59] C. C. Ahanotu, I. B. Onyechu, M. M. Solomon, I. S. Chikwe, O. B. Chikwe, C. A. Eziukwu, « *Pterocarpus santalinoides* leaves extract as a sustainable and potent inhibitor for low carbon steel in a simulated pickling medium », *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 15 (2020) 100196.
- [60] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, A. Kumar, « Use of *Sida cordifolia* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  », *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (2018) 694-700.
- [61] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, « Investigation of corrosion inhibition effect and adsorption activities of *Cuscuta reflexa* extract for mild steel in 0.5 M  $H_2SO_4$  », *Bioelectrochemistry* 124 (2018) 156-164.
- [62] M. K. Bagga, R. Gadi, O. S. Yadav, R. Kumar, R. Chopra, G. Singh, « Investigation of phytochemical components and corrosion inhibition property of *Ficus racemosa* stem extract on mild steel in  $H_2SO_4$  medium », *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 4699-4707.
- [63] 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, 2010.
- [64] C. J. Guy, J. F. Ida, D. Lord, « Essential oils and microwave, extracts of cultivated plants », *Perfumer and Flavorist* 17 (1992) 34.
- [65] P. I. Penchev, « Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2010).
- [66] J. E. Chrubasik, B. D. Roufogalis, H. Wagner, S. A. Chrubasik, « A comprehensive review on nettle effect and efficacy profiles, Part I: *Herba urticae* », *Phytomedicine* 14 (2007) 423.

*La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal. Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.*

*Par la suite, nous décrirons les conditions expérimentales et les différents appareils que nous avons utilisés pour réaliser cette étude.*

## **II.1. Méthodes électrochimiques**

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée.

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques permettant tout d'abord de tester l'inhibiteur et de déterminer les concentrations efficaces pour une bonne protection contre la corrosion, puis elles sont utilisées pour déterminer les mécanismes d'action de cet inhibiteur.

### **II.1.1. Mesure gravimétrique**

Les méthodes électrochimiques sont considérées comme non destructives mais entachées d'erreurs en raison des approximations dues aux hypothèses de calcul [1, 2]. La méthode gravimétrique (ou mesure de perte de masse) qui est assez précise est largement utilisée. Cependant, elle présente trois inconvénients, elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai, contrairement aux méthodes électrochimiques qui donnent des vitesses instantanées. Pour déterminer correctement la perte de masse d'un échantillon corrodé, il est nécessaire d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant la pesée. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant un temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [3].

### II.1.2. Techniques électrochimiques

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires dites transitoires [4, 5].

#### a. Tracé des courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique de l'électrode de travail [6].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ( $b_c$  et  $b_a$ ) ainsi que les résistances de polarisations ( $R_p$ ). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation (Figure II.1) est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques ( $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [7].

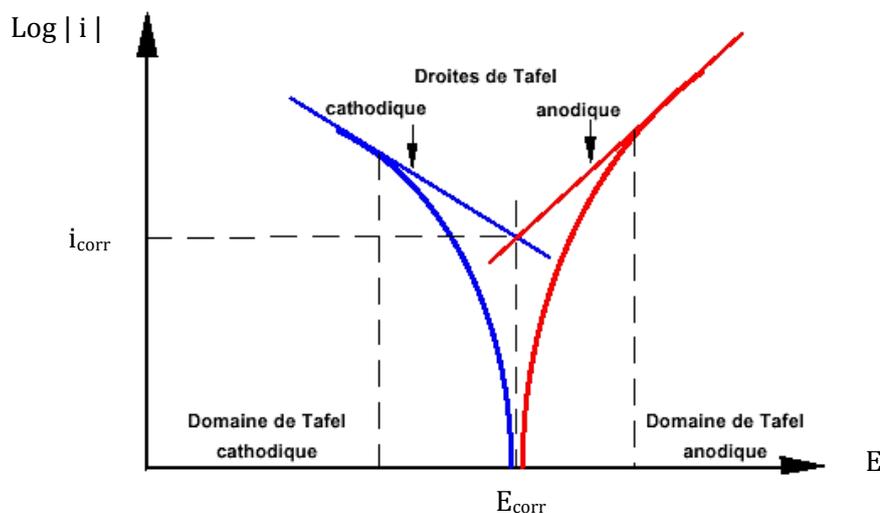


Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

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.

### **b. Méthodes transitoires : 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 interfacial 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 [8] :

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

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel est enregistré (Figure II.2). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et de l'allure de la courbe courant-tension [9]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.1), avec  $\omega$  la pulsation liée à la fréquence de modulation  $f$  par  $\omega = 2\pi f$ .

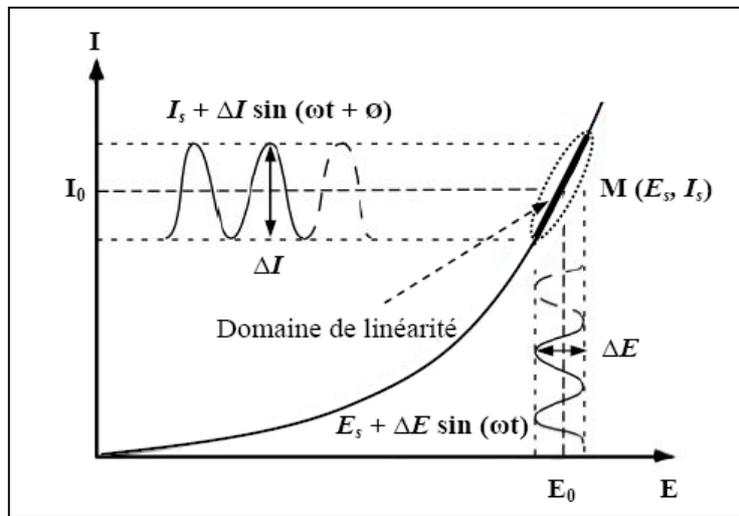
$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.1})$$

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

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$\phi$  : phase de la fonction de transfert.



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

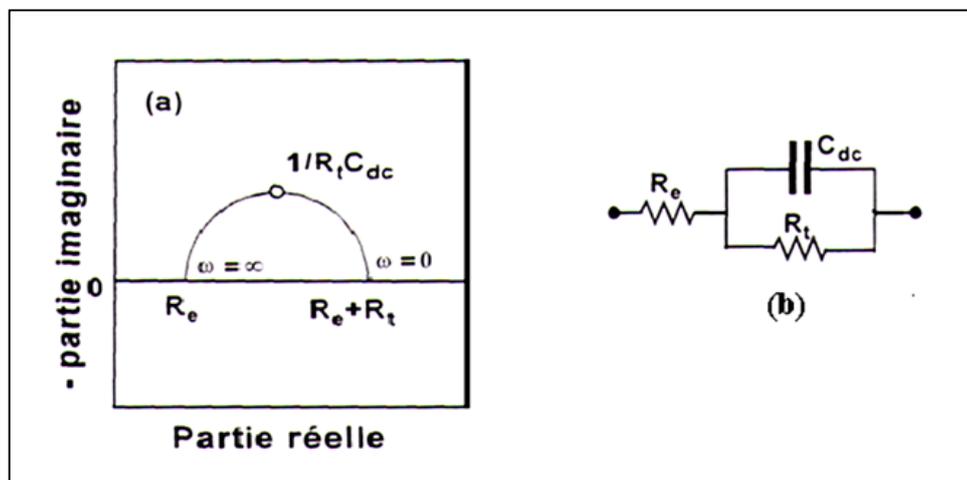
$R_e$  : Résistance de l'électrolyte.

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

$C_{dl}$  : Capacité de double couche.

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

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



**Figure II.3 :** (a) Impédance  $Z(\omega)$  dans le cas d'un transfert de charge et (b) le schéma électrique équivalent.

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

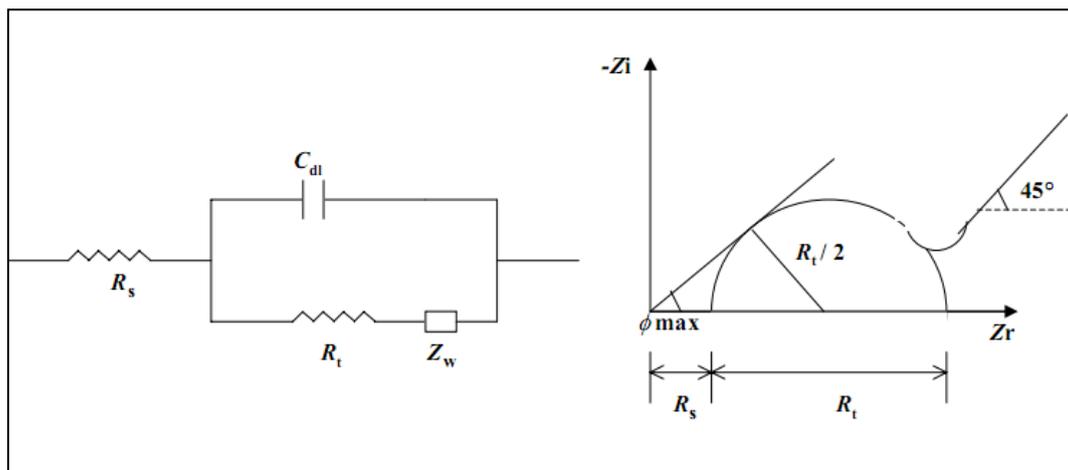
$$C_{dl} = 1/2\pi R_t f_m \quad (\text{II.7})$$

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

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

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

Le circuit équivalent correspondant décrit une interface électrochimique simple :  $R_e$  représente la résistance de l'électrolyte,  $R_t$  la résistance de transfert de charge et  $C_{dl}$  la capacité de double couche. Le diagramme de ce système peut être représenté de deux manières différentes [10, 11]. 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 [11]. 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 :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dl}} \quad \text{avec} \quad C_{dl} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{II.10})$$

où  $C_{dl}$  est la capacité,  $\varepsilon$  la constante diélectrique relative du film,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ),  $A$  surface active et  $d$  l'épaisseur du film.

## II.2. Conditions expérimentales

### II.2.1. 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 [12]. 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.).

La composition du matériau testé dans cette étude est donnée dans le tableau II.1. L'acier utilisé 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.

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

| Éléments   | 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.2.2. Les milieux électrolytiques

#### a. Solution corrosive

Afin d'étudier et de caractériser l'efficacité de l'extrait de la plante d'ortie sur la protection de l'acier contre la corrosion, une solution contenant de chlorure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (98 %) en utilisant de l'eau distillée est testée comme milieu corrosif. Le volume de la solution considérée est égal à 50 mL.

### b. Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier ont subi, avant chaque expériences, un polissage avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (de 120 jusqu'à 2500  $\mu\text{m}$ ), ensuite, la surface des échantillons a été rincée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourrait éventuellement rester à la surface.

### c. Préparation de l'extrait de la plante d'ortie

La plante d'ortie récoltée est aussitôt mise à sécher dans une étuve ne dépassant pas 45°C durant deux jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Après séchage, celle-ci est finement broyée afin d'obtenir une poudre homogène.

L'inhibiteur vert est extrait par la méthode à reflux dans l'eau, en mélangeant 10 g de la poudre sèche avec 100 mL d'eau distillée puis chauffé pendant une heure (Figure II.5). Par la suite, le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations.



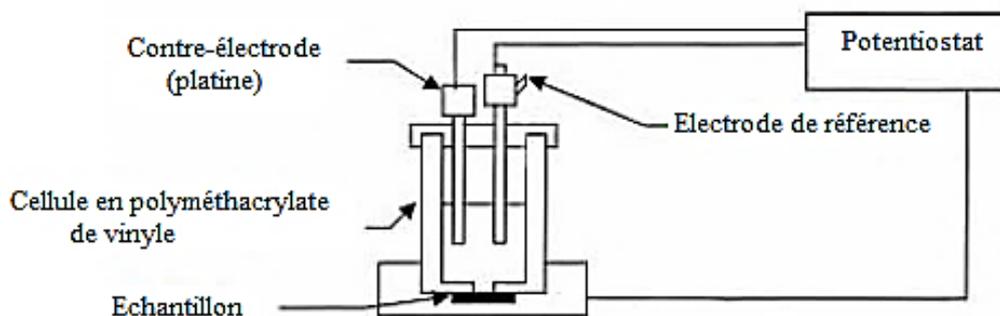
*Figure II.5 : Schéma du montage d'extraction à reflux.*

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 mL du filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé [13]. Avant chaque expérience un volume de la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillée afin d'obtenir une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M et une concentration donnée de l'extrait. Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre 0,4  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et 6  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , en vue de déterminer la concentration optimale.

#### d. Cellules électrochimiques

Les essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique, représentée sur la Figure II.6. Le montage comprend trois électrodes :

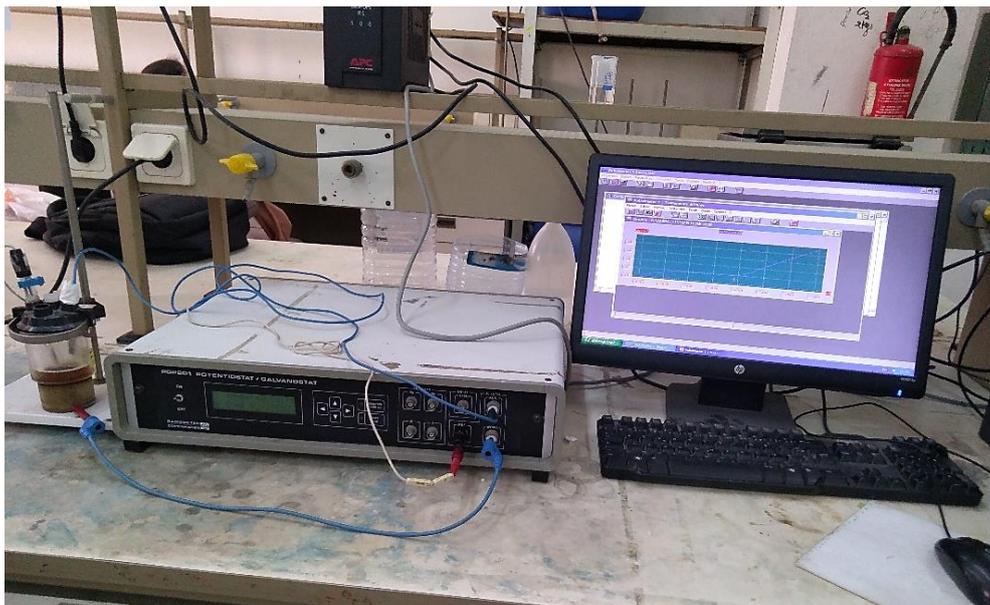
- l'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, est une plaque rectangulaire disposée horizontalement au fond de la cellule. L'aire de l'électrode de travail en contact avec la solution est de  $2,835 \text{ cm}^2$ ,
- une électrode de référence au sulfate saturé (ESS), schématisée par la chaîne électrochimique :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  saturée. Son potentiel normal est de  $+0,658 \text{ V}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- 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. Le volume d'électrolyte dans la cellule est de  $50 \text{ mL}$ .



*Figure II.6 : Schéma du montage électrochimique à trois électrodes.*

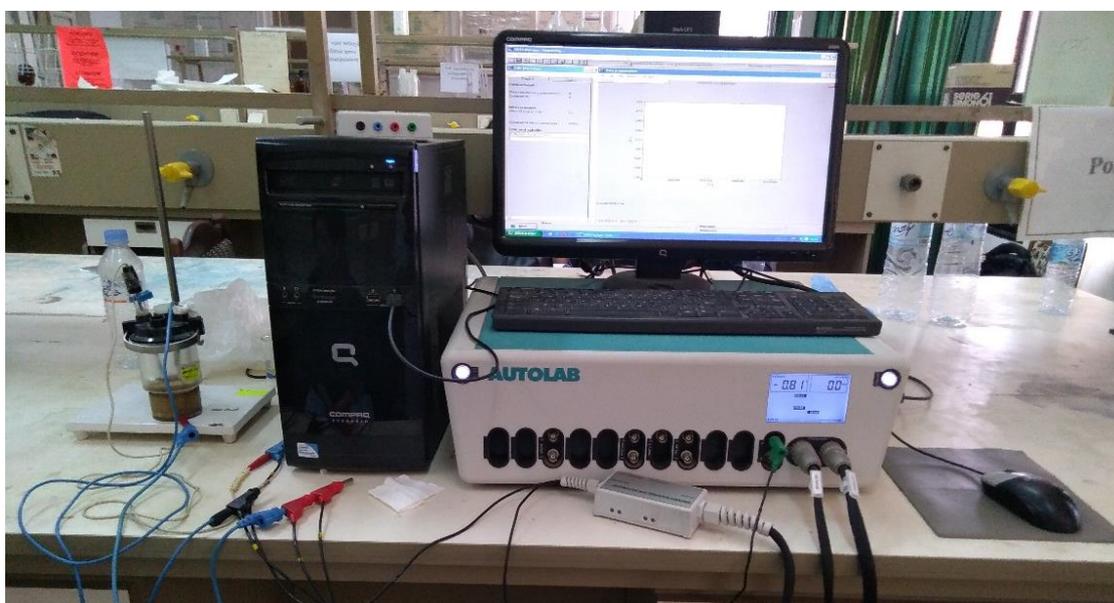
### II.3. Dispositifs expérimentaux

Les essais sont réalisés à l'aide de deux appareils. Le premier est constitué d'un système d'asservissement Potentiostat/Galvanostat de type Tacussel PGP 201. Cet appareil est relié à un PC fonctionnant avec le logiciel Voltmaster, permettant le pilotage du potentiostat, l'acquisition et le traitement des données (Figure II.7).



*Figure II.7 : Dispositif expérimental de mesure, 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 électrochimique (Figure II.8).



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

- [1] K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 2005.
- [2] H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2015.
- [3] M. Bilel, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2011.
- [4] A. Schweitzer, « Corrosion and Corrosion Protection Handbook », Edited by Philip, New York, 1983.
- [5] J. B. Jorcin, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la d'élimination des peintures et de la corrosion des alliages : Al-Cu », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [6] V. G. Levich, « Physicochemical hydrodynamics », prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 1962.
- [7] B. Mezhoud, « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers », Mémoire de Magister, Université de Constantine, 2011.
- [8] B. Messaoudi « Étude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2003.
- [9] V. Nobel Pujol, « Étude de mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures dans le béton », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [10] Z. Khiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfates neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1, 2,4-triazole », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [11] I. Kir, « Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux mémoire de master », Université d'El Oued, 2014.
- [12] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques » Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lyon, 2005.
- [13] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy, « The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by Lupine extract » Corrosion Science 51 (2009) 1038.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique de l'efficacité de l'extrait de la plante d'ortie, du nom scientifique «*Urtica dioica L.*», obtenu par la méthode à reflux dans l'eau, noté NE, en vue de l'inhibition de la réaction de réduction d'hydrogène ainsi que sur la corrosion de l'acier XC38 en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M. Nous avons choisi l'eau comme solvant d'extraction pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

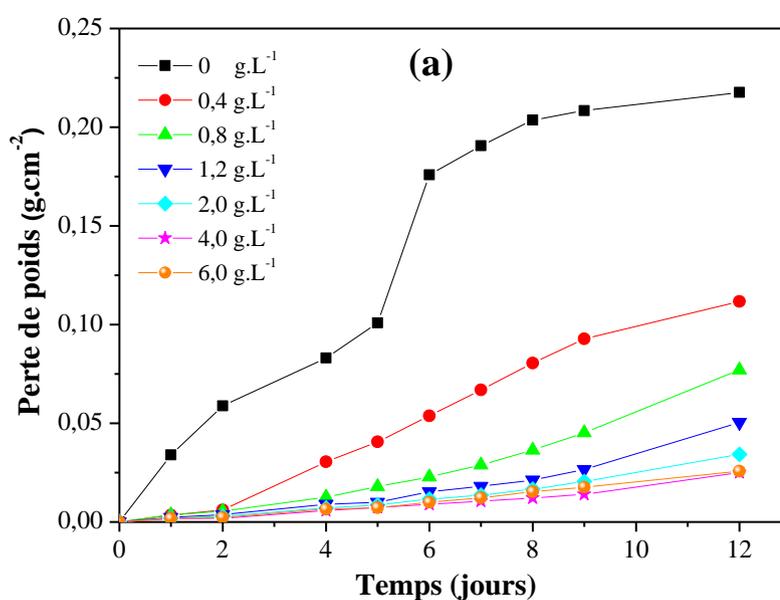
### III.1. Étude gravimétrique

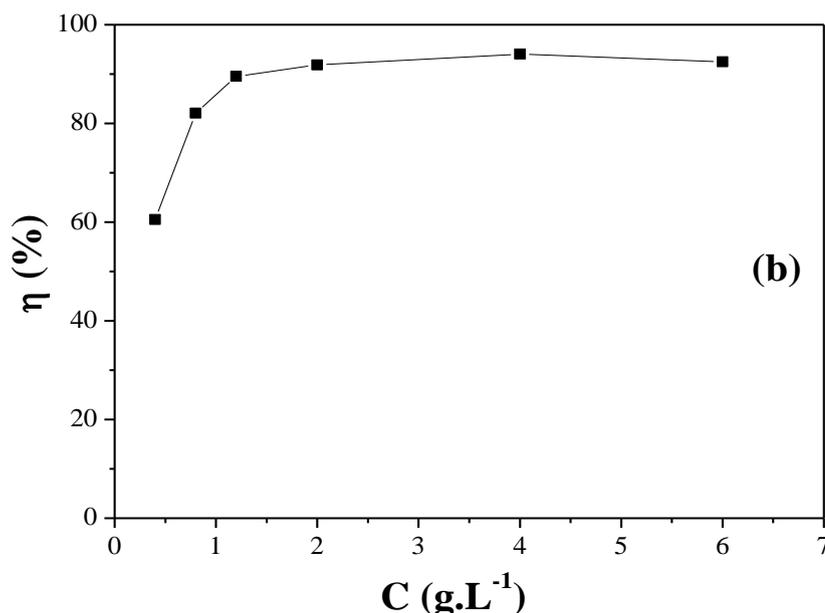
Les mesures de la perte de poids sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important [1]. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont : 3 cm × 2,1 cm × 0,1 cm. Ces échantillons sont immergés dans  $H_2SO_4$  0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur NE. Le phénomène de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée après chaque 24 heures d'immersion pendant 12 jours, à la température ambiante ( $25 \pm 1$  °C).

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

$$\eta(\%) = \left[ \frac{w - w_i}{w} \right] \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où  $w$  et  $w_i$  sont les valeurs de la perte de poids de l'acier après immersion sans et avec inhibiteur, respectivement.





**Figure III.1 :** (a) Variation de la perte de poids ( $w$ ) et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 8 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert NE.

L'analyse des résultats présentés sur la Figure III.1 (a) montre clairement que NE possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M. Des teneurs en inhibiteur allant de  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  à  $6 \text{ g.L}^{-1}$  sont testés. Nous remarquons que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 94,07 % en présence d'une concentration de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de NE. Au-delà de cette valeur de concentration, l'efficacité inhibitrice diminue légèrement (voir résultat avec  $6 \text{ g.L}^{-1}$ ), donc, nous considérons cette valeur de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  comme valeur optimale.

### III.2. Étude électrochimique

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

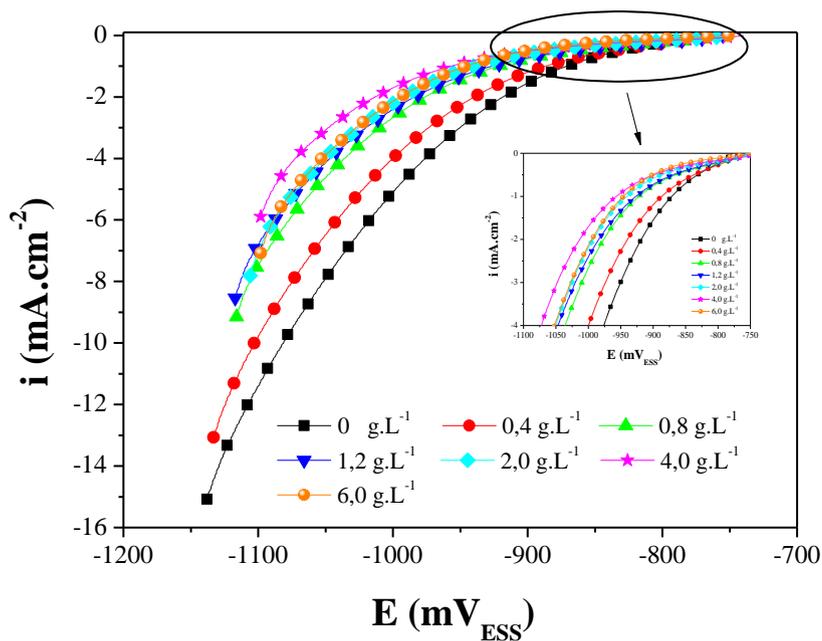
### III.2.1. Courbes de polarisation (voltampérométrie)

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

Ces tests ont été effectués sur une électrode d'acier dans le milieu corrosif aéré de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$ , en absence et en présence de l'inhibiteur NE.

#### — Domaine cathodique

Les courbes de polarisation cathodique, dans le milieu d'étude sans et avec inhibiteur sont illustrées sur la Figure III.2.



**Figure III.2 :** Courbes de polarisation cathodiques de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$  à différentes concentrations en inhibiteur,  $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

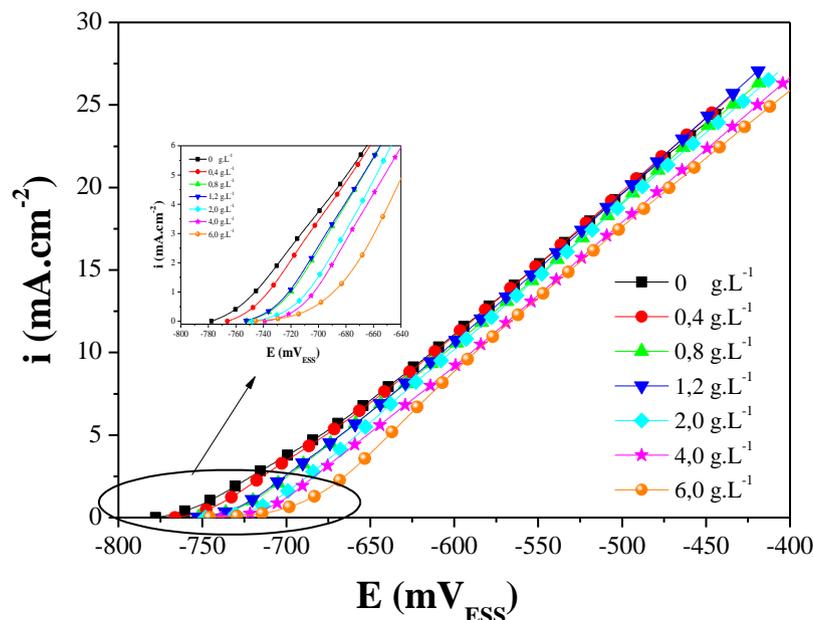
En présence de NE, nous avons enregistré une diminution relativement importante des densités de courant de réduction du proton par rapport à la solution sans inhibiteur. Pour les différentes concentrations en inhibiteur utilisées, la concentration seuil de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  trouvée précédemment semble agir de manière efficace comparativement aux autres concentrations. Cette diminution est proportionnelle à sa concentration. Cet effet traduit l'action cathodique de

l'inhibiteur, qui peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques.

### — Domaine anodique

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

- L'adjonction de l'inhibiteur au milieu corrosif déplace le potentiel vers des valeurs plus anodiques, signe de la difficulté de l'oxydation du métal, ce qui dénote de l'adsorption de l'inhibiteur.
- L'influence de l'inhibiteur sur la courbe courant-tension se traduit par la diminution de la densité de courant anodique avec l'augmentation progressive de la concentration de cet inhibiteur, la concentration seuil de l'inhibiteur est estimée dans ce cas aussi à  $4 \text{ g.L}^{-1}$ .

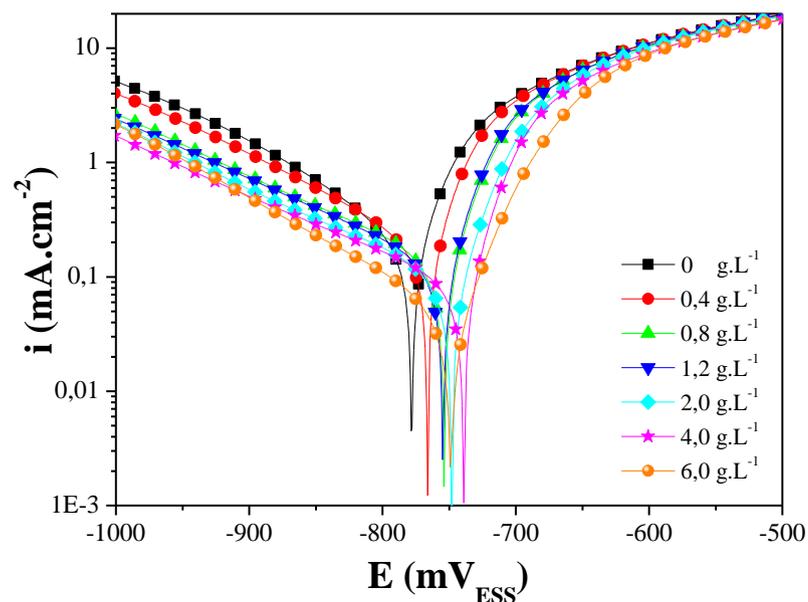


**Figure III.3 :** Courbes de polarisation anodiques de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M à différentes concentrations en inhibiteur,  $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur. Par conséquent, l'action de cet inhibiteur, dans le milieu corrosif de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, est de type mixte [2, 3].

L'exploitation des courbes de Tafel (Figure III.4) permet d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans ce milieu, en absence et en présence de l'inhibiteur NE.

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 ( $\eta$ ) ainsi que le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M sont reportées dans le tableau III.1.



**Figure III.4 :** Courbes de Tafel relative de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur.

Nous remarquons que le potentiel de corrosion se déplace anodiquement (valeur plus noble) quand la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente et cet anoblissement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [3].

La valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé ( $\theta$ ), est définie par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad (III.2)$$

où  $i_{corr}^0$  et  $i_{corr}$  correspondent, respectivement, aux densités de courant enregistrées dans la solution de  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence de l'inhibiteur. Ces densités ont été déterminées par l'intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion.

L'efficacité inhibitrice  $\eta$  est déterminée par la relation suivante :

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

Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) sont calculées par application de la relation de Stern-Geary [4] :

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{III.4})$$

**Tableau III.1.** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif  $H_2SO_4$  0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

| Concentration<br>(g.L <sup>-1</sup> ) | $i_{corr}$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | $E_{corr}$<br>(mV <sub>ESS</sub> ) | $-b_c$<br>(mV.dec <sup>-1</sup> ) | $b_a$<br>(mV.dec <sup>-1</sup> ) | $R_p$<br>(ohm.cm <sup>2</sup> ) | $\theta$      | $\eta(\%)$   |
|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------|--------------|
| 0                                     | 0,797                                | - 778,69                           | 266,22                            | 107,29                           | 41,72                           | -             | -            |
| 0,4                                   | 0,518                                | - 767,17                           | 259,89                            | 77,73                            | 50,22                           | 0,3501        | 35,01        |
| 0,8                                   | 0,346                                | - 754,31                           | 254,90                            | 66,60                            | 66,35                           | 0,5659        | 56,59        |
| 1,2                                   | 0,158                                | - 752,59                           | 203,07                            | 38,97                            | 89,97                           | 0,8018        | 80,18        |
| 2,0                                   | 0,100                                | - 747,79                           | 188,29                            | 40,50                            | 144,92                          | 0,8745        | 87,45        |
| <b>4,0</b>                            | <b>0,081</b>                         | <b>- 739,73</b>                    | <b>196,35</b>                     | <b>34,17</b>                     | <b>156,23</b>                   | <b>0,8984</b> | <b>89,84</b> |
| 6,0                                   | 0,142                                | - 747,79                           | 207,87                            | 64,14                            | 155,13                          | 0,8218        | 82,18        |

Ainsi, les résultats obtenus révèlent que :

- la densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur jusqu'à une valeur de 4 g.L<sup>-1</sup>. 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 égale à 6 g.L<sup>-1</sup>.
- L'efficacité inhibitrice ( $\eta$ ) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 89,84 % pour 4 g.L<sup>-1</sup> en inhibiteur NE.
- Les valeurs des pentes de Tafel cathodique ( $b_c$ ) varient légèrement par rapport au témoin ( $H_2SO_4$  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.

La variation de  $\eta$  déterminée par les deux méthodes, à savoir la gravimétrie et les courbes de polarisation, en fonction de la concentration en inhibiteur NE dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M est récapitulée dans le tableau III.2. Nous remarquons que les valeurs de  $\eta$  déterminées par les courbes de polarisation sont légèrement inférieures à celles déterminées par l'autre méthode. Cette différence peut être attribuée au fait que la méthode gravimétrique donne des vitesses moyennes de corrosion, tandis que les méthodes électrochimiques donnent des vitesses de corrosion instantanée, reflétant le comportement de la corrosion au stade initial [5]. En effet, il y a formation d'un film protecteur plus important dans le cas de l'étude gravimétrique dont le temps d'immersion est de 12 jours, ce qui explique la différence entre les valeurs obtenues.

**Tableau III.2.** Variation de  $\eta$ (%) déterminée par la méthode gravimétrique (perte de poids) et voltampérométrie.

| Concentration de NE ( $\text{g.L}^{-1}$ ) | Tafel | Perte de poids |
|---|-------|----------------|
| 0   | -     | -              |
| 0,4                                       | 35,01 | 60,49          |
| 0,8                                       | 56,59 | 82,09          |
| 1,2                                       | 80,18 | 89,55          |
| 2,0                                       | 87,45 | 91,83          |
| 4,0                                       | 89,84 | 94,07          |
| 6,0                                       | 82,18 | 92,48          |

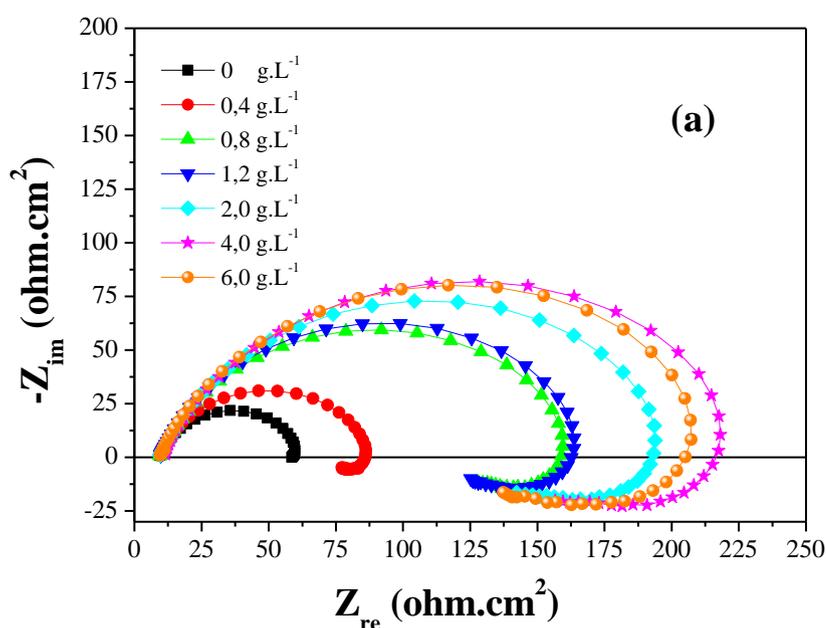
### III.2.2. La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

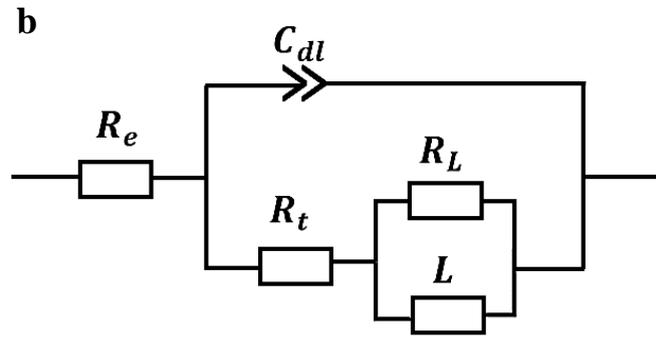
La technique d'impédance électrochimique permet de caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme de Nyquist. L'analyse du spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables des diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un Circuit Electrique Equivalent (CEE).

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

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (Figure III.5 (a)) 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 en inhibiteur. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface inhomogène [6-13]. Les valeurs des résistances de transfert, déterminées à partir des limites basses fréquences sur les diagrammes de Nyquist, confirment un pouvoir protecteur satisfaisant à la concentration optimale de 4 g.L<sup>-1</sup> en inhibiteur. Une tentative de fit des diagrammes d'impédance enregistrés en présence d'extrait et effectuée avec le logiciel ZsimpWin donne le circuit électrique équivalent représenté en Figure III.5 (b) [14]. Le principe consiste à déterminer le circuit qui donne le diagramme de Nyquist théorique le plus proche du diagramme expérimental à 1% près.

La boucle inductive observée à basses fréquences est généralement interprétée par le phénomène d'adsorption de l'additif sur la surface de l'électrode qui limite la réaction de réduction des H<sup>+</sup> [15]. Ceci est conforté par l'apparition des inductances ( $R_L$  et  $L$ ) dans le circuit électrique modélisé (Figure III.5 (b)).





**Figure III.5 :** (a) Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteur NE dans  $H_2SO_4$  0,5 M à  $E_{corr}$ . (b) Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser le diagramme d'impédance obtenu en présence de NE.

L'extrapolation des boucles capacitives sur l'axe des réels a permis d'estimer la résistance de transfert ( $R_t$ ) et de calculer ensuite la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) en utilisant l'équation [16-22] :

$$C_{dl} = \frac{1}{2 \times \pi \times f_{max} \times R_t} \quad (\text{III.5})$$

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

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

$$\eta(\%) = \frac{C_{dl} - C_{dl}^i}{C_{dl}} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

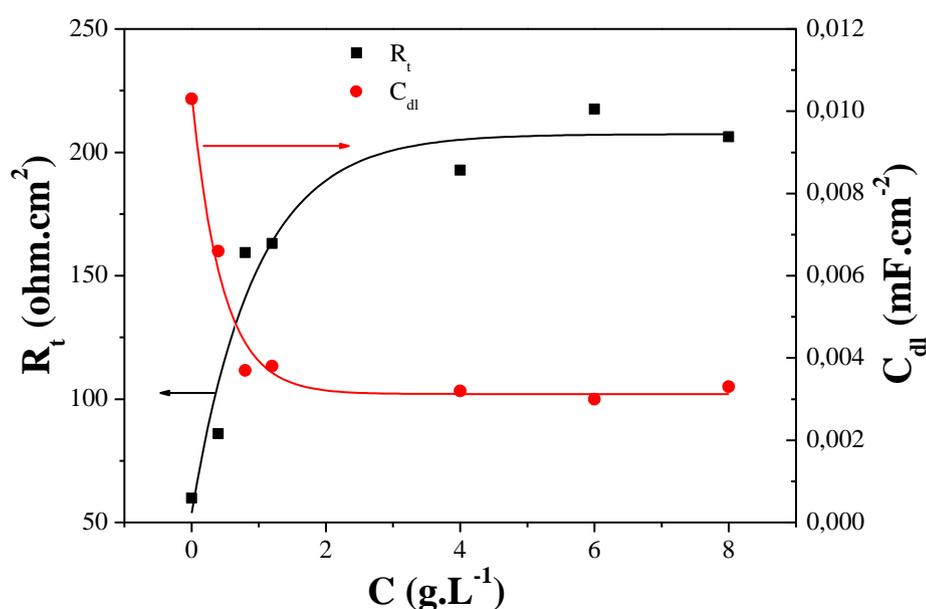
où  $C_{dl}$  et  $C_{dl}^i$  sont respectivement les valeurs des capacités de double couche par unité de surface sans et avec inhibiteur. Ces valeurs sont reportées dans le tableau III.3.

D'après ce tableau, nous constatons que l'addition de NE fait diminuer la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) et augmente celle de la résistance de transfert de charges ( $R_t$ ). La diminution de la valeur de  $C_{dl}$  peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier/électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice [23, 24]. Aussi, parmi les différentes concentrations en NE testées, la concentration seuil de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  semble agir de manière plus efficace comparativement aux autres concentrations. Et par conséquent, la concentration optimale de l'extrait égale à  $4 \text{ g.L}^{-1}$  est de nouveau confirmée.

**Tableau III.3.** Paramètres de la corrosion de l'acier, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif  $H_2SO_4$  0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur.

| Concentration<br>(g.L <sup>-1</sup> ) | $R_e$<br>(ohm.cm <sup>2</sup> ) | $R_t$<br>(ohm.cm <sup>2</sup> ) | $C_{dl}$<br>(mF.cm <sup>-2</sup> ) | $\eta$ (%)   |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------|
| 0                                     | 3,336                           | 59,83                           | 0,0103                             | -            |
| 0,4                                   | 3,337                           | 85,99                           | 0,0066                             | 35,92        |
| 0,8                                   | 3,346                           | 159,42                          | 0,0037                             | 64,08        |
| 1,2                                   | 3,409                           | 163,04                          | 0,0038                             | 63,11        |
| 2,0                                   | 3,313                           | 192,77                          | 0,0032                             | 68,93        |
| <b>4,0</b>                            | <b>3,942</b>                    | <b>217,55</b>                   | <b>0,0030</b>                      | <b>70,87</b> |
| 6,0                                   | 3,322                           | 206,30                          | 0,0033                             | 67,96        |

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



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

L'expression de la capacité de double couche présentée dans le modèle d'Helmutz, est donnée par la relation suivante [25-28].

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d} \quad (\text{III.7})$$

où  $d$  est la distance entre les armatures du condensateur (double couche),  $S$  est la surface de l'électrode,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du milieu et  $\varepsilon$  est la constante diélectrique.

La diminution de la capacité de double couche peut être interprétée par le phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode [17, 23]. La double couche électrochimique formée à l'interface métal/solution peut être considérée comme un condensateur électrique et la diminution de sa capacité est due au départ des molécules d'eau et autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les constituants organiques de l'inhibiteur qui prennent leur place en formant un film protecteur généralement moins conducteur. La morphologie, la texture et l'épaisseur du film formé semblent changer avec l'augmentation de la concentration. En effet, plus NE s'adsorbe, plus la capacité de la double couche diminue [11, 29]. Un tel résultat a été confirmé par d'autres études notamment la protection de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  par utilisation d'acide succinique comme inhibiteur [30].

### III.3. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable [31].

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

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une

espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation III.8 :

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

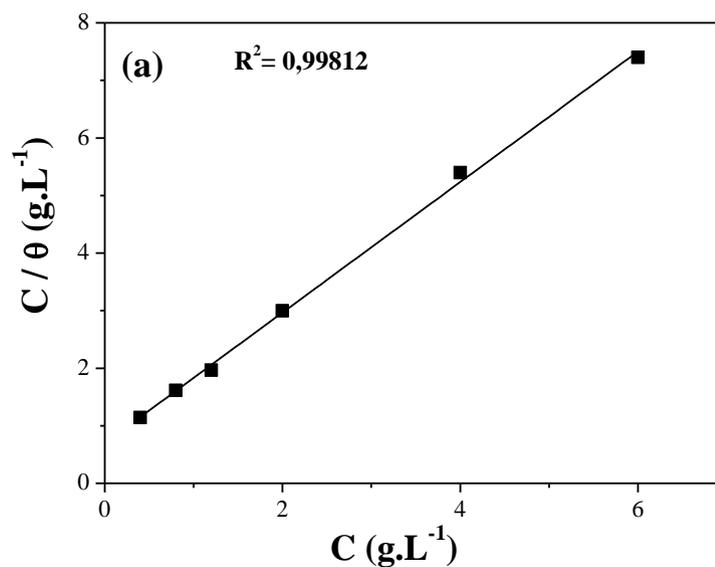
Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'isotherme de Langmuir, car certaines hypothèses de base de ce modèle ne sont parfois pas vérifiées. Nous constatons notamment que l'enthalpie d'adsorption varie souvent avec  $\theta$ . Afin d'en tenir compte, l'isotherme de Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption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

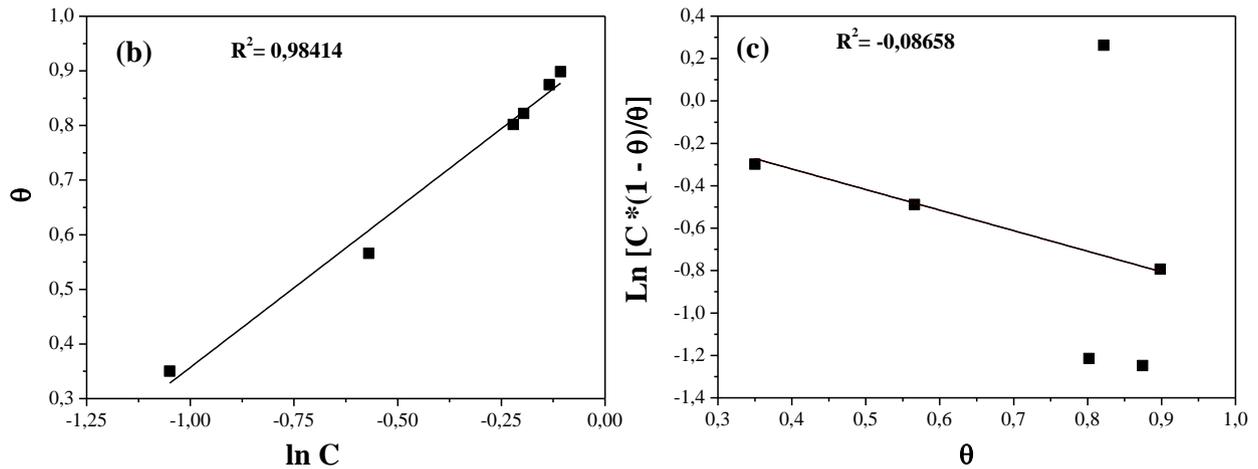
$$\exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{III.9})$$

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

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

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





**Figure III.7 :** Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier dans  $H_2SO_4$  0,5M en présence de NE.

La courbe  $C/\theta$  en fonction de la concentration de NE est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation égale à 0,99812 (Figure III.7 (a)), ce qui montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ainsi, la constante d'équilibre ( $K$ ) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire  $C/\theta$ ,  $K$  est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  par l'équation [32] :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (III.11)$$

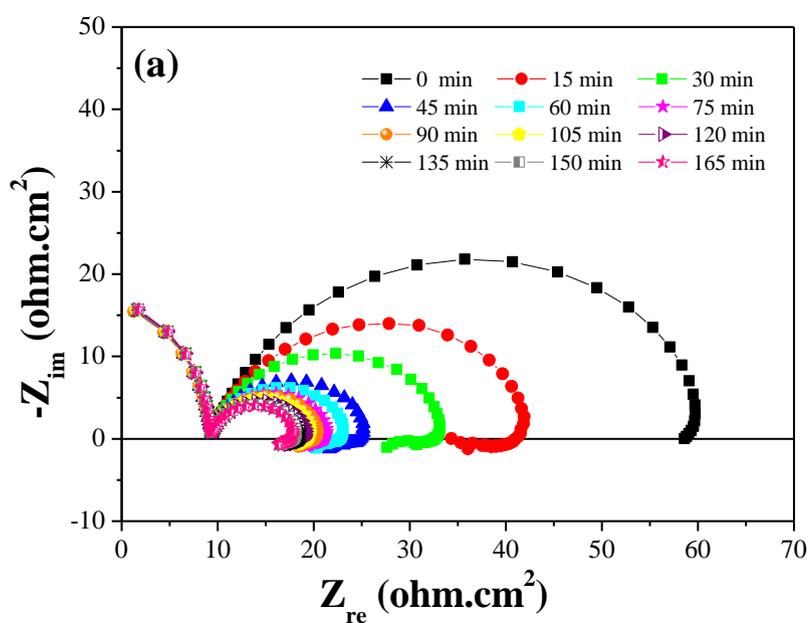
La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mole.L}^{-1}$ ) [33]. L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) peut donc être calculée.

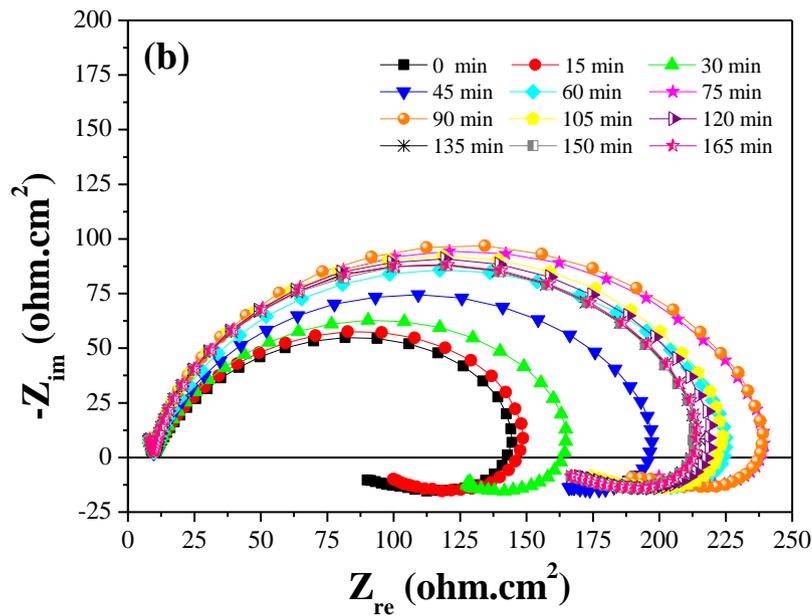
Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^0$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  voisines de  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) ; alors que celles proches de  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique) [34]. Dans notre cas, la valeur calculée de  $\Delta G_{ads}^0$

est égale à  $-12,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , inférieure à  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indiquant que notre inhibiteur est physisorbé sur la surface métallique [35-37].

#### III.4. Effet du temps d'immersion

La spectroscopie d'impédance électrochimique est aussi utilisée dans cette partie pour étudier l'effet du temps d'immersion sur le comportement de l'acier en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en présence de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de NE. Le choix de cette concentration est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale. Les résultats obtenus montrent que le temps d'immersion a une grande influence sur la taille et la forme des spectres d'impédance, et donc sur l'efficacité inhibitrice (Figure III.8).



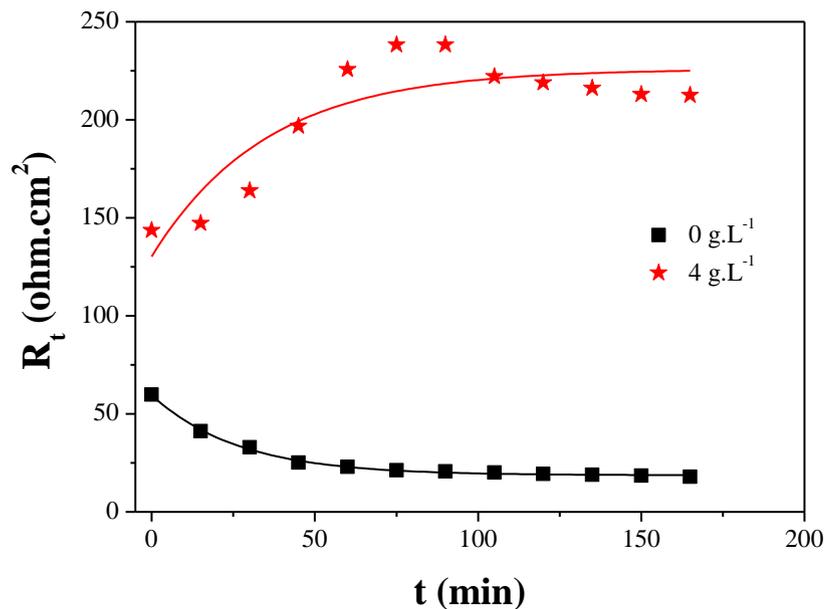


**Figure III.8 :** Diagrammes de Nyquist de l'acier obtenus à différents temps d'immersion dans une solution (a)  $H_2SO_4$  0,5 M et (b)  $H_2SO_4$  0,5 M + 4 g.L<sup>-1</sup> de NE.

Les spectres obtenus en absence d'inhibiteurs à différents temps d'immersion se caractérisent par une seule boucle capacitive, tandis qu'en présence de NE, les spectres d'impédance obtenus sont constitués d'une boucle capacitive à hautes fréquences et d'un début d'une boucle inductive à basses fréquences. L'amélioration de la résistance à la corrosion se caractérise, sur les diagrammes d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles en fonction du temps.

La Figure III.9 représente les valeurs des résistances de transfert ( $R_t$ ) en fonction du temps d'immersion.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure III.9, en absence d'inhibiteur, la résistance de transfert  $R_t$  diminue avec l'augmentation du temps d'immersion et reste relativement constante au-delà de 60 minutes. Ceci est dû à l'attaque du métal et à la formation d'une couche d'oxyde (ou d'hydroxyde) de fer à la surface de l'acier (produits de corrosion) stabilisant ainsi la dégradation de ce dernier.



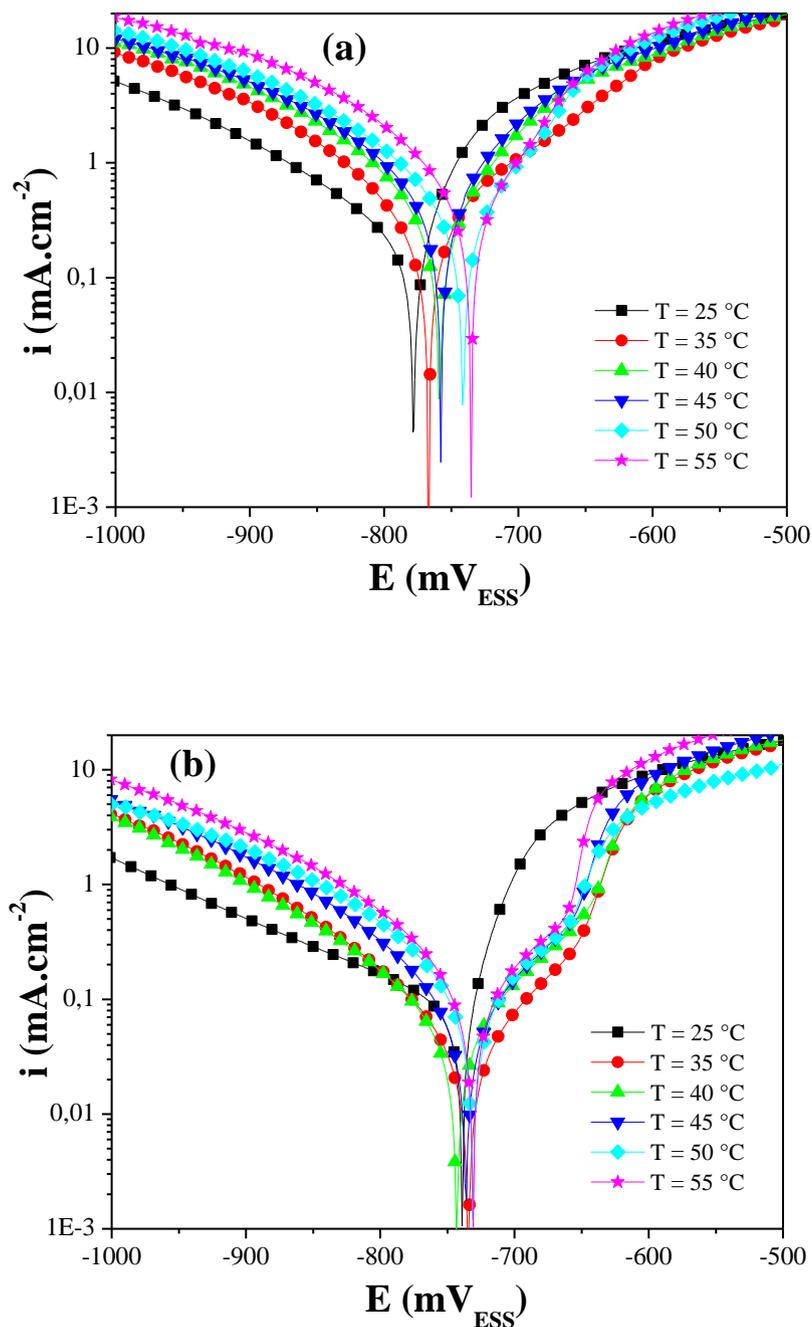
**Figure III.9 :** Variation de  $R_t$  en fonction du temps d'immersion à  $E_{corr}$ .

Cependant, en présence de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de NE, nous constatons que la taille des boucles augmente avec l'accroissement du temps d'immersion atteignant un maximum à 75 minutes, puis diminue légèrement à 105 minutes et reste relativement constante par la suite. Cela signifie qu'une couche superficielle inhibitrice a été formée par le phénomène d'adsorption. Ainsi, l'épaisseur (ou la morphologie) de la couche protectrice formée augmente avec l'augmentation du temps d'immersion [13]. Cette augmentation est peut-être due au remplacement des molécules du solvant (l'eau) par les molécules de l'extrait aqueux sur la surface métallique, d'où la formation d'un film stable diminuant ainsi la vitesse des réactions de dissolution du métal [38, 39].

### III.5. Effet de la température

La température est en effet l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur. L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [40].

Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 25–55 °C, à l'aide des mesures électrochimiques en traçant les courbes de polarisation. Ces dernières sont présentées en Figures III.10 (a) et (b), respectivement, en absence et en présence de 4 g.L<sup>-1</sup> de NE dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.



**Figure III.10 :** Effet de la température sur les courbes de Tafel dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (a) seul et (b) contenant 4 g.L<sup>-1</sup> de NE,  $v_b=1$  mV.s<sup>-1</sup>.

L'analyse de ces résultats montre que le potentiel de corrosion se déplace très légèrement vers des valeurs positives dans le milieu acide seul alors qu'en présence de l'extrait, les valeurs du potentiel de corrosion restent presque constantes. Selon plusieurs chercheurs [8, 41], on peut conclure que le potentiel de corrosion peut être considéré comme constant en absence et en présence de l'extrait.

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), du potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ) et de l'efficacité inhibitrice ( $\eta$ ) en fonction de la température sont données dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif  $H_2SO_4$  0,5 M sans et avec 4 g.L<sup>-1</sup> de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

| Températures<br>(°C) | Concentrations<br>(g.L <sup>-1</sup> ) | $E_{corr}$<br>(mV <sub>ESS</sub> ) | $i_{corr}$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | $\eta$ (%) |
|----------------------|--|------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| 25                   | Blanc                                  | - 778,69                           | 0,797                                | -          |
|                      | 4                                      | - 739,73                           | 0,081                                | 89,84      |
| 35                   | Blanc                                  | -766,84                            | 0,263                                | -          |
|                      | 4                                      | -734,43                            | 0,021                                | 92,01      |
| 40                   | Blanc                                  | -759,16                            | 0,361                                | -          |
|                      | 4                                      | -742,53                            | 0,029                                | 91,96      |
| 45                   | Blanc                                  | -757,89                            | 0,428                                | -          |
|                      | 4                                      | -736,24                            | 0,040                                | 90,65      |
| 50                   | Blanc                                  | -741,57                            | 0,375                                | -          |
|                      | 4                                      | -732,08                            | 0,052                                | 86,13      |
| 55                   | Blanc                                  | -734,43                            | 0,495                                | -          |
|                      | 4                                      | -731,23                            | 0,068                                | 86,26      |

Nous remarquons que l'augmentation de la température jusqu'à 55 °C provoque un léger accroissement de l'efficacité inhibitrice. Ceci montre que cet inhibiteur est un produit stable qui garde son efficacité même à haute température. Plusieurs auteurs ont attribué ce phénomène à :

- L'existence d'interactions spécifiques entre la surface du métal et l'inhibiteur [42].

- L'augmentation de la densité électronique au voisinage des centres d'adsorption et par conséquent du taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur quand la température augmente [43, 44].

- La transformation de la nature de l'adsorption qui passe d'une physisorption à basse température vers une chimisorption aux températures élevées [45].

La densité de courant de corrosion croît avec l'augmentation de la température aussi bien en absence qu'en présence de l'extrait. Toutefois, cette augmentation est plus rapide en absence de l'inhibiteur confirmant ainsi une dissolution métallique croissante quand la température augmente.

La dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation (équation III.12) :

$$i_{corr} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.12})$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $k$  est un facteur préexponentiel et  $T$  est la température absolue et  $r$  est la vitesse de corrosion, liée directement à la densité de courant de corrosion [46].

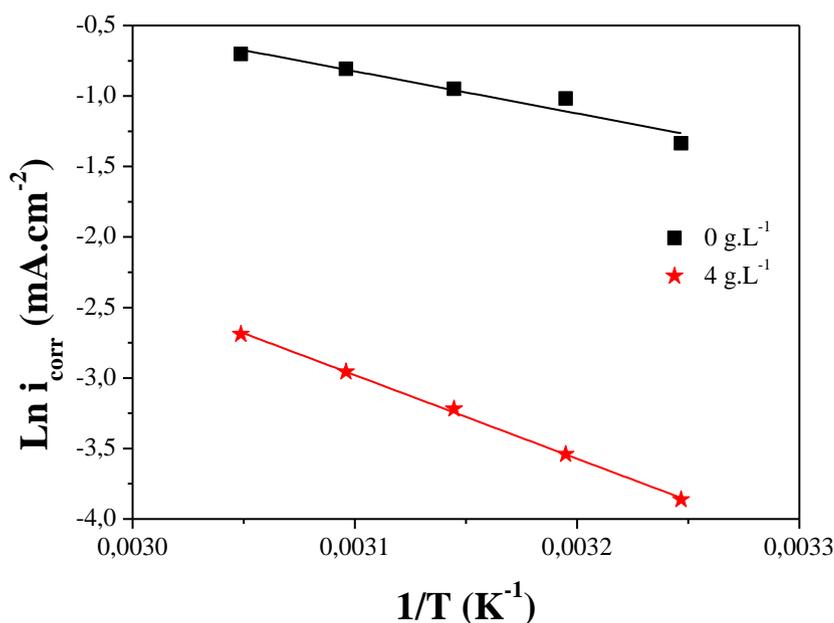
Généralement les interactions inhibiteur/métal peuvent être élucidées par l'utilisation de paramètres thermodynamiques. Radovici [47] a proposé un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_a^i$ ) ou en leur absence ( $E_a$ ). Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$  s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de natures électrostatiques (physisorption). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i < E_a$  : ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et al. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [48].

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i = E_a$  : cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

La Figure III.11 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\text{Ln } i_{\text{corr}} = f(1/T)$  est une droite pour les différentes concentrations, sans et avec  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de NE.



**Figure III.11 :** Variation de  $\text{Ln } i_{\text{corr}}$  en fonction de  $1/T$  pour l'activation de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ M}$  en absence et en présence de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de NE.

A partir des droites obtenues, nous pouvons calculer les énergies d'activation. La valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  est estimée à  $24,87 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la solution exempte d'inhibiteur et à  $49,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour celle contenant  $4 \text{ g.L}^{-1}$  en inhibiteur NE. L'augmentation de la valeur de  $E_a$  en présence de l'inhibiteur vert est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [49]. Nous constatons que l'adsorption du produit vert sur la surface de l'acier se fait par des liaisons de natures électrostatiques. Malgré la sensibilité de ce type de liaisons avec l'augmentation de la température, mais d'après les résultats obtenus, l'inhibiteur vert étudié garde un pouvoir protecteur satisfaisant même aux hautes températures.

- [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] Othman N.K., Yahya S., Ismail M.C., 2019. Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 70, 299-310.
- [3] Zhang K., Yang W., Xu B., Chen Y., Yin X., Liu Y., Zuo H., 2018. Inhibitory effect of konjac glucomanan on pitting corrosion of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 517, 52-60.
- [4] Wang X., Yang H., Wang F., 2011. An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, *Corrosion Science* 53(1), 113-121.
- [5] Sherif E.M., 2014. A comparative study on the electrochemical corrosion behavior of iron and X-65 steel in 4.0 wt. % sodium chloride solution after different exposure intervals, *Molecules* 19, 9962-9974.
- [6] Shubha H.N., Venkatesha T.V., Vathsala K., Pavitra M.K., Punith Kumar M.K., 2013. Preparation of Self Assembled Sodium Oleate Monolayer on Mild Steel and Its Corrosion Inhibition Behavior in Saline water, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(21), 10738-10744.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Haruna K., Obot I.B., Ankah N.K., Sorour A.A., Saleh T.A., 2018. Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment, *Journal of Molecular Liquids* 264, 515-525.
- [12] 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

mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, *Corrosion science* 149, 185-19.

[13] Mehdipour M., Ramezanzadeh B., Arman S.Y., 2015. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 318-327.

[14] Ehsani A., Mahjani M.G., Hosseini M., Safari R., Moshrefi R., Mohammad Shiri H., 2017. 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, 444-451.

[15] Cui G., Guo J., Zhang Y., Zhao Q., Fu S., Han T., Zhang S., Wu Y., 2019. Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon-dioxide-saturated chloride solution, *Carbohydrate Polymers* 203, 386-395.

[16] Salinas-Solano G., Porcayo-Calderon J., Martinez de la Escalera L.M., Canto J., Casales-Diaz M., Sotelo-Mazon O., Henao J., Martinez-Gomez L., 2018. Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste, *Industrial Crops & Products* 119, 111-124.

[17] Roy P., Karfa P., Adhikari U., Sukul D., 2014. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: effect of intramolecular synergism, *Corrosion Science* 88, 246-253.

[18] Verma C.B., Quraishi M.A., Singh A., 2015. 2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 49, 229-239.

[19] A. Shanableh, 2009. Studies on natural extracts as inhibitors of mild steel corrosion in 1M HCl solution, Phd Thesis, University of Sharjah.

[20] Hazzazi, O.A., 2007. Corrosion inhibition studies of copper in highly concentrated NaCl solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 37, 933-940.

[21] Khaled, K.F., 2006. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives, *Applied Surface Science* 252, 4120-4128.

- [22] Khaled, K., 2008. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. *Electrochimica Acta* 53, 3484-3492.
- [23] Fateh A., Aliofkhaezrai M., Rezvanian A.R., 2017. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arabian Journal of Chemistry* xxx, xxx-xxx.
- [24] Bastidas, D.M., 2006. Adsorption of benzotriazole on copper surfaces in a hydrochloric acid solution. *Surface and Interface Analysis* 38(7), 1146-1152.
- [25] Sayed A.R., Saleh M.M., Al-Omair M.A., Abd Al-Lateef H.M., 2019. Efficient route synthesis of new polythiazoles and their inhibition characteristics of mild-steel corrosion in acidic chloride medium, *Journal of Molecular Structure* 1184, 452-461.
- [26] Ouici H., Tourabi M., Benali O., Selles C., Traisnel M., Jama C., Bentiss F., Salghif R., 2016. Experimental investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by 5-(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol in hydrochloric acid medium, *Journal of Materials and Environmental Science* 7(8), 2971-2988.
- [27] Ehteshamzade, M., Shahrabi, T., Hosseini, M., 2006. Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium. *Applied Surface Science* 252, 2949-2959.
- [28] 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.
- [29] Grosser, F.N., Goncalves, R.S., 2008, Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc surface in ethanol, *Corrosion Science* 50, 2934-2938.
- [30] Liu Y., Zou C., Yan X., Xiao R., Wang T., Li M., 2015.  $\beta$ -cyclodextrin modified natural chitosan as a green inhibitor for carbon steel in acid solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, 5664-5672.
- [31] Benchikh, A., Aitout, R., Makhloufi, L., Benhaddad, L. and Saidani, B., 2009. Soluble conducting poly(aniline-coorthotoluidine) copolymer as corrosion inhibitor for carbon steel in 3 % NaCl solution, *Desalination* 249, 466-474.
- [32] Fouda, A.S., Ellithy, A.S., 2009. Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution, *Corrosion Science* 51, 868-875.
- [33] Fouda A.S., Elewady G.Y., Shalabi K., Habbouba S., 2014. Gibberellic acid as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions, *Journal of Materials and Environmental Science* 5(3), 767-778.

- [34] Hu S., Chen Z., Guo X., 2018. Inhibition Effect of Three-Dimensional (3D) Nanostructures on the Corrosion Resistance of 1-Dodecanethiol Self-Assembled Monolayer on Copper in NaCl Solution, *Materials (Basel)* 11(7), 1225.
- [35] Feng Y., Siow K.S., Teo W.K., Tan K.L., Hsieh A.K., 1997. Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values, *Corrosion* 53, 389-398.
- [36] Gancarz T., K. Mech, Gu J., Berent K., 2018. Corrosion studies of Li, Na and Si doped Zn-Al alloy immersed in NaCl solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 767, 1225-1237.
- [37] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprot, M. Keddam, B. Tribollet, *J. Electrochemical Society* 130 (1983) 753.
- [38] A. Caprani, C. Deslouis, S. Robin, B. Tribollet, *Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 238 (1987) 67.
- [39] Aitout R., 2006. Cinétique de dépôt de particules métalliques (Au, Cu, Ni) sur des films de polymères conducteurs (Polyorthométhoxyaniline (Poma) et Polypyrrole (Ppy)), Thèse de Doctorat, Université de Bejaia.
- [40] Khiati Z., 2013. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie.
- [41] Cornell R.M., Schwertmann U., 1996. *The Iron-Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Edition Weinheim, New York: VCH.
- [42] Gunasekaran G., Chauhan L.R., 2004. Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium, *Electrochimica Acta* 49, 4387-4395.
- [43] Dehghani A., Bahlakeh G., Ramezanzadeh B., Ramezanzadeh M., 2019. Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids* 277, 895-911.
- [44] Obot I.B., Umoren S.A., Ankah N.K., 2019. Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel, *Journal of Molecular Liquids* 277, 749-761.
- [45] Faustin M., 2013. 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), Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane.

- [46] Bommersbach P., Dumont-Alemamy C., Millet J.P., Normand B., 2005. Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51, 1076.
- [47] Moretti G., Guidi F., Grion G., 2003. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science* 46, 387.
- [48] Putilova N., Balezin S.A., Barannik V.P., 1960. *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, Oxford, London.
- [49] Pandian K., Vivekananthan S., Thiruvadigal D. J., Sagadevan S., 2017. Natural Green Inhibitors-Versatile als for Corrosion Inhibition of Steel Structures, *Innovations in Corrosion and Materials Science* 7, 144-153.

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

En premier lieu, nous nous sommes d'abord intéressés à l'extraction des composés de la plante d'ortie par la méthode à reflux dans l'eau ; ensuite, il a été utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 en milieu acide  $H_2SO_4$  0,5M.

Le mode d'action de cet extrait aqueux ainsi que l'effet de sa concentration ont été étudiés. Ceci a été réalisé en utilisant plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (voltampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Afin de vérifier son efficacité vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier, quelques paramètres ont été étudiés (la concentration, le temps d'immersion et la température).

Les résultats obtenus ont montré que cet extrait inhibe de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de l'acier. En effet, l'étude voltampérométrique a montré que la présence de l'extrait NE dans le milieu corrosif affecte les courants cathodiques et anodiques. Ce résultat nous laisse penser que NE suit un mécanisme d'action mixte à tendance anodique. Nous notons néanmoins la présence de la concentration seuil efficace. Les mesures par impédance électrochimique a révélé que la capacité de double couche décroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur vert et cela jusqu'à la concentration optimale. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante d'ortie due à l'adsorption de celui-ci sur la surface de l'acier. Les tracés des taux de recouvrement en fonction de la concentration de l'inhibiteur vert obéissent à l'isotherme de Langmuir.

L'étude de l'influence du temps d'immersion sur les performances inhibitrices de l'inhibiteur vert a été réalisée par les mesures d'impédance électrochimique. Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans un intervalle 25-55 °C. Les résultats obtenus ont montré que NE peut être jugé efficace même à haute température. Ainsi, les énergies d'activation ont été calculées à partir de la vitesse instantanée de corrosion et la température. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs verts est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier.

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



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

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



## 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  $H_2SO_4$  0,5 M par de nouveaux inhibiteurs issus de l'extrait de la plante d'ortie. Il traite de la mise au point d'une méthode 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, ortie.

## 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 environmentally harmful. Several researchers have been interested in the search for new corrosion inhibition methods based on more environmentally friendly plant extracts for the protection of metals.

This work describes a study we developed in the domain of corrosion inhibition of steel in an acidic environment  $H_2SO_4$  0.5 M by new inhibitors derived from nettle plant extract. It deals with the development of a method for extracting the compounds from the plant, their use as steel corrosion inhibitors and the understanding of their mode of action.

**Keywords:** steel, corrosion, corrosion inhibitors, plant extracts, nettle.

## ملخص

واحدة من أكثر الطرق شيوعاً لحماية المعادن من التآكل هو استخدام مثبطات. معظم هذه المثبطات سامة أو مسببة للسرطان ومضرة بالبيئة. كان العديد من الباحثين مهتمين بإيجاد مسارات جديدة لمنع التآكل تعتمد على مستخلصات نباتية صديقة للبيئة لحماية المعادن.

يصف هذا العمل هنا دراسة قمنا بتطويرها في مجال تثبيط تآكل الصلب في وسط حامض  $H_2SO_4$  0,5 M بواسطة مثبطات جديدة مشتقة من مستخلص نبات القراص. يتناول تطوير طريقة لاستخلاص المركبات من المصنع، واستخدامها كمثبطات للتآكل الفولاذي وفهم كيفية عملها.

الكلمات المفتاحية: الصلب، التآكل، مثبطات التآكل، المستخلصات النباتية، نبات القراص.