

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



Thèse

Présentée pour l'Obtention du Diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité Mécanique

Option Sciences des Matériaux

Par

BENARIOUA Mokhtar

**Etude de l'Inhibition de la Corrosion d'un Acier Doux
en Milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de
Plantes**

Soutenue Publiquement le: 28/07/2019

Devant le jury composé de

ABBASSI Ammar	Professeur	Université de Batna 2	Président
MIHI Abdelkader	Professeur	Université de Batna 2	Rapporteur
SAIDANI Nouredine	MCA	Université de Batna 2	Examineur
BENTEMAM Hachemi	Professeur	Université de Biskra	Examineur
CHALA Abdelouahed	Professeur	Université de Biskra	Examineur
MEDDOUR Belkacem	MCA	Université de Khenchela	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mes très chers parents
que Dieu leur accorde sa miséricorde.

A ma très chère épouse et mes très chers enfants :

Manel, Norelhouda, Norelimane, Rahaf yasmine, Chouaib, Sid Ahmed et Sid Ali.

A toute ma famille, tous ceux qui m'aiment,
A tous ceux qui ont contribué à mon éducation et
A tous ceux qui apprécient le savoir.

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné courage et patience pour accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Abdelkader Mihi, d'avoir accepté de diriger ce travail et de m'avoir accueilli au sein de son équipe, mais surtout pour l'autonomie qu'il m'a accordée, tout en restant disponible, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la collaboration, l'aide et le soutien de mes collègues : Dr. Naoun Mahiedine, Dr. Nora Bouzghaia et Dr. Kafia Oulmi à qui je dois beaucoup et leur exprime toute ma gratitude.

Je remercie sincèrement le Pr. Ammar Abbassi de l'Université de Batna2, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Je remercie également les Pr. Chala Abdelouahed et Pr. Bentemam Hachemi de l'Université de Biskra, Dr. Meddour Belkacem de l'Université de Khenchela et Dr. Saidani Noureddine de l'Université de Batna2 d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs.

Je remercie très chaleureusement Dr. Mohamed Masmoudi, chargé de la post-graduation, qui par son dynamisme, et sa gentillesse rend agréables toutes les procédures administratives.

Je remercie vivement le Pr. Laid Telli et le Dr. Salah Amroun de l'université de Msila, qui m'ont chaleureusement accueilli dans leur laboratoire et pour toute l'aide qu'ils m'ont offert.

Je suis très reconnaissant envers les honorables Professeurs et Docteurs de Génie mécanique, plus particulièrement Messieurs :

R. Manaa, R. Benbouta, T. Outas, K. Zidani, S. Madani, M. Brioua, L. Bourih, M. Ghazali, A. Boussaha, W. Kaddouri, B. Mohamedi, N. Agoune, W. Bougarne, A. Bourih etc.

Je remercie également tout le staff administratif du département de Génie mécanique, en particulier Mr. Mourad Menasria.

Enfin, je ne saurais que trop remercier mes enfants et ma chère épouse, pour leur soutien moral et leur patience.

SOMMAIRE

Introduction Générale	01
Chapitre I	
Synthèse bibliographique	
I.1 Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique	04
I.1.1 Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique	04
I.1.2 Types de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique	04
I.1.3 Influence du pH	05
I.1.4 Influence de la température	05
1.2 Inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide	06
I.2.1 Mécanismes d'adsorption	06
I.2.1.1 Adsorption physique	07
I.2.1.2 Adsorption chimique (Chimisorption)	08
I.2.1.3 Isothermes d'adsorption	08
I.2.1.3.1 Isotherme de Langmuir	08
I.2.1.3.2 Isotherme de Temkin	09
I.2.1.3.3 Isotherme de Frumkin	09
I.3. Utilisation de composés à base de plantes comme inhibiteurs de corrosion	10
Références bibliographiques	17
Chapitre II	
Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales	
II.1 Introduction	24
II.2 Méthodes de caractérisation	24
II.2.1 Masse perdue	24
II.2.2 Courbes de polarisation	24
II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	27
II.2.3.1 Principe	27
II.2.3.2 Représentation	29
II.2.3.3 Utilisation de schémas électriques équivalents	31
II.2.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion	34
II.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.2.5 Analyse par diffractométrie X (DRX)	36
II.3 Procédures expérimentales	37
II.3.1 Inhibiteurs testés	37
II.3.1.1 Présentation et critères de choix du matériel végétal	37
II.3.1.2 <i>Alium Sativum</i> (Ail)	39
II.3.1.3 <i>Petroselinum Crispum</i> (Persil)	41
II.3.1.4 <i>Atractylis Flava</i> Desf	43
II.3.2 Préparation des électrodes de travail	46
II.3.3 Préparation de la solution acide	47
II.3.4 Préparation des extraits de plantes	47
II.4 Protocole expérimental	47
II.4.1 Masse perdue	47
II.4.2 Tests électrochimiques	48
II.4.2.1 Courbes de polarisation	48
II.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	48
II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
II.4.4. Diffraction des rayons X	49
Références bibliographiques	50

SOMMAIRE

Chapitre III

Résultats et Interprétation

III.1 Résultats des tests gravimétriques	55
III.1.1 Effet de l'extrait de persil (<i>Petroselinium Crispum</i>) (PCE)	55
III.1.2 Effet de l'extrait d'Ail (<i>Alium Sativum</i>) (ASE)	56
III.1.3 Effet de l'extrait d' <i>Atractylis Flava Desf</i>	56
III.2 Résultats des tests électrochimiques	58
III.2.1 Tests potentiodynamiques	58
III.2.1.1 Effet de l'extrait de persil (<i>Petroselinium Crispum</i>) (PCE)	58
III.2.1.2 Effet de l'extrait de l'Ail (<i>Allium Sativum</i>) (ASE)	59
III.2.1.3 Effet de l'extrait d' <i>Atractylis Flava Desf</i> (AFE)	61
III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	62
III.3 Etude thermodynamique	65
III.3.1 Effet de la température	65
III.3.2 Isothermes d'adsorption	73
III.4 Analyse de surface	76
III.4.1 Images (MEB)	76
III.4.2. Spectres (DRX)	77
Références bibliographiques	82
Conclusion Générale	88

Liste des Figures

Figure I.1	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.	5
Figure I.2	Nombre d'articles publiés sur les inhibiteurs de corrosion organiques par année de publication.	6
Figure I.3	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	7
Figure I.4	Structures moléculaires des substances chimiques extraites d'Eugenia Caryophyllata: (A) eugénol et (B) Acetylegénol.	13
Figure I.5	Structure moléculaire de la Davanone extrait de l'Artemisia.	14
Figure II.1	Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.	27
Figure II.2	Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce.	27
Figure II.3	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	29
Figure II.4	Schéma d'une fonction de transfert.	29
Figure II.5	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.	31
Figure II.6	Graphes de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction d'activation pur).	31
Figure II.7	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	32
Figure II.8	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.	33
Figure II.9	Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.	34
Figure II.10	Représentation du MEB (a) et schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage(b).	36
Figure II.11	Photographie d'un diffractomètre de laboratoire ; (a) avec un schéma des repères de l'échantillon et (b) de l'instrument.	37
Figure II.12	Principe de diffraction des rayons X.	38
Figure II.13	Structure chimique : Flavonoïde, Terpénoïde et Pénicilline G.	40
Figure II.14	Image représentant l'ail.	41
Figure II.15	Structure stéréochimique des constituants bioactifs les plus représentatifs de l'Allium Sativum.	42
Figure II.16	Image représentant le Persil.	42
Figure II.17	Structure de l'apigénine et ses Glycosides.	43
Figure II.18	Structure chimique d'Apiol.	43
Figure II.19	Structure de quelques composés phénoliques isolés de l'extrait de feuilles de persil.	44
Figure II.20	Image représentant l'Atractilys Flava Desf.	44

Figure II.21	Flavonoïdes isolés de la plante <i>Atractilys Flava</i> Desf.	45
Figure II.22	Triterpènes isolés de la plante <i>Atractilys Flava</i> Desf.	46
Figure II.23	Structure chimique d'Atraflavoside 1 et 2 de la plante <i>Atractilys Flava</i> Desf.	46
Figure II.24	Structure chimique de nouveaux triterpènes saponines isolés de la plante <i>Atractilys Flava</i> Desf.	47
Figure II.25	Dispositif des tests électrochimiques.	50
Figure III.1	Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de PCE.	57
Figure III.2	Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations d'ASE.	58
Figure III.3	Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de AFE.	59
Figure III.4	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de PCE.	60
Figure III.5	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl pour différentes concentrations d'ASE.	62
Figure III.6	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl pour différentes concentrations d'AFE.	63
Figure III.7	Nyquist diagrammes de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de 5 gL ⁻¹ de PCE, 800mgL ⁻¹ d'ASE et 1000 mgL ⁻¹ d'AFE.	65
Figure III.8	Nyquist diagramme de l'acier A60 dans HCl.	66
Figure III.9	Circuit Equivalent.	66
Figure III.10	Efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes d'évaluation (Gravimétrie, PDP et EIS) pour les trois extraits.	67
Figure III.11	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures	69
Figure III.12	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures en présence de 800 mgL ⁻¹ ASE	69
Figure III.13	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures en présence de 5000 mgL ⁻¹ PCE	70
Figure III.14	Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1MHCl à différentes températures en présence de 1000 mgL ⁻¹ AFE	70
Figure III.15	Effet de la température sur la corrosion (1) et l'efficacité inhibitrice (2) de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et présence de 800 mgL ⁻¹ ASE, 5 gL ⁻¹ PCE et 1000 mgL ⁻¹ AFE.	71
Figure III.16	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice enregistrées à 333 K, pour l'acier A60 dans 1M HCl en absence et présence de 800 mgL ⁻¹ ASE, 5 gL ⁻¹ PCE et 1000 mgL ⁻¹ AFE.	72
Figure III.17	Tracés de ln (I _{corr.}) en fonction de 1/T.	74
Figure III.18	Tracés de ln (I _{corr./T}) en fonction de 1/T.	75
Figure III.19	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 1M HCl en présence d'ASE, de PCE et d'AFE à 25°C.	76
Figure III.20	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans 1M HCl en présence d'ASE, de PCE et d'AFE à 25 °C.	76

Figure III.21	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans 1M HCl en présence d'ASE, de PCE et d'AFE à 25 °C.	77
Figure III.22	Images MEB de la surface de l'acier ;(a) avant immersion, (b) après 2h d'immersion dans HCl, (c) HCl+5000 mgL ⁻¹ PCE, (d) HCl+800 mgL ⁻¹ ASE et (e) HCl+1000 mgL ⁻¹ AFE, à 25 °C.	79
Figure III.23	DRX de l'acier A60 après 2h d'immersion dans 1M HCl sans et avec inhibiteur	80
Figure III.24	Agrandissement de la zone ($2\theta = 3^\circ$ à 40°) du diffractogramme de l'acier A60 après 2h d'immersion dans 1M HCl avec et sans PCE.	80
Figure III.25	Agrandissement de la zone ($2\theta = 10^\circ$ à 40°) du diffractogramme de l'acier A60 après 2h d'immersion dans 1M HCl en présence de AFE et ASE.	81
Figure III.26	Structure chimique : Cystéine et Deoxyalline.	83
Figure III.27	Structure de Cellobiose.	83

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Liste d'extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers dans l'acide chlorhydrique.	15
Tableau III.1	Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de PCE.	57
Tableau III.2	Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de ASE.	58
Tableau III.3	Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de AFE.	59
Tableau III.4	Paramètres électrochimiques de l'acier A60 dans 1 M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de PCE.	61
Tableau III.5	Paramètres électrochimiques de l'acier A60 dans 1 M HCl en absence et en présence de différentes concentrations d'ASE.	62
Tableau III.6	Paramètres électrochimiques de l'acier A60 dans 1 M HCl en absence et en présence de différentes concentrations d'AFE.	63
Tableau III.7	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de PCE, ASE et d'AFE.	67
Tableau III.8	Effet de la température sur la corrosion de l'acier A60 dans 1M HCl avec et sans 800 mgL^{-1} ASE et 5 gL^{-1} PCE.	72
Tableau III.9	Paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier A60 dans 1M HCl avec et sans 5 gL^{-1} PCE et 0.8 gL^{-1} ASE.	75
Tableau III.10	Valeurs du coefficient de corrélation pour les différentes isothermes.	77
Tableau III.11	Paramètres relatifs à l'adsorption des trois extraits sur l'acier A60 dans 1M HCl.	78
Tableau III.12	Liste de composants détectés par DRX.	81

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'acier au carbone est largement utilisé dans l'industrie et notamment dans l'industrie des hydrocarbures, et il se trouve souvent exposé à des milieux acides.

Ces milieux acides sont largement utilisés dans l'industrie et dans de nombreux procédés industriels, notamment dans les bains de décapage des métaux, le nettoyage des installations industrielles, la stimulation des puits de pétrole et les procédés pétrochimiques.

Ces traitements à l'acide conduisent à la détérioration partielle des surfaces métalliques. Lors de ces opérations, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est nécessaire.

Vu le caractère cancérigène et leur effet nocif sur l'environnement, l'utilisation des inhibiteurs minéraux tels que les chromates est presque interdite. Ces molécules ont été substituées par des composés organiques synthétiques dont la plupart sont des dérivés de pétrole, qui ne sont pas si innocents vis-à-vis de la santé humaine et de l'environnement.

Pour ces raisons, les recherches ont été orientées vers d'autres molécules organiques d'origine végétale (huiles et extraits de plantes), non toxiques et biodégradables. Leur développement donne de jour en jour des résultats prometteurs.

C'est dans ce contexte que ce travail a été réalisé avec comme objectif, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de trois plantes, l'Ail, le Persil et l'Atractylis Flava Desf.

Le persil a déjà fait l'objet de quelques études [1,2], qui ont démontré ses performances inhibitrices. Sa richesse en antioxydants [3-7], suggère que cette plante mérite d'être plus explorée en termes d'inhibition de la corrosion. Les travaux menés sur l'ail, ont été concentrés sur les bulbes ou le fruit de la plante [8-10].

Cela, nous a conduits à focaliser nos recherches sur les feuilles de la plante pour la première fois. L'Atractylis Flava Desf, bien qu'elle fût considérée dans plusieurs études phytochimiques, qui ont démontré sa richesse en composants antioxydants (composants phénoliques) [11-14] et n'a guère été évaluée comme source d'inhibiteur vert de corrosion.

Cette thèse est structurée de la manière suivante :

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs verts de corrosion utilisés pour la protection des aciers en milieu acide.

INTRODUCTION GENERALE

Les procédures expérimentales ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont exposées dans le chapitre II.

Le chapitre III présente et discute les résultats des tests électrochimiques et les analyses de surfaces obtenus.

Une conclusion générale parachève le travail réalisé dans cette thèse, suivie de certaines propositions pour des travaux futurs.

Références bibliographiques

- [1] G. M. Al-Senani, The Use of Green Leafy Vegetables Extracts as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium, *World Appl. Sci. J.* 33 (2015) 1659-1666
- [2] M. Abdallah, M. Hatem, B.A. Altass, A.L. Jahdaly, M.M. Salem, Some natural aqueous extracts of plants as green inhibitor for carbon steel corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Green Chem. Lett. Rev.* 11 (2018) 189-96.
- [3] M. H. Farzaei, Z. A. Abadi, M. R.S. Ardekani, R.Rahimi, F.Farzaei, Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities, *J. Tradit. Chin. Med.* 33 (2013)815-826.
- [4] C. Predescu, C. Papuc, G. Ștefan, The effect of hawthorn berry phenolics and parsley roots fermented juice on frankfurters' shelf-life), *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology* 2018 Vol.75 No.2 pp.149-155.
- [5] R. M. Sabry, M. A. M. Kandil, S. S. Ahmed, Comparative study of some Parsley cultivars grown in Egypt for some potent compounds. *Journal of Applied Sciences Research.* 2013; 9 (10): 6419-6424.
- [6] E. L. Tang, R. Rajeswaran, S. Y. Fung, M. S. Kanthimathi, *Petroselinum crispum* has antioxidant properties, protects against DNA damage and inhibits proliferation and migration of cancer cells. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 2015; 95:
- [7] H. Sbai, I. Saad, N. Ghezal, M. D. Greca, R. Haouala, Bioactive compounds isolated from *Petroselinum crispum* L. leaves using bio- 2763-2771.
- [8] S. Santana, M. M. Pêgas, T. L. Fernández et al, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science,* 65 (2012) 360-366.

INTRODUCTION GENERALE

- [9] E. Rodriguez-Clemente, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. G. Valladares-Cisneros, Allium sativum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 5924-5936.
- [10] L. S. Barreto, M.S. Tokumoto, I. C. Guedes et al, Evaluation of the anti corrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution, *Matéria (Rio J)* 22, no.3 Rio de Janeiro 2017.
- [11] F. R. Melek, A. S. Radwan, A. A. Ahmed, A. A. Hamman, E. A. Aboutabl, Triterpenes from *Atractylis carduus* L. *Pharmazie* 44 (1989), 735.
- [12] F. R. Melek, E. A. Aboutabl, O. El-Shabrawy, A. S. Radwan, et al, *Atractylis carduus angustifolia* flavonoids and anti-inflammatory activity, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, 33 (1992) 11-19.
- [13] E. G. Sadek, M. A. Metwally, G. B. Mpango, 1998. Triterpenes from *Atractylis Carduus* L. *Boll.Chim. Farm.* 137, 249-250.
- [14] S. Chabani, H. Haba, C. Lavaud, M. Benkhaled, D. Harakat, Flavonoid glycosides and triterpenoids from *Atractylis flava*, *Phytochemistry Letters* 6 (2013) 9-13.

Chapitre I

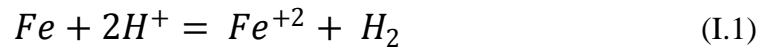
SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique

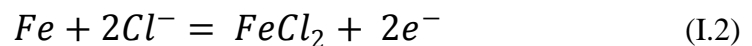
L'acier au carbone est largement utilisé, son application touche un vaste secteur industriel, son inconvénient majeur est sa vulnérabilité à la corrosion, surtout lorsqu'il est en contact avec un milieu agressif tel que l'acide chlorhydrique.

Dans un tel milieu, le métal subit une attaque immédiate avec formation d'ions ferreux (dissolution anodique) et évolution du gaz d'hydrogène (réduction cathodique). Autrement dit, la corrosion de l'acier au carbone est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant (H^+), comme le montre la réaction globale (Eq. I.1).



I.1.1 Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction [1]. Généralement, en milieu acide chlorhydrique, les anions Cl^- peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit :



$FeCl_2$ est un produit instable, il sera oxydé en $FeOOH$, et Cl^- se libère à nouveau, pour redémarrer un nouveau cycle [2].

Le $FeOOH$ peut se transformer en Fe_2O_3 (hématite), en présence d'oxygène et en Fe_3O_4 (magnétite) si l'oxygène est insuffisant. En général, en milieu acide, l'acier subit une corrosion généralisée induite par les protons solvatés H^+ et il se forme une couche de produit de corrosion composée principalement de Fe_2O_3 [3].

I.1.2 Types de corrosion des aciers au carbone en milieu acide chlorhydrique

En plus de la corrosion généralisée, qu'est la forme la plus commune pour les aciers au carbone en milieu acide, la corrosion localisée peut avoir lieu en présence d'oxydants métalliques comme F^{+3} . L'effet est plus mauvais avec l'acide chlorhydrique (présence des ions Cl^-). La corrosion a lieu lorsque les oxydes de fer précipités sur la

surface s'expose à une aération pendant la procédure de nettoyage à l'acide, ce qui produit des ions ferriques qui corrodent l'acier au carbone (Equation I.3).



I.1.3 Influence du pH

Comme le montre la Figure (I.1) [1], en milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers dépend du pH. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide.

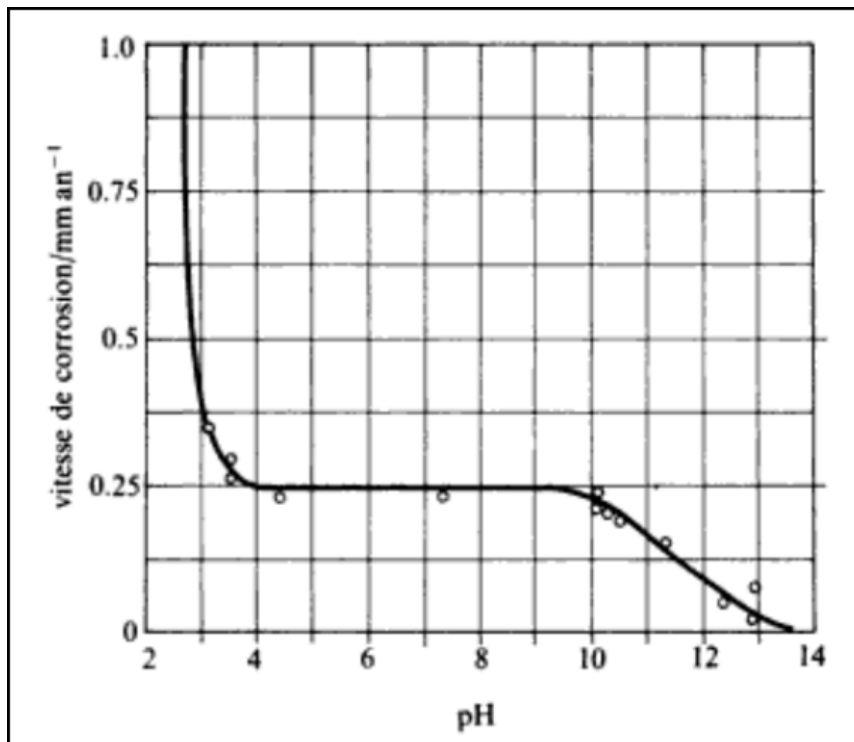


Fig. I.1 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.

I.1.4 Influence de la température

Si le processus de corrosion est contrôlé par une activation pure, l'effet de la température sur la vitesse de corrosion peut être traduit par l'expression d'Arrhenius [4].

$$I_{corr} = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (I.4)$$

Où I_{corr} est la vitesse de corrosion, A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température absolue.

1.2 Inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide

Durant les trois dernières décennies, en raison de leur effet nocif pour l'homme et l'environnement, les composés inorganiques ont perdu leur lustre en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux, laissant la place à des composés organiques moins nocifs qui ont suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs compte tenu de la tendance à la hausse des recherches publiées chaque année dans ce domaine (Figure I.2).

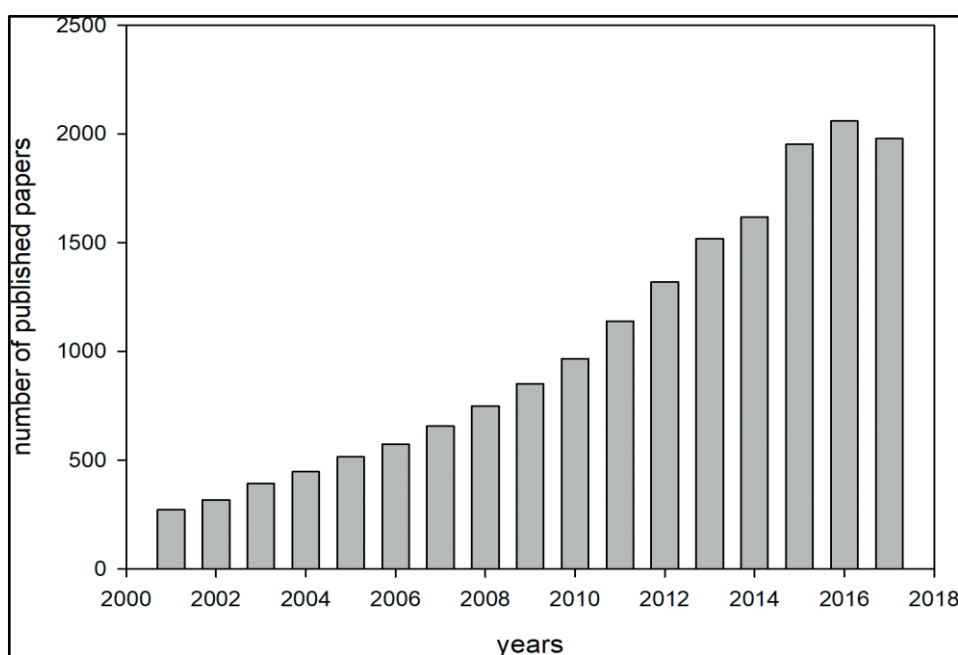


Fig. I.2 Nombre d'articles publiés sur les inhibiteurs de corrosion organiques par année de publication [5].

Les molécules de type organiques ont les plus fréquemment utilisées en milieux acides [6-9]. Ces inhibiteurs se caractérisent par leur mode d'inhibition qui repose sur l'adsorption à la surface du métal. Nous distinguons deux catégories de ce type d'inhibiteurs, les composés synthétiques, dont la plus part sont coûteux et toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [10], et les composés issus de sources naturelles comme les extraits et huiles de plantes, biodégradables, moins chers et qui n'ont aucun effet nocif sur l'environnement.

I.2.1 Mécanismes d'adsorption

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un

ou de plusieurs groupes fonctionnels, tels que NH (amine), SH (mercapto), OH (hydroxyle), COOH (carboxyle), PO₃ (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, il s'applique à tous les inhibiteurs organiques [1].

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique :

- a) l'adsorption physique (physisorption) [11,12] et,
- b) l'adsorption chimique (chimisorption) [13-14].

Nous pouvons trouver les deux types en même temps [15,16].

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [17]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté dans la Figure I.3.

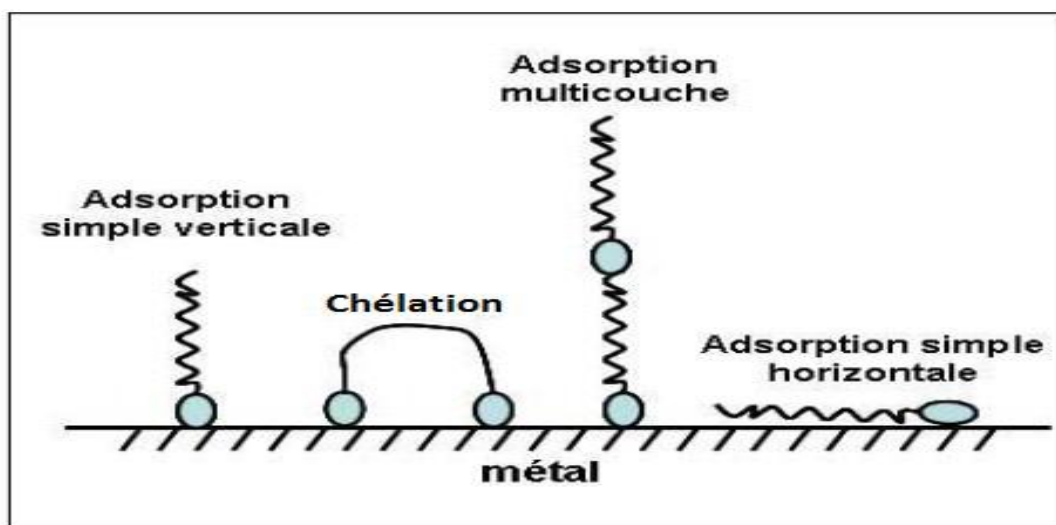


Fig. I.3 Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [17].

I.2.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existantes entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [18].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaires.

I.2.1.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est un mécanisme qui fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [19]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [20,21]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre, $O < N < S < Se < P$.

I.2.1.3 Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques tel que, Langmuir, Temkin et Frumkin...

I.2.1.3.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [1]. La

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (I.5)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (I.6)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (I.7)$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = K C_{inh} \quad (I.8)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (I.9)$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption, K_{ads} et K_{des} sont respectivement, les constantes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur.

I.2.1.3.2 Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonctions de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (I.10)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, k désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.2.1.3.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante:

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(\theta-1)} \right] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{I.11})$$

Le paramètre (a) est une constante d'interaction entre particules adsorbées exprimant la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si $a > 0$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si $a < 0$, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [22].

I.3. Utilisation de composés à base de plantes comme inhibiteurs de corrosion

Comme nous l'avons vu auparavant, la plupart des inhibiteurs synthétiques 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, sont non biodégradables et toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [23].

Ces inhibiteurs 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 [23]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inconvénients ont poussé la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines d'entre elles, des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [24-27].

La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [28]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante vu que celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et sont abondantes.

Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [29-33].

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélideine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

H₂SO₄ [23]. En 1964, les tannins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [23].

En 1972, Marangoni et Slephanelli [34] rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Le premier brevet portant sur l'inhibition de la corrosion a été donné à Baldwin [35] qui impliquait l'utilisation de mélasses et d'huiles végétales pour le décapage des feuilles d'acier en milieu acide.

Par la suite, la plupart des recherches sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu aqueux ont favorisé l'émergence d'un grand nombre de composés organiques. Mais face à la toxicité de la plupart d'entre eux, les composés à base de plantes sont de nouveau reconsidérés. En effet, les extraits de Lawsonia, de miel naturel, 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 [36-39].

En 1981, Srivastava et al. [39] ont démontré le pouvoir inhibiteur du poivre noir, des graines de ricin, de la gomme d'Acacia et de la lignine sur la corrosion de l'acier en milieu acide.

La lignine et le poivre noir se sont révélés être des inhibiteurs efficaces pour l'aluminium en milieu acide. Des recherches plus poussées concernant les graines de ricin, le poivre noir et la lignine sur la corrosion de l'acier en solution HCl à 5% ont mis en évidence une efficacité inhibitrice à hauteur de 60-70%.

En 1982, Saleh et al. [40] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'Opuntia ficus indica, des feuilles Aloeeru et d'écorces d'orange, de mangues et de grenade sur la corrosion de l'acier, de l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les milieux HCl et H₂SO₄ en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. De ces études, il a été montré que les extraits d'écorces de mangue sont les plus efficaces contre la corrosion pour l'aluminium et pour le zinc, alors que les extraits d'écorces de grenade sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre. Il a également été rapporté que les extraits testés sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en milieu acide HCl qu'en milieu acide H₂SO₄.

En 1993, Pravinar et al. [41] ont étudié les effets d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles d'eucalyptus sur la corrosion de l'acier et du cuivre dans une solution d'HCl 1M. Il a été montré que l'extrait d'eucalyptus est un inhibiteur mixte de corrosion avec

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'augmentation de la température.

L'extrait des feuilles de Henné a également été étudié comme inhibiteur de corrosion par Al-Sehaibani (2000) [42]. Les extraits aqueux de la poudre de feuilles d'Henné (*Lawsonia Inermis*) ont été évalués comme inhibiteur de corrosion pour l'acier et l'aluminium en solutions neutres, acide et alcaline. Le maximum d'efficacité a été atteint seulement à 20 gL⁻¹ d'extrait. L'efficacité d'inhibition dans HCl était de 96% et celle de l'aluminium dans NaOH atteignait 99,8%. Aucune inhibition n'a été observée pour l'acier et l'aluminium dans une solution de NaCl.

En 2003, El-Etre [43] a étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en utilisant l'extrait d'*Opuntia*. Il a été constaté que l'extrait agit comme étant un bon inhibiteur de corrosion de l'aluminium en solution HCl 2M. L'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. L'étude montre que l'action inhibitrice de l'extrait suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les graines de légumineuses riches sources d'acides aminés ont aussi été étudiées pour leur potentiel inhibiteur de corrosion. Subhashini (2004) [44] mis en évidence l'effet d'inhibition des extraits de graines d'Alfa (Aa), d'*Adenantha pavonina* (Ap), de *Phaseolus lunatus* (Pl), de *Psophocarpus tetragonolobus* (Pt) et de *Sesbania grandiflora* (Sg) sur l'acier en milieu HCl 1M et en milieu H₂SO₄ 0,5M avec différents temps d'immersion et de concentrations. Les résultats indiquent clairement la baisse du taux de corrosion avec l'augmentation de la concentration et du temps d'immersion. Pour une même concentration, l'efficacité d'inhibition de la corrosion des extraits diminuent dans l'ordre suivant: Sg > Aa > Pt > Ap > Pl dans HCl et Pt > Aa > Pl > Sg > Aa dans H₂SO₄. Cependant, ces extraits ont montré, là aussi, une meilleure inhibition dans HCl que dans H₂SO₄.

Chaieb et al. (2005), [45] ont étudié l'effet de l'eugénol et son dérivé (acetyeugenol) extraite du giroflier (*Eugenia Caryophyllata*) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C21 dans une solution d'HCl 1M. L'eugénol et l'acetyeugenol appartiennent à une classe de composés appelés vanilloïdes et leurs structures chimiques sont présentées dans la Figure I.4.

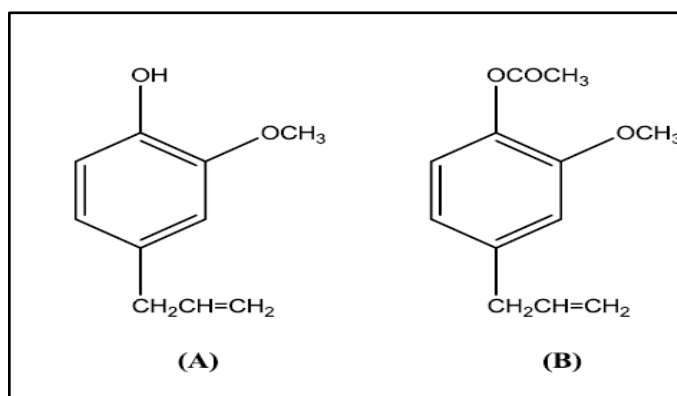


Fig. I.4 Structures moléculaires des substances chimiques extraites d'*Eugenia Caryophyllata*:
(A) Eugénol et (B) Acetyleneugenol [45].

Ces composés sont connus pour avoir des propriétés anti-oxydantes et les régimes alimentaires contenant ces antioxydants peuvent réduire le risque de maladies comme le cancer. Il a été observé que ces extraits réduisent de manière significative le taux de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

Leur efficacité d'inhibition augmente avec la concentration en extrait d'eugénol et d'acetyleneugenol avec un pourcentage d'inhibition de 80 et 91% respectivement pour une concentration de 0,173 gL⁻¹. Cette étude montre que l'acetyleneugenol est plus actif à la surface comparativement à l'eugénol grâce à la présence du groupe carbonyle. De même, l'effet de la température a également été étudié à la concentration maximale d'inhibition de 0,173 gL⁻¹ d'eugénol et d'acetyleneugenol. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température augmente l'efficacité inhibitrice. Le taux d'inhibition passe de 64% à 298 K à 87% à 328 K. L'adsorption de ces extraits sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet de l'extrait de l'*Artemisia* (2006) sur la corrosion de l'acier en milieu 0,5M H₂SO₄ a été étudié dans la gamme de température allant de 298 à 353 K [46]. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration, ainsi pour 10 gL⁻¹, le taux d'inhibition observé est de 95% à 298 K et de 99% à 353 K. L'efficacité d'inhibition augmente également avec la température et il a été constaté que l'adsorption de l'extrait de l'*Artemisia* à la surface de l'acier suit également l'adsorption de l'isotherme de Langmuir.

Des résultats similaires ont été constatés sur l'huile d'*Artemisia* en milieu HCl [47] et H₃PO₄ [48] sur l'acier. L'*Artemisia* a reçu une attention considérable en tant que médicament prometteur et puissant antipaludéen. La Davanone (Figure I.5), son

constituant majeur [49] est un composé dicétone, et l'action inhibitrice peut être interprétée par la formation d'un complexe Fe (II)-Davanone.

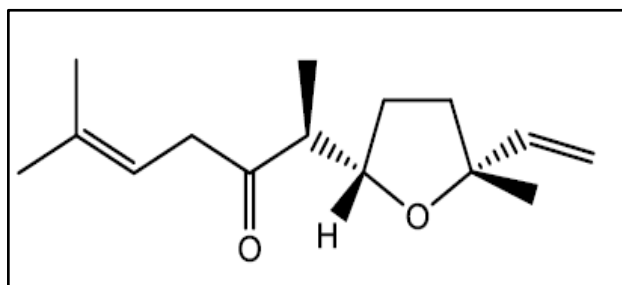


Fig. I.5 Structure moléculaire de la Davanone extrait de l'Artemisia [49].

Oguzie [50] (2006) a étudié l'inhibition de la corrosion des extraits de feuilles de *Viridis Occimum* de l'acier en milieu HCl 2M et H₂SO₄ 1M à 303 et 333 K. Les résultats indiquent que les extraits inhibent le processus de corrosion aussi bien en milieu acide chlorhydrique que sulfurique et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration.

Les effets synergiques obtenus par la présence des halogénures à savoir KCl, KBr, KI augmentent l'efficacité d'inhibition. Les études effectuées en fonction de la température ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température. Il a été montré que l'énergie d'activation de corrosion augmente en présence de l'extrait par rapport au blanc (milieu corrosif), ce qui suppose que l'adsorption physique des espèces cationiques est responsable du comportement d'inhibition observée.

En 2009, Satapathy et al. [51] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *Justicia Gendarussa* sur l'acier dans HCl 1M. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 93% pour une concentration de 150 ppm à 298 K. Ces résultats montrent également que l'extrait de *Justicia Gendarussa* agit comme inhibiteur mixte de corrosion et que son adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont été consacrées à l'étude de l'inhibition de la corrosion des aciers en milieu HCl par les extraits de plantes, pour ne citer que quelques unes, le Tableau I.1, regroupe quelques travaux et références bibliographiques.

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

Tableau I.1 Liste d'extraits de plantes entant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers dans l'acide chlorhydrique

Source	C	EI %	Type d'inhibiteur	Isotherme d'adsorption	Méthodes	Auteurs	Ref.
Henna	1.2 gL ⁻¹	90	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE	A. Ostovari et al., 2009	52
Piperaceae	120 ppm	98	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE	M.A.Quraishi et al. 2009	53
Feuilles de Citrus aurantiifolia	2.5 % V/V	97	Mixte	Langmuir, Temkin, Freundlich,	Gravimétrie, PDP,	R. Saratha et al., 2009	54
Feuilles de Kalmegh (Andrographis paniculata)	1200 ppm	98	Mixte	Gravimétrie, PDP, SIE	Ambrish Singh et al., 2010	55
Azadirachta Indica	2 gL ⁻¹	87	Temkin	Gravimétrie, PDP	Ayssar Nahl'e et al.,2010	56
Pericarpe du Fruit de Garcinia Mangostana	25 % w/v	97	Mixte	Temkin	Gravimétrie, PDP, SIE	K.P.Vinod Kumar et al., 2010	57
Fig leaves extract	200 ppm	87	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE	Taleb H.Ibrahim 2011	58
Clematis gouriana/leaves	400 pppm	95.7	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE	Gopiraman et al.2011	59
Tinospora crispa/stem	800 ppm	87.7 7	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP	M.Hazwanhussin et al.,2011	60
Seeds of Punica granatum (pomegranate)	600m gL ⁻¹	83	Mixte	Gravimétrie, PDP, SIE,	Maduabuchi A. Chidiebere et al.2012	61
Parthenium hysterophorus plant leaves	1100 ppm	84	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE,	GopalJi et al.2012	62
Ziziphus mauritiana leaves	2800 ppm	87.5 2	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE,	Shivakumar and Mohana, 2012	63
Safflower (Carthamus Tinctorius)	0.14g/L	92	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, SIE,	M. Nasibi et al.2013	64
Chamomile (Matricaria recutita) flowers	7.2 gL ⁻¹	93.2 8	Mixed type predominant anodic	Langmuir	PDP, SIE,	M. Nasibi et al.2013	65
Haloxylon scoparium /aerialparts	55 %	90%	Mixte	Electrochimiqu e	M. Allaoui et al, 2013	66
Red apple(Malus domestica) fruit	5g/L	87	Mixte	Temkin	Gravimétrie, PDP, SIE,	Saviour Umoren et al., 2014	67
Shorea Robusta leaves	5 gL ⁻¹	95	Langmuir	Gravimétrie,	Pinky Sisodia, et al., 2014	68
Calotropis gigantean leaves	1.25 %	96	Mixte	Temkin	Gravimétrie, PDP,	P. S.Desai, 2014	69
Cladodes of Opuntia ficusindica, pectin extract	1 gL ⁻¹	94	Cathodique		Gravimétrie, PDP,EIS,	H. Elmsellem et al.,2015	70
Opuntia ficusindica	300 ppm	75	Cathodique	Langmuir	Gravimétrie, PDP,EIS,	J. P. Flores-Delos R'ios et al, 2015	71
Gliricidia sepium	5% v/v	80	Langmuir	Gravimétrie, Phytochemical screening	Okoronkwo, A. E. et al., 2015	72
Acanthuus montanus (leaves, stem and root	800 mgL ⁻¹	75	Langmuir	Gravimétrie method	NkechiEmealbisi etal., 2016	73
Canna Indica flowers	0.7 v/v	90	Mixed	Gravimétrie, PDP,EIS	Mathina et al., 2016	74
Cucumis sativus Peel extract	50 %	82	Langmuir	PDP,EIS	GhadahM. Al-Senani 2016	75
Pulicaria Undulata	300 ppm	84.9	Mixte	Temkin	Gravimétrie, PDP,EIS, H ₂ evolution	A. S. Fouda et al., 2017	76
Gorse aqueous extrac	1.6 gL ⁻¹	96.6	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP, EIS.	Rafaela da Silva Trinidad et al. 2017	77
Tragacanth Gum	500 ppm	93.4	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP,EIS	Mohammad Mobin et al. 2017	78

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

Salvia Of ficinalis	1.8 gL ⁻¹	86	Mixte	Langmuir	PDP,EIS	H. Bourazmi et al. 2018	79
Feuilles de Juniperus procera	2.5 gL ⁻¹	87.2	Mixte	Langmuir	PDP,EIS	Ismat H. Ali, Mohamed H.A. Suleiman ,2018	80
<i>Cassia Angustifolia</i>	300 ppm	95	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP,EIS,	A.S. FOUDA et al, 2018	81
melon peel extract	0.5 gL ⁻¹	85.5 2	Mixte	Langmuir	Gravimétrie, PDP,EIS,	Mohammed Tariq Saeedet al.,2019	82
Commelina benghalensis Leaves	900 ppm	93.4	Cathodique	Flory- Huggins	Gravimétrie, PDP,EIS,	K. Riaz Ahameda et al.2019	83

Remarques

- En plus des méthodes d'évaluation indiquées dans le Tableau I.1, d'autres techniques ont été utilisées dans ces travaux, tel que la caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et (EDX), la diffraction de rayons X, Fourier transfert infrarouge (FTIR), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis etc.
- La plupart de ces travaux ont étudié l'effet de la température sur la corrosion des aciers dans l'acide chlorhydrique et le comportement des inhibiteurs. La majorité des résultats ont confirmé que l'élévation de la température favorise la dissolution du métal et réagit négativement sur la performance de l'inhibiteur. En revanche, peu d'études [76-78] ont trouvé que l'inhibition de la corrosion est améliorée avec l'augmentation de la température de la solution et que ceci concerne les inhibiteurs qui sont chimiquement adsorbés à la surface du matériau.

Références bibliographiques

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [2] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li Y. Huang, In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl⁻ Engineering Failure Analysis, 18 (2011)1981-1989.
- [3] M. Pagitsas, M. Pavlidou D. Sazou, Localized passivity breakdown of iron in chlorate- and perchlorate-containing sulphuric acid solutions: A study based on current oscillations and a point defect model. Electrochimica Acta, 53 (2008) 4784-4795.
- [4] ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 13 (2003), ASM International. ISBN electronic: 978-1-62708-182-5
- [5] B. E. Brycki, I. H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska and M. Pakiet, Organic Corrosion Inhibitors, Chapter 1, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.7294323>.
- [6] P. Morales-Gil, M. S. Walczak, R. A. Cottis, J. M. Romero, R. Lindsay, Corrosion inhibitor binding in an acidic medium: Interaction of 2-mercaptobenzimidazole with carbon-steel in hydrochloric acid. Corrosion Science, (2014). 85: p. 109-114.
- [7] H. Bouammali, C. Jama, K. Bekkouch, A. Aouniti, et al., Anticorrosion potential of diethylenetriamine pentakis (methylphosphonic) acid on carbon steel in hydrochloric acid solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2014).
- [8] R. Fuchs-Godec, Inhibitory effect of non-ionic surfactants of the TRITON-X series on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid, Electrochimica Acta, 52 (2007) 4974-4981.
- [9] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, et al., New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, Corrosion Science, 90 (2015) 572-584.
- [10] H. Kaco, Z. Sarani, N. K. Othman, S. Gan, et al., Enhanced corrosion inhibition using purified tannin in HCl medium, Malaysian Journal of Analytical Sciences, 22 (2018) 931-942.
- [11] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, S. A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminum in 0.1M HCl. Corrosion Science, 51 (2009)1868-1875.

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

- [12] L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xomet I, M. A. Domínguez-Aguilar, E. A. Flores et al, Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 61 (2012)171-184.
- [13] S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe E. E. Ebenso, Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives. *Corrosion Science*, 50 (2008)1998-2006.
- [14] E. Mc Cafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer-Verlag New York 2010.<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
- [15] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan G. Kardaş. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 53 (2011) 2902-2913.
- [16] R. Baskar, D. Kesavan, M. Gopiraman K. Subramanian, Corrosion inhibition of mild steel in 1.0M hydrochloric acid medium by new photo-cross-linkable polymers. *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014)836-844.
- [17] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [18] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) PP. 147.
- [19] N. Hackerman, A.C. Makrides, Action of Polar Organic Inhibitors in Acid Dissolution of Metals, *J. of Ind. And Eng. Chem.*, 46 (1954) 523.
- [20] E. Mc Cafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [21] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [22] H. Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules à bases de Schiff, Thèse doctorat, université Ferhat Abbas – Setif-1, (2015).
- [23] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media, a review" *Mater. Lett.*, 62 (2008) 113-116.
- [24] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97)*, I (1997) 186.
- [25] J. P. J. Magufuli , The potential of Anacardic acid Self-Assembled Monolayers from Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings, PhD Thesis, University of Dar es Salaam (2009).

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

- [26] D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekhar, N. Sundarsanan, et al., Plant based alkaloids inhibits corrosion of marine alloy, *Anti Corros. Method Material*, 44 (1997) 186-194.
- [27] J. N. Y. Philip, J. Buchweishaija, et L. L. Mkayula, Cashew Nut Shell Liquid as an alternative corrosion inhibitor for carbon steels, *Tanz. J. Sci.*, 27 (2001) 9-19.
- [28] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, *Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam* (2002).
- [29] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, *Corros. Sci.*, 48 (2006) 2765-2779.
- [30] E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, Kinetic study of corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ using *Carica papaya* leaves extract, *W. Afri. Jour. Biol. Appl. Chem.*, 41 (1996) 21-27.
- [31] E. E. Ebenso, U. J. Ibok, U. J. Ekpe, S. Umoren, et al., Corrosion inhibition studies of some plant extracts on aluminum in acidic medium. *Trans. of SAEST*, 39 (2004) 117-123.
- [32] M. Faustin, A. Maciuk, M. Lebrini, F. Robert, et al., Isolation of Geisso spermum laeve alkaloids by pH-zone refining centrifugal partition chromatography for metal corrosion studies, *Planta Med.*, 78 (2012) 1270.
- [33] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, Aqueous extract of *Rosemarinus officinalis* L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution, *Journal of Applied Electrochem*, 30 (2000) 823-830.
- [34] C. Marangoni, P. Stephanelli, Distinction between inhibitive paints and mechanically excluding paints made, based on laboratory and field tests, *J. Chem. Soc.* 25(1972) 116.
- [35] I. Putilova, S. Balezin, V. Barannik; "Metallic inhibiteurs de corrosion", New York, Pergamon Press (1960).
- [36] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, et Z. E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, *Corrosion Science*, 47 (2005) 385-395.
- [37] A.Y. El-Etre, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1845-1850.
- [38] A.Y. El-Etre, Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2485-2495.

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

- [39] M. A. Quraishi, Naturally occurring products as corrosion inhibitors, Corrosion, Paper No. 04411, NACE International, Houston, TX, Corrosion-2004.
- [40] R. M. Saleh, A.A. Ismail, A.A. El Hosary, Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids, Br. Corros. J., 17 (1982) 131-135.
- [41] K. Pravinar, A. Hussein, G. Varkey, et G. Singh, Inhibition effect of aqueous extracts of Eucalyptus leaves on the acid corrosion of mild steel and copper, Transaction of the SAEST, 28 (1993) 8-12.
- [42] H. Al-Sehaibani, Evaluation of extracts of Henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals. Mater. Wissenwerkst. Tech., 31 (2000) 1060-1063.
- [43] S. Subhashini, Corrosion inhibition study of mild steel in acid media by extracts of some Leguminous seeds as Eco-friendly inhibitors. J. Camel Pract. Res., 11(2004) 27-34.
- [44] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti B, M.Benkaddour, Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives, J. Appl. Surf. Sci., 246 (2005) 199-206.
- [45] M. Bouklah, B. Hammouti, Thermodynamic characterisation of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by Artemisia, Port. Electrochim. Acta, 24 (2006) 457-468.
- [46] M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti, (2006) "A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄", Pigment & Resin Technology, Vol. 35 Issue: 2, pp.95-100, <https://doi.org/10.1108/03699420610652386>.
- [47] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in M HCl. Materials Letters, 60 (2006) 2840-2843.
- [48] B. Benjilali, J. Sarris, H. Richard, Nouveaux chémotypes d'Artemisia herba-alba. Sci. Aliment, 2(1982) 515-527. http://www.uco.es/rea/publicaciones/Andalusia/jaen/BSE-Artemisia_04.pdf.
- [49] E.E. Oguzie, Studies on the inhibitive effect of Occimum viridis extract on the acid corrosion of mild steel, Mater. Chem. Phys., 99 (2006) 441.
- [50] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution Corros. Sci., 51 (2009) 2848-2856.

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

- [51] M. H. Hussin, M. J. Kassim, The Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of *Uncaria gambir* Extract on Mild Steel in 1 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, 125(2011),461-468.
- [52] S. M. Ostovari, M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D Glucose and Tannic acid), *Corrosion Science*, 51 (2009) 1935-1949.
- [53] M.A. Quraishi, D. K. Yadav, I. Ahamad, Green Approach to Corrosion Inhibition by Black Pepper Extract in Hydrochloric Acid Solution. *The Open Corrosion Journal*, 2 (2009) 56-60.
- [54] R. Saratha, S.V. Priya and P. Thilagavathy, Investigation of *Citrus Aurantifolia* leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCL, *E-Journal of Chemistry*, 6 (2009) 785-795.
- [55] A. Singh, V. K. Singh, and M. A. Quraishi, Aqueous Extract of *Kalmegh* (*Andrographis paniculata*) Leaves as Green Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Corrosion*, (Article ID 275983), 2010.
- [56] A. Nahle, I. Abu-Abdoun, I. Abdel-Rahman, and M. Al-Khayat, UAE Neem Extract as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in HCl Solution, *International Journal of Corrosion* (Article ID 460154), 2010.
- [57] K.P. V. Kumar, M.S. N. Pillaiand, G. R. Thusnavis, Pericarp of the Fruit of *Garcinia Mangostana* as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *Portugaliae Electro chemical Acta*, 28 (2010) 373-383.
- [58] T. H. Ibrahim, and M. A. Zou, Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 6 (2011) 6442-6455.
- [59] G.M. Krishnan, S. Pitchai, K. Raman, A.R. Vincent, S. Nagarajan, Inhibitive action of *Clematis gouriana* extract on the corrosion of mild steel in acidic medium, *Ionics*, 17 (2011) 843-852.
- [60] M. H. Hussin, M. J. Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin, The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1M HCl solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.
- [61] M. A. Chidiebere, C. E. Ogukwe, K. L. Oguzie, C. N. Eneh, and E. E. Oguzie, Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of *Punica granatum* Extract on Mild

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

Steel in Acidic. Environments: Experimental and Theoretical Studies, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 668-677.

[62] J. Gopal, S. K. Shukla, P. Dwivedi, S. Sundaram, et al, Parthenium hysterophorus Plant Extract as an Efficient Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Environment , Int. J. Electrochem. Sci.,7 (2012) 9933-9945.

[63] S. S. Shivakumar and K. N.S. Mohana, Ziziphus mauritiana leaves extracts as corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄ and HCl solutions, European Journal of Chemistry, 3 (2012) 426-432.

[64] M. Nasibi, E. Rafiee, G.R. Rashed, H. Ashassi-Sorkhabi, M. Behpour, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Safflower (*Carthamus tinctorius*) Extract: Polarization, EIS, AFM, SEM, EDS, and Artificial Neural Network Modeling, Journal of Dispersion Science and Technology, 34 (2013) 964-973.

[65] M. Nasibi, D.Zaarei, G. Rashed and E.Ghasemi, Chamomile (*Matricaria recutita*) extract as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, Chem. Eng. Comm., (2013) 367-378.

[66] M. Allaoui, A. Cheriti, N. Gherraf, E. Chebouat, et al., Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1MHCl Medium by Acid Extract of *Haloxylon scoparium* Pomel, Int. J. Electrochem. Sci., 8(2013) 9429-9434.

[67] S. Umoren, I.B. Obot,Z. Gasem, N.A. Odewunmi, Experimental and Theoretical Studies of Red Apple FruitExtract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution, Journal of Dispersion Science and Technology,(2014).

[68] P. Sisodia and S. K. Hasan, Anti-Corrosion Ability of Aqueous Extract of Waste Sakhu (*Shorea Robusta*) Leaves, International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT), 3 (2014).

[69] P. S. Desai, Inhibitory action of extract of ankado (*Calotropis gigantea*) leaves on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 4 (2015) 437-447.

[70] N. Saidi, H. Elmsellem, M. Ramdani, A. Chetouani, et al., Using pectin extract as eco-friendly inhibitor for steel corrosion in 1M HCl media, Der Pharma Chemica, 7 (2015) 87-94.

[71] J. P. Flores-De los Ríos, M. Sánchez-Carrillo, C. G. Nava-Dino, J. G. Chacón-Nava, et al., *Opuntia ficus-indica* Extract as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1M HCl Solution, Journal of Spectroscopy, 2015, Article ID714692.

CHAPITRE I Synthèse Bibliographique

- [72] A. E. Okoronkwo, S. J. Olusegun, O. Olaniran, Acid extract of *Gliricidia sepium* leaves as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions, *African Corrosion Journal*, 1 (2015).
- [73] N. Emea Ibisi and C. Ufodiama, *Acanthus montanus* Extract as Sustainable and Eco-Friendly Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Acidic Medium, Nkechi Emeabisi and Chibuzo Ufodiama, *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 6 (2016) 23-27.
- [74] A. Mathina and R. Rajalakshmi, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium Using *Canna Indica* as Green Corrosion Inhibitor, *RASAYAN Journal of Chemistry*, 9 (2016) 56-66.
- [75] G. M. Al-Senani, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in acidic chloride medium by *Cucumis Sativus* (cucumber) Peel Extract, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 11 (2016) 291-302.
- [76] A. S. Fouda, M. Eissa, G. Y. Elewady, W.T. El behairy, Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution Using *Pulicaria Undulata* Plant Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 9212-9230.
- [77] R. S. Trindade, M. R. Santos, R.F. B. Cordeiro, E. D'Elia, A study of the gorse aqueous extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl aqueous solution, *Green Chemistry Letters And Reviews*, 10 (2017) 444-454.
- [78] M. Mobin, O. M. Rizvi, L. O. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, Biopolymer from *Tragacanth Gum* as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1 M HCl Solution, *ACS Omega*, 2 (2017) 3997-4008.
- [79] H. Bourazmi et al, *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018) 928-938., ISSN: 2028;2508.
- [80] I. H. Ali, M. H.A. Suleiman, Effect of Acid Extract of Leaves of *Juniperus procera* on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 3910-3922.
- [81] A.S. FOU DA et al, 2018 *Chemical Science Transactions*, 7 (2018) 163-180., ISSN:2278-3458
- [82] M.T. Saeed, M. Saleem, S. Usmani, I. Ahmad Malik, et al., Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl by sweet melon peel extract, *Journal of King Saud University-Science* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.01.013>.
- [83] K. R. Ahamed, B. A. Farzana, S. J. Diraviam, R. Dorothy, et al., Mild Steel Corrosion Inhibition by the Aqueous Extract of *Commelina benghalensis* Leaves, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 37 (2019) 51-70.

Chapitre II

METHODES DE CARACTERISATION

ET

PROCEDURES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les méthodes de caractérisation et les procédures expérimentales utilisées dans cette thèse. Les techniques de masse perdue et de polarisation potentiodynamique ont été utilisées en premier lieu pour déterminer les meilleures concentrations des extraits des plantes utilisés comme inhibiteurs.

Afin de connaître le mécanisme d'inhibition et le mode d'action des inhibiteurs testés, les concentrations obtenues sont réévaluées par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal a été examinée par microscope électronique à balayage (MEB) et identifiée par diffractomètre de rayons X (DRX).

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Masse perdue

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la perte de masse subie par un échantillon de surface s , pendant un temps d'immersion t , dans une solution corrosive maintenue à une température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta m}{st} \quad (\text{II.1})$$

v peut être exprimé en $[\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}]$

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : masse de l'échantillon avant test en $[\text{g}]$

m_f : masse de l'échantillon après test en $[\text{g}]$

s : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en $[\text{cm}^2]$

t : temps d'immersion en $[\text{h}]$

II.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

(ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont à distinguer selon l'étape réactionnelle limitante [1] :

- le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction (diffusion).

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par l'activation suivent la loi de Butler- Volmer d'un processus hétérogène (cas de la corrosion) :

$$i = i_{corr} \cdot \left[e^{\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta} - e^{\frac{(1-\alpha_C) n F}{RT} \eta} \right] \quad (\text{II.2})$$

Où :

i : La densité de courant, i_{corr} : La densité de courant d'échange,

α_A et $\alpha_B = (1 - \alpha_C)$: Les coefficients de transfert de charges anodique et cathodique,

η : La surtension à l'électrode ($E - E_{corr}$).

Leur tracé en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, d'équation ;

$$\log i = \log i_0 \pm \beta \eta \quad (\text{II.3})$$

qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante (Figure II.1)

Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel β_A et β_C , et la densité de courant d'échange i_0 , liée aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal [2].

Les courbes de polarisation des réactions contrôlées par la diffusion satisfont à la loi de Tafel pour de faibles surtensions mais présentent une saturation du courant pour des surtensions fortes pour lesquelles la diffusion de l'espèce électroactive devient limitante (Figure II.2).

Le flux de diffusion de cette espèce à l'interface électrode/solution fixe alors la vitesse de réaction et donc l'intensité du courant. En milieu aqueux aéré, la réaction de réduction du dioxygène dissous est généralement l'étape limitante avec une cinétique imposée par sa diffusion à l'interface.

a/ Détermination de I_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.

Cette méthode n'est possible que pour une polarisation d'activation pure. Quand on impose à une électrode un potentiel différent de son potentiel de corrosion, on crée un déséquilibre entre les vitesses d'oxydation et de réduction. Ce déséquilibre se traduit par un courant résultant $i = i_a - i_c$. Donc, si le potentiel imposé est supérieur au potentiel de corrosion ($E > E_{corr}$), i est anodique et $i_a > i_c$, nous avons un déséquilibre en faveur de l'oxydation du métal. Si le potentiel imposé est inférieur au potentiel de corrosion ($E < E_{corr}$), i est cathodique car $i_c > i_a$, dans ce cas on a un déséquilibre en faveur de la réaction de réduction. Aux faibles polarisations, les deux processus anodique et cathodique interviennent $i = i_a - i_c$. Lorsque la polarisation est forte, seul le processus anodique intervient, $i = i_a$, on a une droite de Tafel anodique.

Aux fortes surtensions, seul le processus cathodique intervient $i = i_c$, on a une droite de Tafel cathodique; on détermine graphiquement la valeur de I_{corr} en extrapolant les droites de Tafel soit anodique, soit cathodique jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

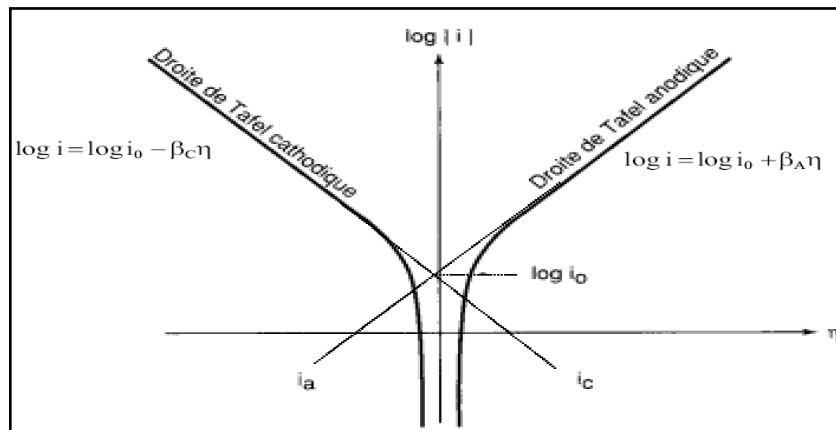


Fig. II.1 Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière [3].

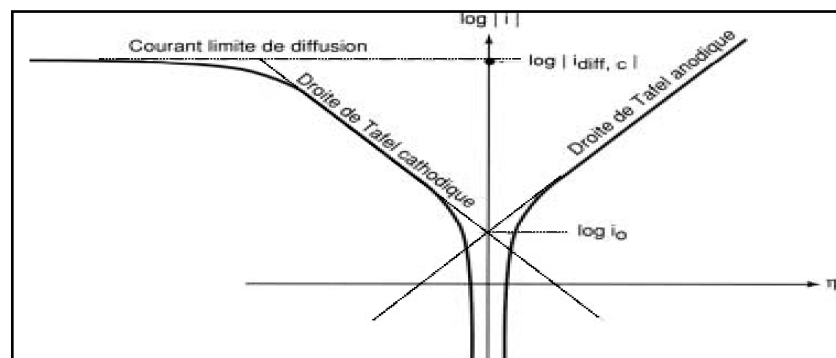


Fig. II.2 Courbe de polarisation des réactions de transfert de charges, dont l'une est limitée par la diffusion d'une espèce [3].

b/ Corrélation entre $i_{\text{corr.}}$ et vitesse de corrosion

L'utilisation de la loi de Faraday est indispensable pour établir cette corrélation : la quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode, durant l'électrolyse, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule de corrosion.

Soit m : la masse de l'électrode engagée dans la réaction de dissolution ou de dépôt.

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad (\text{II.4})$$

Où: M est la masse molaire de l'espèce dissoute ou dissociée [g/mol]

I le courant de corrosion [A] qui traverse la pile pendant un temps t [s].

F la constante de Faraday = 96500 coulombs/mole (c'est la quantité d'électricité qui correspond à une mole d'électrons).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.2.3. 1 Principe

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (Figure II.3).

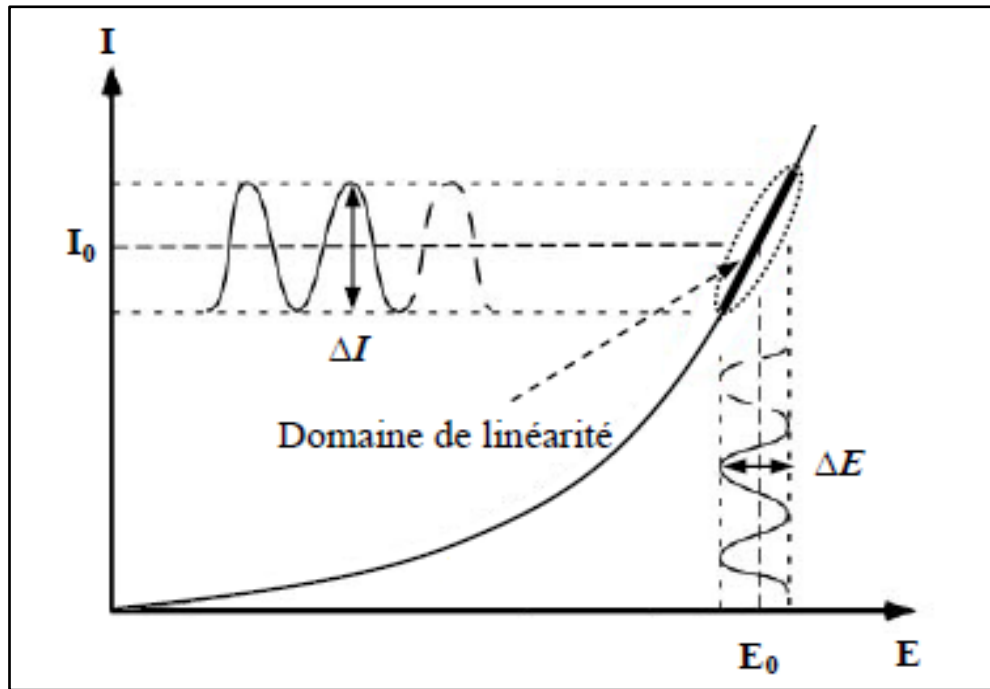


Fig. II.3 Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure II.4).

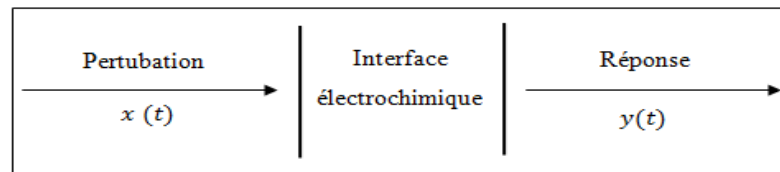


Fig. II.4 Schéma d'une fonction de transfert.

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (\text{II.5})$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

L'expression totale de la tension est donnée par l'Equation(II.6) :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se superpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est donnée par l'Equation (II.7) :

$$|I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.7})$$

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (E_0, I_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.8})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ . En utilisant sa partie réelle Z_r et sa partie imaginaire Z_{im} , ce nombre peut s'écrire sous la forme de l'équation (II.9) avec $j = \sqrt{-1}$

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (\text{II.9})$$

Le module vaut :

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Et la phase :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \quad (\text{II.11})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

II.2.3.2 Représentation

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (Fig. II.5). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_{Re}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{Im}(\omega)$ en ordonnée, ou en mode de Bode ; dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle est aussi représentée en échelle logarithmique.

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence.

Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double

couche (Cdc). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

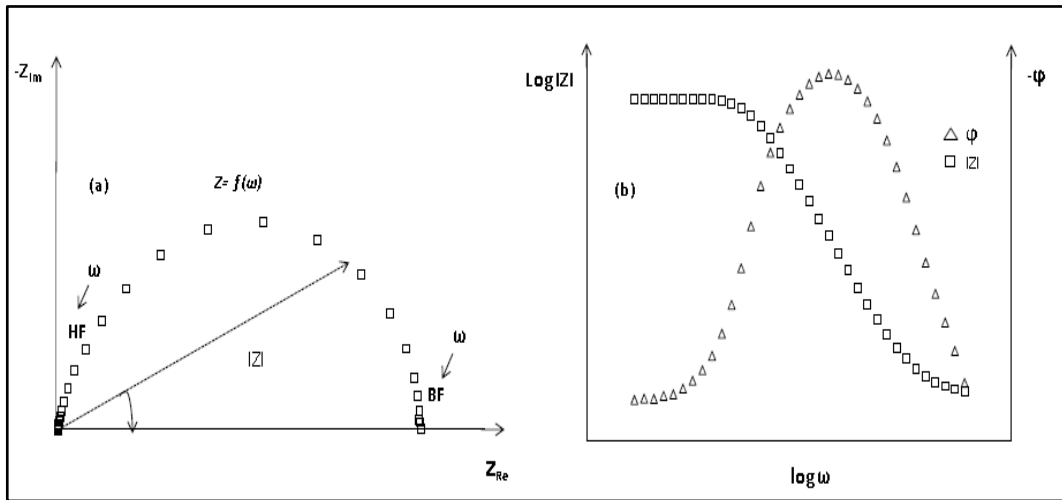


Fig. II.5 Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist (Figure II.6). L'exploitation du diagramme de la Figure II.6 obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- la résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences (high intercept),
- la résistance de transfert de charges (R_t), est obtenue par l'interception du cercle basse fréquence avec l'axe des réels ($Re(Z)$) (low intercept).

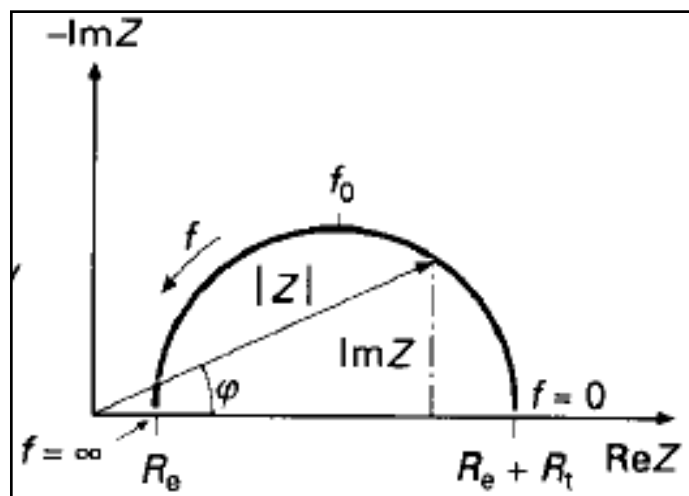


Fig. II.6 Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction d'activation pure).

La capacité de double couche (C_{dc}) peut être calculée par l'expression ci-dessous, dans laquelle f_0 est la fréquence au sommet du cercle [4].

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_0 R_{tc}} \quad (\text{II.12})$$

II.2.3.3 Utilisation des schémas électriques équivalents

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE) (Figure II.7), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- ✓ la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation),
- ✓ la capacité d'impédance $Z_C = -\frac{j}{C\omega}$
- ✓ l'inductance d'impédance $Z_L = jL\omega$

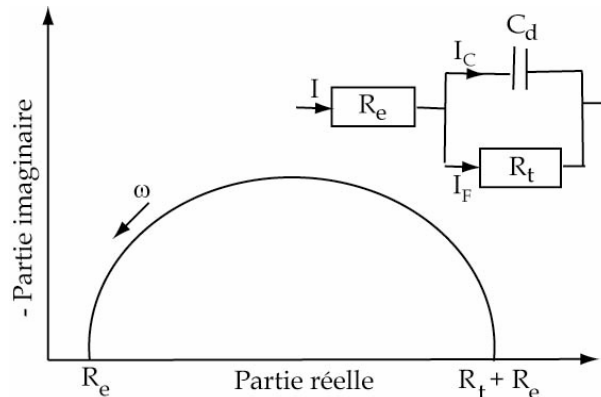


Fig. II.7 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [5].

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

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

Il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement ces éléments ne décrivent pas correctement les données expérimentales d'impédance. Pour résoudre ce problème, des CPE (Constant-Phase-Élément) sont utilisés à la place des capacités pour tenir compte de la non-idéalité du système (Figure II.8).

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

Ce comportement du CPE est généralement attribué à l'inhomogénéité de la surface, à la rugosité ou la géométrie fractale, à la porosité de l'électrode et aux distributions de courant et de potentiel associées [6], il est décrit comme une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence [7]. Dans la littérature, différentes définitions ont été proposées. La formule du CPE (Q,n), souvent utilisée pour l'ajustement, est définie par l'équation II.13 [8]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{II.13})$$

Où :

$$Q = \frac{(C R_{tc})^n}{R_{tc}} \quad (\text{II.14})$$

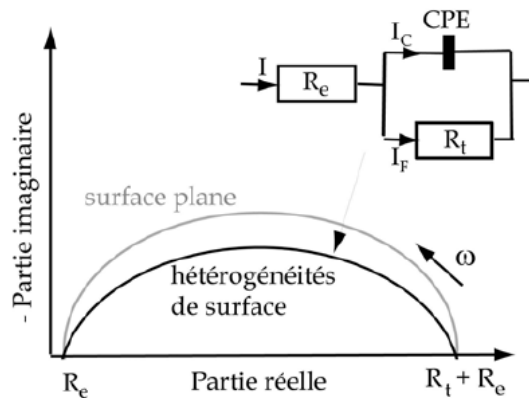


Fig. II.8 Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [5].

Q ($\Omega^{-1}s^n\text{cm}^{-2}$) est un facteur de proportionnalité, tandis que n a une signification de déphasage. L'équation (II.14) fournit des informations au sujet du degré de non idéalité dans le comportement de la capacité. Sa valeur permet de différencier entre le comportement d'un condensateur idéal à $n = 1$ et d'un CPE lorsque $n < 1$.

Nous soulignons que les valeurs de Q et n sont déterminées par «fittage» des résultats expérimentaux obtenus par rapport au circuit électrique approprié en utilisant le logiciel Z-VIE.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, comme il a été annoncé précédemment, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L .

D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg (caractérisant le phénomène de diffusion). Il existe plusieurs

modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrode bloquante, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique.

Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0, n), si le comportement est non idéal (Figures II.9(a), (b)). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde...

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma utilisé est celui présenté dans la Figure II.9.c. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la Figure II.9(d). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [9]. Il est présenté sur la Figure II.9.e. Dans ce cas, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

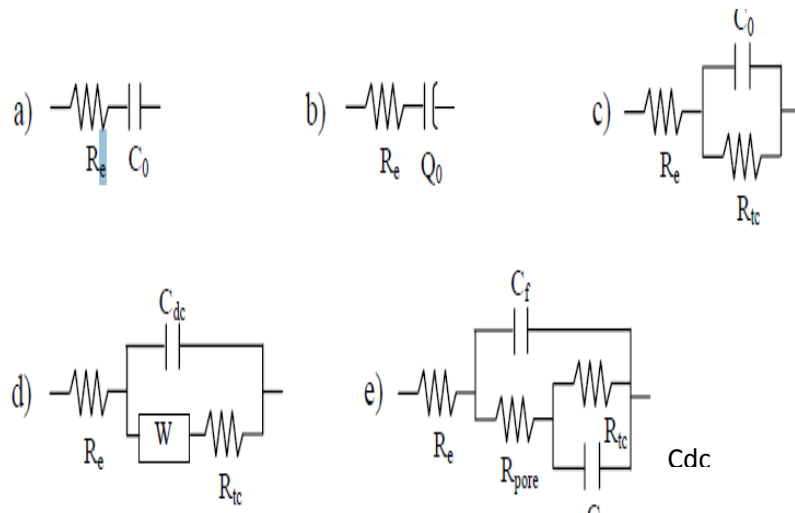


Fig. II.9 Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : (a) électrode bloquante idéalement polarisable, (b) électrode bloquante avec comportement CPE, (c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, (d) modèle de Randles et (e) modèle du film de peinture [9].

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle.

Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles (Figure II.9(d)), seul R_e est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_{tc} sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{dc} (ou Q_{dc}).

II.2.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [10]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

✓ Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels.

✓ Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [10].

II.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'appareil utilisé est MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI, disponible au laboratoire CRAPC de Bousmail, Tipaza.

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons (Figure II.10) qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement.

L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface.

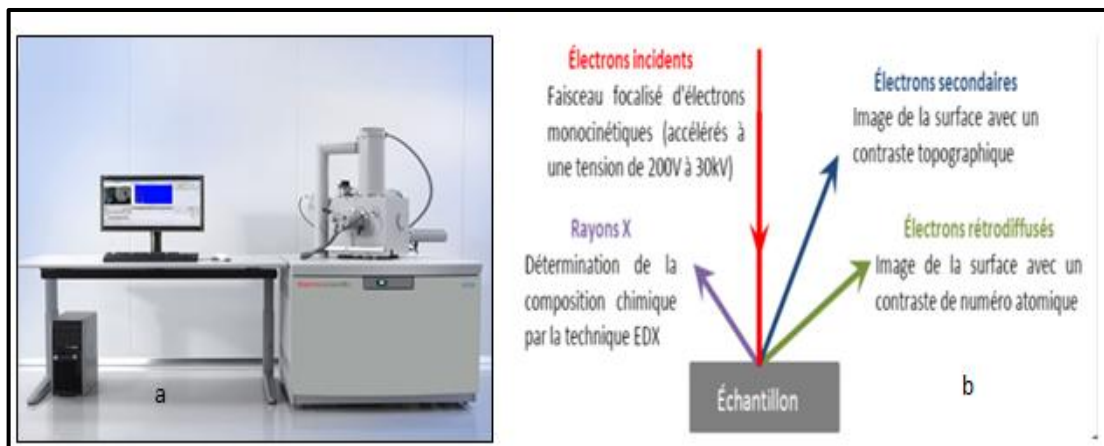


Fig. II.10 (a) Photographie montrant le MEB et (b) schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Les électrons secondaires sont émis à partir de la surface du matériau (10 nm) et l'émission est d'autant plus importante que le relief est accentué. La détection des électrons secondaires permet de réaliser des images avec un contraste topographique, d'imager la surface avec une résolution nanométrique sur tous les types d'échantillons.

Les électrons rétrodiffusés émis lors de l'interaction électrons-matière sont sensibles au numéro atomique des éléments composant l'échantillon. Ainsi, les éléments légers engendreront l'émission de moins d'électrons rétrodiffusés (ils apparaîtront sombres sur l'image) que les éléments lourds (qui apparaissent clairs à l'image).

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

On peut donc obtenir des images avec un contraste de phases et déterminer le taux de couverture d'une phase sur l'autre.

L'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière, permet d'effectuer des analyses chimiques qualitative et quantitative (EDX).

II.2.5 Analyse par diffractométrie X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est de type D8 Advance A 25 de la marque BRUKER disponible au laboratoire CRAPC de Bousmail, Tipazar (Figure II.11 a).

Les rayons X sont produits par un tube composé d'une cathode et d'une anode, entre lesquelles une haute tension est appliquée (généralement de 40 kV).

Un courant d'électron entre ces électrodes excite les atomes de l'anode (en cuivre).

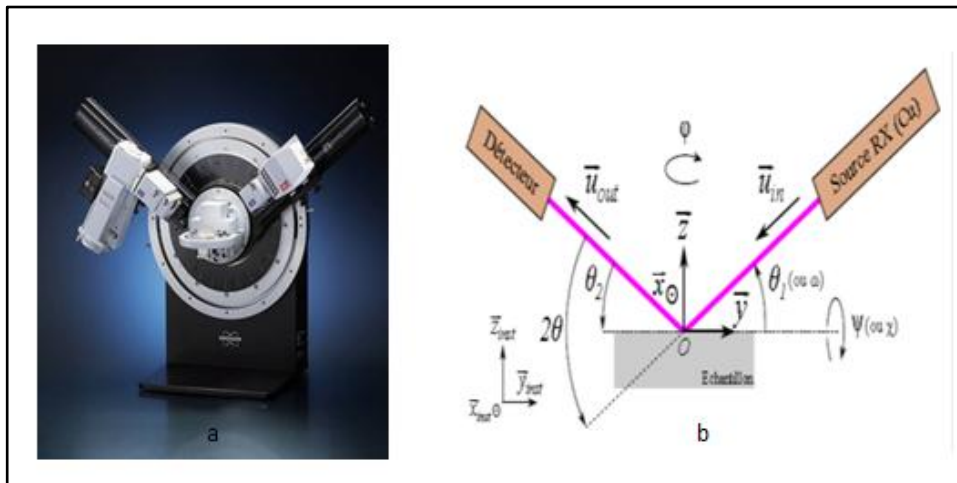


Fig. II.11 Photographie d'un diffractomètre de laboratoire ; (a) avec un schéma des repères de l'échantillon et (b) de l'instrument.

La désexcitation des atomes de Cu produit des rayons X de différentes longueurs d'ondes. Après filtrage, seuls les rayons avec les deux longueurs d'ondes suivantes sortent de la source : $\lambda K\alpha_{,1}$ (1,5405 °Å) et $\lambda K\alpha_{,2}$ (1,5444 °Å) du Cu (Cu). Le ratio de leur intensité ($K\alpha_{,2}/K\alpha_{,1}$) est de 51/100 [11].

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon, on aura des diffractions qui se transforment en signaux électriques, ces derniers sont amplifiés et traduits en pic dans l'enregistreur. Les familles de plans réticulaires (Figure II.12) qui vérifient la relation de Bragg (Eq. II.15) sont susceptibles d'avoir une réponse de diffraction sur l'enregistreur.

$$n\lambda = 2 .d. \sin\theta \quad (\text{II.15})$$

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

Où: n : Représente l'ordre de diffraction ; λ : La longueur d'onde ; d : La distance interréticulaire ; θ : L'angle de diffraction.

L'analyse de diffraction est réalisée avec des rayons X, $K\alpha$ du Cuivre de longueur d'onde 1.542\AA .

L'utilisation des propriétés des rayons X permet d'établir la «carte d'identité» d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position des entités de la maille ainsi que les distances interatomiques.

Les analyses ont été réalisées en mode $\theta/2\theta$ (géométrie Bragg-Brentano). Dans ce mode, les rotations de la source et du détecteur autour de l'axe de l'instrument sont liées de manière à maintenir l'égalité $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, comme c'est le cas dans la Figure II.11(b) (géométrie Bragg-Brentano). Habituellement, la valeur de 2θ est utilisée plutôt que celle de θ pour définir leur valeur commune. Cet angle 2θ est libre et peut être modifié par l'opérateur.

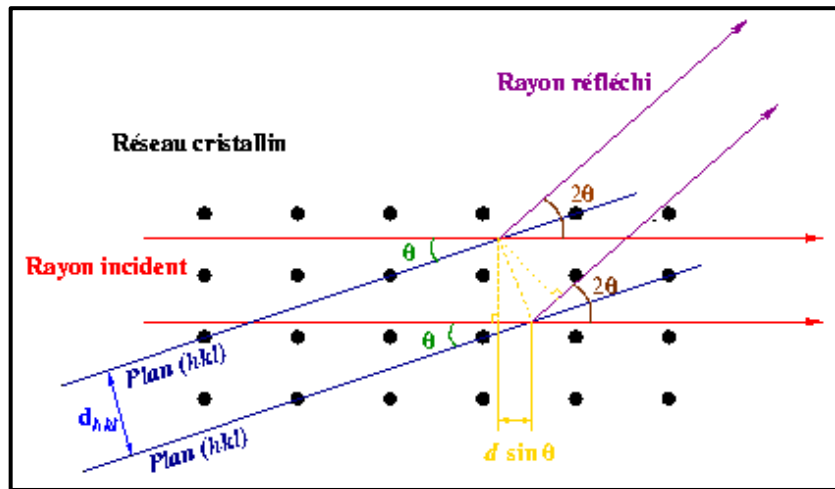


Fig. II.12 Principe de diffraction des rayons X.

II.3 Procédures expérimentales

II.3.1 Inhibiteurs testés

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail, sont des extraits de plantes. Pour que le choix de ces plantes soit judicieux, elles doivent remplir certains critères.

II.3.1.1 Présentation et critères de choix du matériel végétal

La diversité de la flore algérienne est très intéressante et varie d'une région à l'autre, l'exploitation de cette richesse dans le domaine des huiles et extraits de plantes,

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

nécessite l'intégration de nombreuses spécialités scientifiques, notamment la chimie organique, la chimie analytique, la biochimie, les sciences biologiques et même les sciences pharmaceutiques.

En ce qui concerne l'utilisation de ces huiles et extraits, dans la lutte contre la corrosion des métaux, le chercheur, en plus de ses connaissances scientifiques spécifiques, doit être familiarisé avec les recherches effectuées dans les spécialités ci-dessus, surtout en ce qui concerne la composition chimique de la plante, la structure moléculaire de ces constituants et son efficacité dans la lutte contre les radicaux libres et les métaux lourds qui causent le stress oxydatif, principale cause du cancer et de certaines maladies chroniques chez l'homme.

A propos, il est devenu certain, que des composés, comme les composés phénoliques (flavonoïdes, isoflavonoïdes, tanins, etc.), les terpénoïdes (bêta-carotène), les alcaloïdes (berbérine, codéine, nicotine, caféine, etc.), certains vitamines, etc., qui empêchent le stress oxydatif dans le corps humain sont les mêmes qui empêchent la corrosion des métaux dans différents milieux agressifs. Certains chercheurs ont donc utilisé de nombreux médicaments (antibiotiques, antifongiques, antimicrobiens, antiviraux, antihypertenseurs etc.) comme inhibiteurs de corrosion [12-21]. Ceci est tout à fait logique, car les structures chimiques de ces composés sont constitués principalement de chaînes de carbone linéaires ou sous forme de cycles, liés aux atomes d'hydrogène, parfois d'oxygène, pour certains composés et contenant des hétérocycles, des hétéroatomes et des groupes fonctionnelles (-OH, -COOH, -NH₂, etc.) (Figure II.13).

Les hétéroatomes (l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore) et les groupes fonctionnels (-OH, -COOH, -NH₂, etc.), constituent les centres actifs ou la partie hydrophile, qui assure l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface du métal à protéger [22-27].

Nous avons ainsi, identifié un indicateur fort dans la sélection de la plante à exploiter, mais reste à vérifier son abondance dans la nature, sa facilité dans la récolte et les dépenses qu'elle engendre, car l'aspect économique est très important et doit être impérativement pris en compte.

Autrement dit, le choix de la plante à étudier doit être fait selon trois critères essentiels, à savoir, sa richesse en éléments antioxydants, son abondance dans la nature et son prix de revient.

Suite à l'étude bibliographique et compte tenu des différents travaux réalisés par d'autres chercheurs sur les inhibiteurs à base de plantes et au vu des résultats obtenus nous avons porté notre choix sur l'Atractylis Flava Desf, le Petroselinum Crispum et l'Alium Sativum justifié par leur richesse en éléments antioxydants, leur abondance dans la nature et leur coût assez faible.

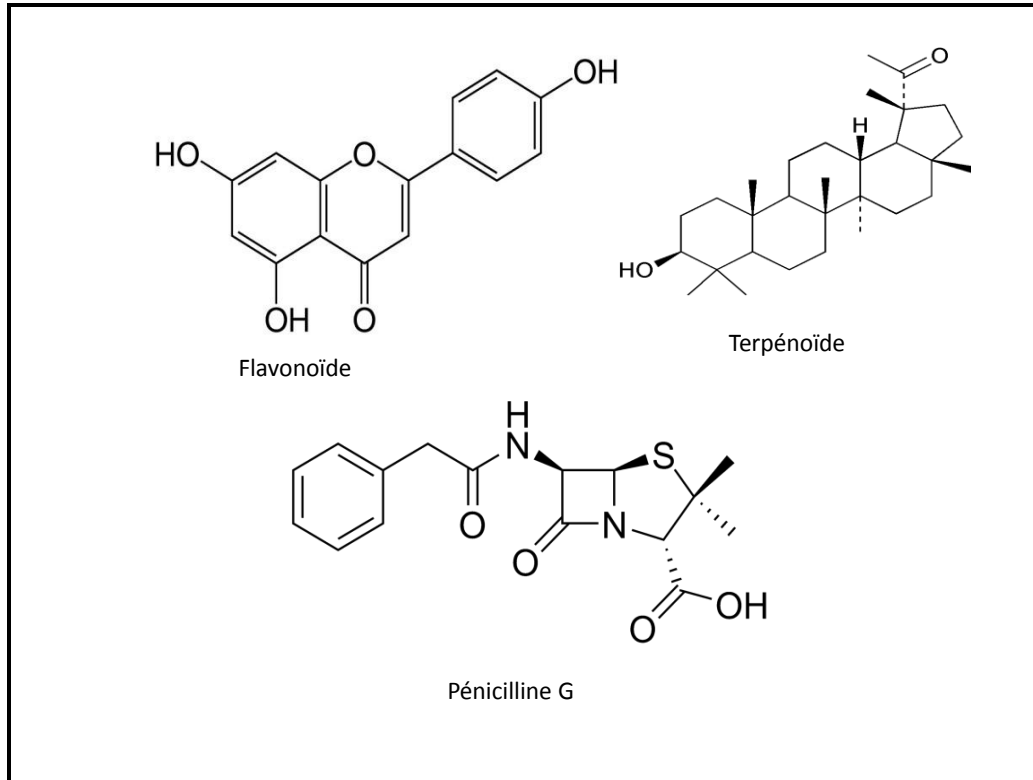


Fig. II.13 Structure chimique : Flavonoïde, Terpénoïde et Pénicilline G.

II.3.1.2 Allium Sativum (Ail)

L'ail est une plante herbacée, bulbeuse et vivace à nombreuses feuilles engainant le bas de la tige. Elle mesure 50 à 120 cm de hauteur, elle appartient au genre *Allium* de la famille Amaryllidacée, de nom binominal *Allium Sativum*, elle est largement cultivée dans le monde avec une production de plus de 24 millions de tonnes chaque année (FAO, 2013).

Il est considéré comme l'un des vingt légumes les plus importants, avec diverses utilisations, soit comme légume cru à des fins culinaires, soit comme ingrédient de la médecine traditionnelle et moderne. En outre, il a également été proposé comme l'une des sources les plus riches en composés phénoliques totaux (éléments antioxydants).



Fig. II.14 Image représentant l'ail.

Les propriétés de l'ail résultent d'une combinaison de diverses substances biologiquement actives qui sont ensemble responsables de son effet curatif. Les composés contenus dans l'ail s'influencent de manière synergique pour pouvoir avoir des effets différents.

Les principaux éléments antioxydants contenus dans cette plante, sont : les composés organosulfurés (alliine, allicine, allylsulfide, (E)-ajoene, (Z)-ajoene, 1,2-Vinyldithiin S-allyl-cysteine sulfoxide etc) (Figure II.15) [28,29], vitamines (en particulier vitamine B complexe et vitamine C), flavonoids, saponines et sapogenines, composés phénoliques, nitrogenoxides, amides et protéines [30,31].

Dans la littérature, il a été prouvé que les bulbes d'ail étaient un bon inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide, comme en témoignent les études menées par Simone Santana et al [32] et Rodriguez-Clemente et al [33].

Dans une autre étude, Lhaira Souza Barreto et al ont démontré que l'extrait de zeste de l'ail n'est pas moins important que les extraits de bulbes en termes de capacité à inhiber la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique [34].

Pour compléter les travaux effectués sur l'ail en tant qu'inhibiteur de corrosion et étant donné que les feuilles de cette plante sont généralement jetées dans l'environnement, la nouveauté de ce travail est l'aspect économique de l'inhibiteur lorsqu'il prouvera ces performances inhibitrices vis-à-vis à la corrosion de l'acier dans le milieu considéré.

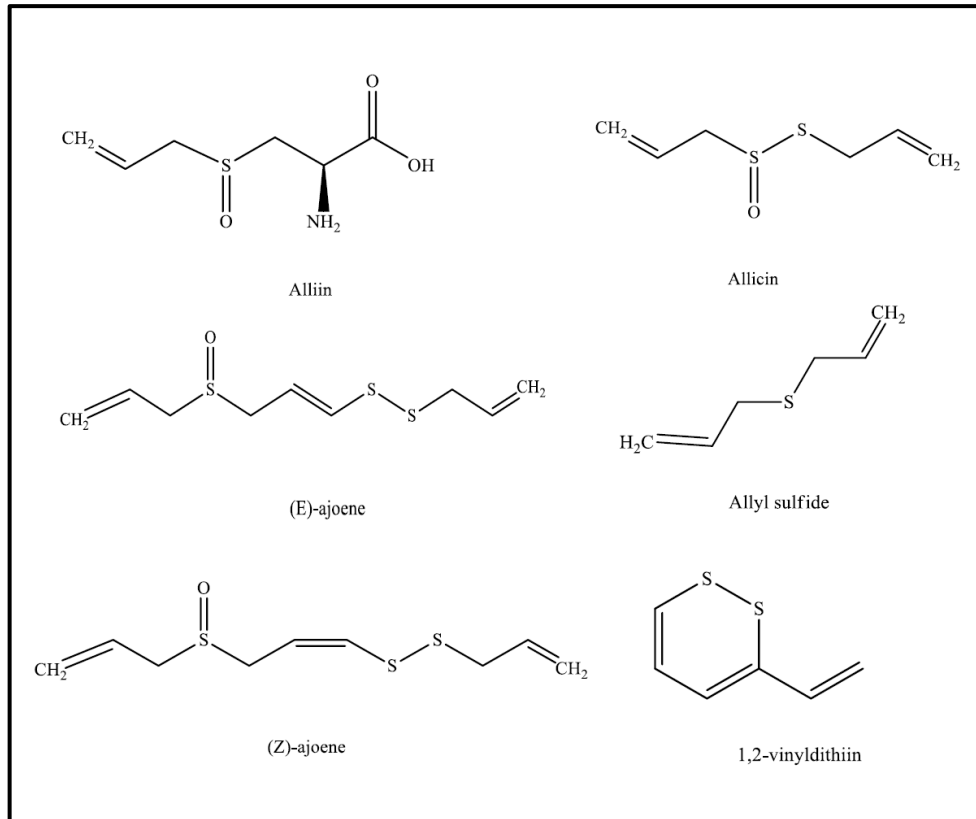


Fig. II.15 Structure stéréochimique des constituants bioactifs les plus représentatifs de l'Allium Sativum L.:alliin, alicin, allylsulfide, (E)-ajoene, (Z)-ajoeneet 1,2-vinyldithiin [29].

II.3.1.3 Petroselinum Crispum (Persil)



Fig. II.16 Image représentant le Persil.

Le persil (*Petroselinum Crispum*) Fig. II.16, est une espèce du genre *Petroselinum*. C'est une plante herbacée de la famille des Apiacées (Ombellifères), couramment utilisée en cuisine et en médecine traditionnelle. Elle est largement cultivée dans toutes les parties du monde. Trois variétés de persil sont à distinguer :

- Petroselinum crispum var. crispum, le persil frisé;
- Petroselinum crispum var. neapolitanum, le persil plat ou persil de Naples;
- Petroselinum crispum var. tuberosum, le persil tubéreux.

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

Pour notre cas, nous nous sommes intéressés au persil frisé. Cette plante est riche en huile essentielle dont le constituant majoritaire est l'apiol [35] (également appelé camphre de persil, présent dans les fruits), accompagné de myristicine.

Elle contient des antioxydants, en particulier des flavonoïdes (apigénine) et des vitamines (K, C et A) [36]. L'apigénine et ses glycosides (apiine et apigénine-7-O-glycoside) (Figure II.17) sont les principaux flavonoïdes du persil en grande quantité. Il a été signalé avoir des activités antioxydantes, anti-inflammatoires et anti-cancéreuses qui fait du persil une prévention et phytothérapie thérapeutique dans le traitement du cancer [37].

P. Crispum a révélé la présence de plusieurs classes de métabolites secondaires de plantes, tels que les flavonoïdes (quercétine, apiol, myristicine, apigénine, la lutéoline et leurs glycosides), les coumarines et les terpènes [38], dont certains sont présentés dans la Figure II.18. Ces composés ont un large spectre d'activités biologiques, y compris des activités insecticides, anti-œstrogéniques, anticancéreuses, anti-oxydantes et antimicrobiennes [39, 40, 41].

La Figure II.19 [41] représente la structure de quelques composés phénoliques isolés de l'extrait de feuilles de persil. D'après ce qui a été abordé précédemment et d'après d'autres travaux montrant la richesse de cette plante en éléments antioxydants [42, 43] et aussi en regardant le nombre limité des travaux de recherche effectués sur cette plante en tant que source naturelle d'inhibiteurs verts de corrosion [44-46], nous avons jugé utile que cette plante mérite d'autres investigations dans ce domaine.

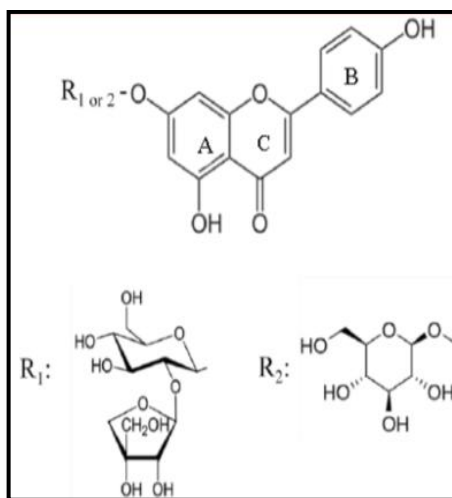


Fig. II.17 Structure de l'apigénine et ses Glycosides R1: apiine R2: apigénine-7-O-glycoside.

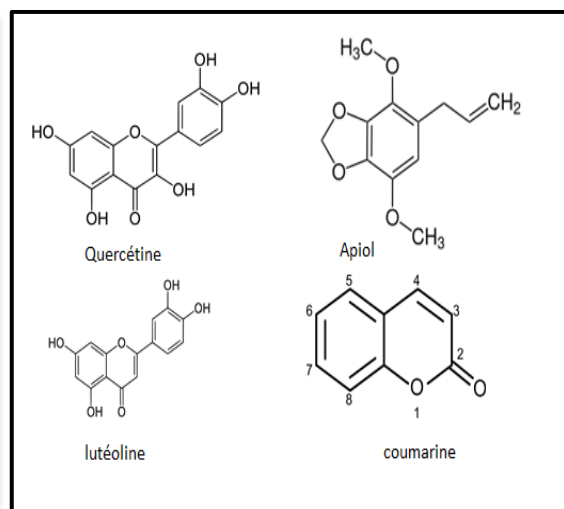


Fig. II.18 Apiol [35]

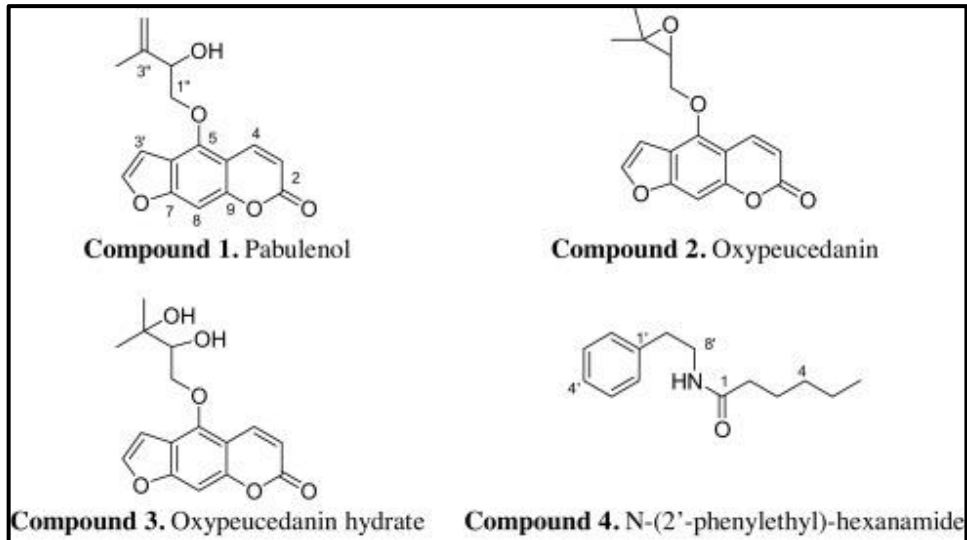


Fig. II.19 Structure de quelques composés phénoliques isolés de l'extrait de feuilles de persil [41].

II.3.1.4 Atractylis Flava Desf

L'Atractylis flava Desf (syn. Atractylis carduus Forsk.) (Christ.) appelée chardon jaune, Figure II.20, est une plante herbacée, vivace, qui pousse dans la région saharienne [47, 48], elle appartient au genre Atractylis. de la famille des Asteraceae, appelée aussi Compositae [48].

Les plantes d'Atractylis sont réparties dans le monde entier [49] avec une abondance particulière dans la zone méditerranéenne.

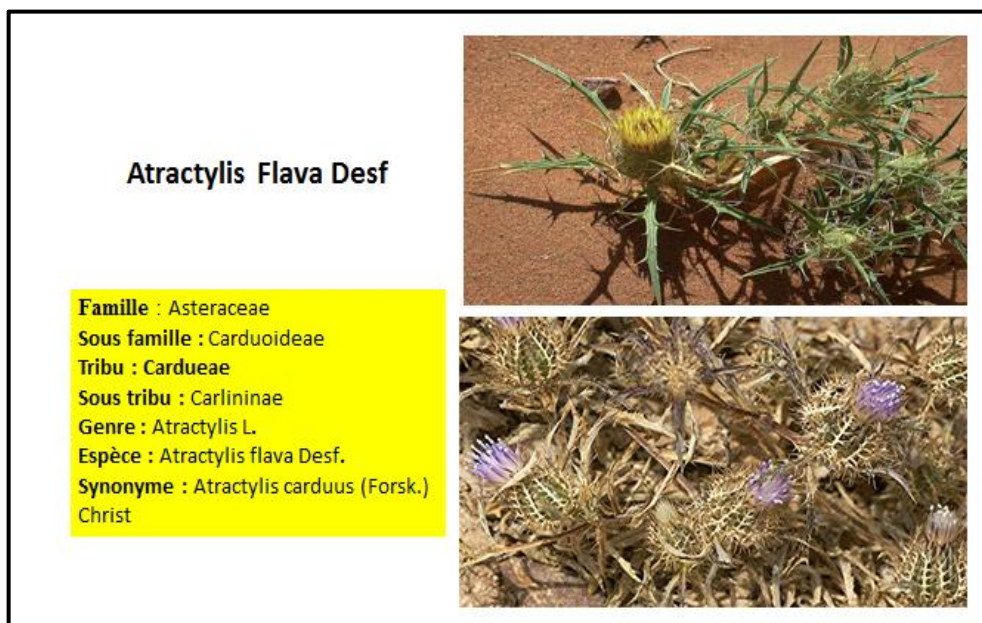


Fig. II.20 Image représentant l'Atractylis Flava Desf.

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

Elles ont été utilisées en médecine traditionnelle pour le traitement de plusieurs troubles de santé, l'Atractylis flava était connue dans la médecine traditionnelle nord-africaine pour ses effets diurétiques [50-53].

Melakhessou Mohamed Akram et al [54], ont démontré que l'extrait butanolique d'Atractylis flava Desf, a montré un effet cytotoxique significatif contre les cellules tumorales du cancer du sang.

Les investigations phytochimiques effectuées sur l'Atractylis carduus par (Malek et al en 1988 et 1992 et Sadek et al en 1998) [55-57], ont montré la présence des composés antioxydants tel que les diterpènes, triterpènes et des flavonoïdes, (Figures II.21 et II.22).

En 2013, dans leur étude phytochimique sur l'Atractylis Flava (plante entière), Sonia Chabani et al [58], ont découvert deux nouveaux flavonoïdes (Atraflavoside 1 et 2), (Figure II.22).

Dans un autre travail, publié en 1916 [59], les mêmes auteurs ont pu isoler trois nouveaux triterpènes saponines, Figure II.24. Ces travaux ont été rassemblés dans une thèse de doctorat [60], où il est rapporté que le nombre total des composés identifiés, y compris les nouveaux composés découverts, est de 30 éléments dont : onze flavonoïdes, trois saponines (nouvelles), deux triterpènes et quatre phytostérols.

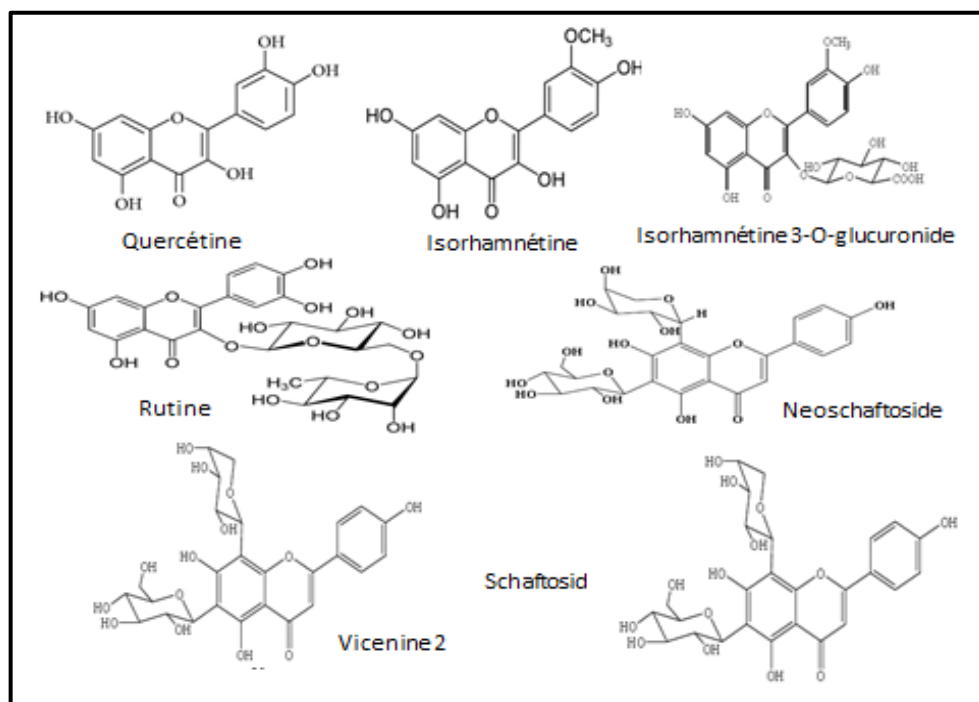


Fig. II.21 Flavonoïdes isolés de la plante Atractylis Flava Desf.

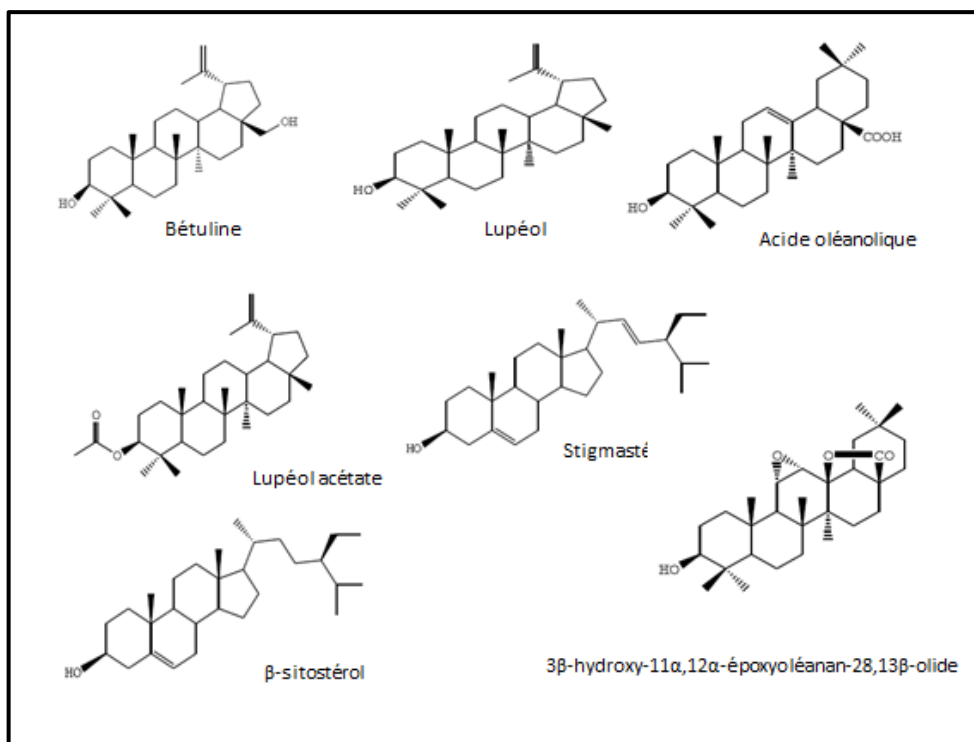


Fig. II.22 Triterpènes isolés de la plante *Atractylis Flava* Desf.

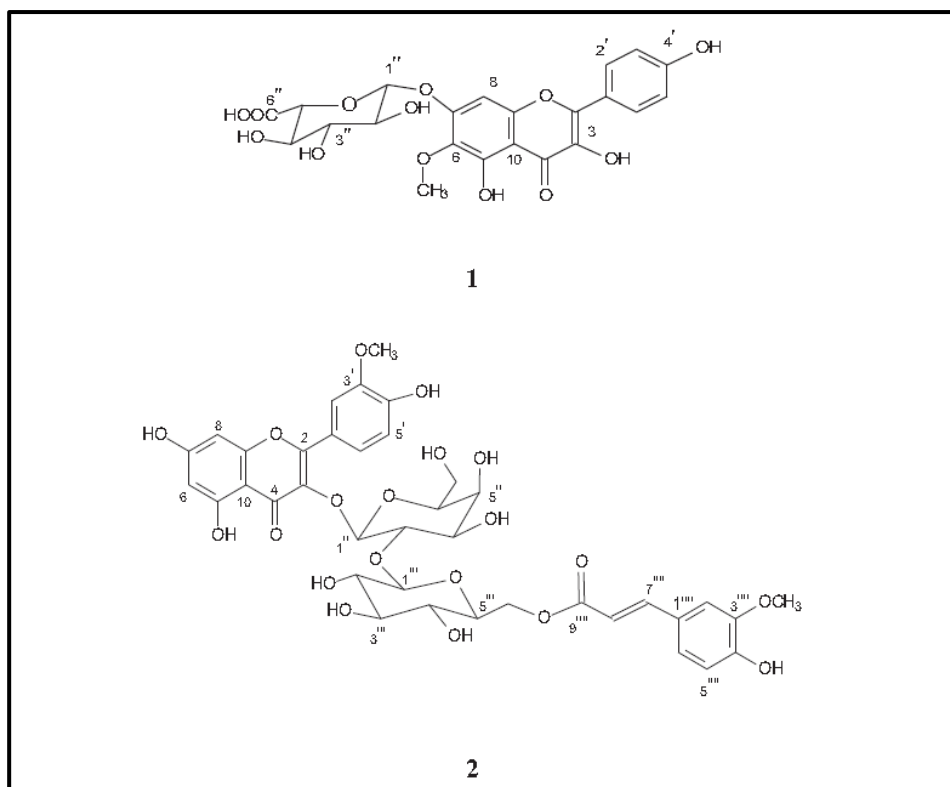


Fig. II.23 Structure chimique d'Atracyline 1 et 2 de la plante *Atractylis Flava* Desf.

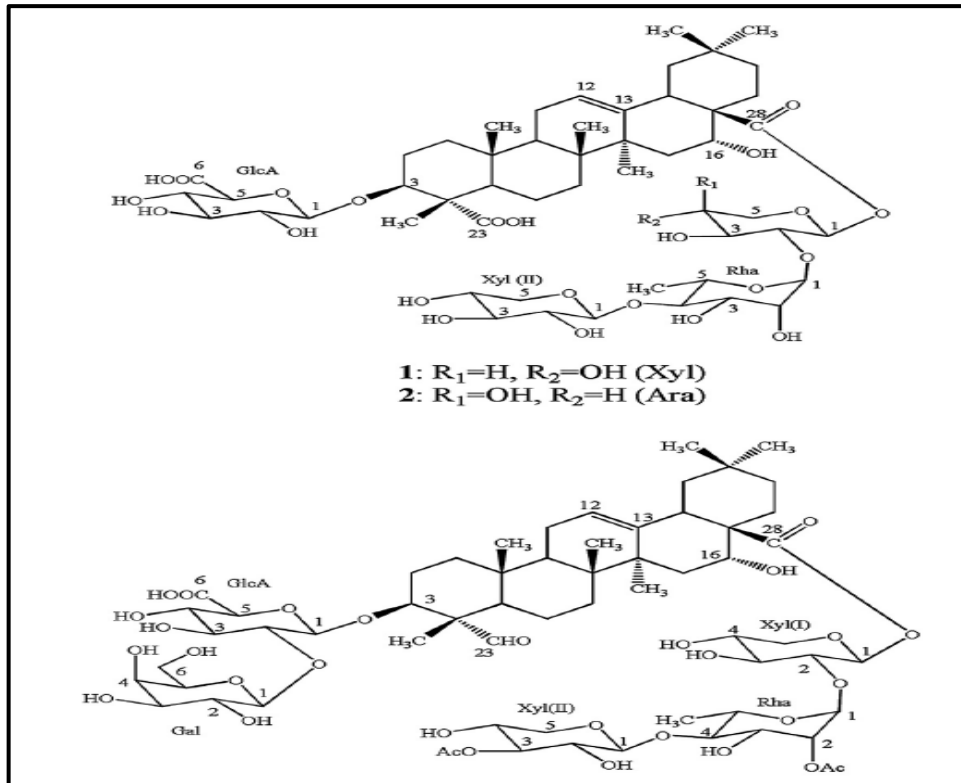


Fig. II.24 Structure chimique de nouveaux triterpènes saponinisolés de la plante *Atractylis Flava* Desf.

Cette remarquable richesse en composants antioxydants, surtout en flavonoïdes, ayant démontré leurs performances inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des aciers en milieux acides, à travers plusieurs études [61-63], constitue un argument très fort pour le choix de cette plante, ce qui nous a poussé à être les premiers à étudier l'effet de l'extrait de ses feuilles sur la corrosion de l'acier en milieu acide.

II.3.2 Préparation des électrodes de travail

Le matériau utilisé comme électrode de travail, est l'acier A60, largement utilisé dans le stockage et le transport des hydrocarbures.

Les échantillons en forme de barres cylindriques de 20 mm de longueur, ont été découpés à partir d'une barre de 14 mm de diamètre. Chaque échantillon a subi un polissage mécanique à l'aide de disques abrasifs SiC de différentes granulométries (180, 400, 600, 800 et 1000) puis nettoyé à l'éthanol, rincé à l'eau distillée et séché.

Les échantillons destinés aux tests gravimétriques et à l'analyse de surface, ont été enrobés dans de la résine à l'exception de la surface exposée à tester, égale à 1.56 cm². Les échantillons des tests électrochimiques ont été placés dans des portes échantillons, la surface exposée étant de 1cm².

II.3.3 Préparation de la solution acide

La solution d'acide chlorhydrique molaire a été préparée par dilution d'une solution mère de grade 37% dans de l'eau bi distillée.

II.3.4 Préparation des extraits de plantes

Après séchage à l'ombre, les feuilles des trois plantes (*Atractylis Flava Desf*, *Allium Sativum* et *Petroselinum Crispum*) ont été séparément broyées en poudre fine. Ensuite 20g de poudre de chacune des plantes ont été ajoutées à 500 ml d'acide chlorhydrique molaire. Le mélange de poudre de chaque plante avec l'acide chloridrique a été secoué pendant deux heures puis refroidis dans un réfrigérateur, les troismélanges ont été filtrés au papier Wattman.

Chacune de ces trois solutions d'extrait a été complétée à 500 ml de 1M HCl et considérée comme la solution stock. Les concentrations requises ont été préparées en diluant ces solutions stocks.

II.4 Protocole expérimental

II.4.1 Masse perdue

Chaque échantillon fini, a été pesé à l'aide d'une balance de précision. Sa masse (m_1), sa surface totale et la durée des tests sont inscrits dans des tableaux. L'échantillon est suspendu dans un bêcher contenant 200 ml de solution. Les concentrations [mgL^{-1}] des inhibiteurs utilisés, sont comme suit :

- Extrait *Allium Sativum* (ASE) : 0, 200, 400, 600, 800 et 1000.
- Extrait *Petroselinum Savitum* (PCE) : 0, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 et 6000.
- Extrait *Atractylis Flava Desf* (AFE) : 0, 200, 400, 600, 800, 1000 et 1200.

La durée d'immersion était de 24 heures pour tous les tests. A la fin de chaque expérience, l'échantillon est retiré, puis nettoyé à l'eau distillée. Les produits de corrosion sont éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse en nylon à dents souples. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon est repesé, et sa masse (m_2) reportée dans le même tableaux.

L'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$EI = \frac{\Delta m - \Delta m_i}{\Delta m} \tag{II.15}$$

Δm et Δm_i sont les pertes de poids de l'échantillon après un temps d'immersion t dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

II.4.2 Tests électrochimiques

Les tests potentiodynamiques, ont été réalisés dans le laboratoire de corrosion de l'université Batna2, à l'aide d'un Potentiostat de type Radiomètre PGP 201, piloté par le logiciel Voltmaster1, les courbes obtenues sont ensuite exportées vers un logiciel Voltmaster4 et traitées par Origin 8.

Les tests d'impédance électrochimique ont été effectués au laboratoire de recherche scientifique en électrochimie à l'université de M'Sila.

Avant d'entamer les tests électrochimiques stationnaires (polarisation potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE), nous avons réalisé des tests de potentiocronométrie afin de déterminer le potentiel d'abandon qui s'était stabilisé après 30 mn. Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes en verre pyrex, thermostatée.

II.4.2.1 Courbes de polarisation

Cette technique a été réalisée avec le matériel suivant :

- Echantillons.
- Potentiostat type Radiomètre PGP 201, piloté par le logiciel Voltmaster1.
- Electrode de référence (calomel saturé) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé. Celle-ci présente un potentiel de +0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Electrode auxiliaire (platine).

L'électrolyte utilisé est de 200 ml d'acide chlorhydrique auquel on ajoute différentes concentrations d'inhibiteurs.

L'ensemble est relié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes de polarisation, ainsi que l'obtention du taux de corrosion en (mm/an) et la vitesse de corrosion [A/cm^2].

Les courbes de polarisation sont tracées pour un domaine de potentiel de -700 (mV/ECS) à -300 (mV/ECS) avec une vitesse de balayage de 10 mV/min. Tous les tests ont été effectués à température ambiante (22°C plus ou moins 3°C), après 30 minutes d'immersion au potentiel d'abandon.

II.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures EIS ont été effectuées afin de confirmer les résultats obtenus précédemment et de connaître le mode d'action des inhibiteurs étudiés.

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

Une cellule électrochimique à trois électrodes a été utilisée, l'échantillon en acier comme électrode de travail, une électrode de référence saturée en Hg/Hg₂Cl₂/KCl et une électrode auxiliaire en platine.

Les électrodes de la cellule électrochimique sont reliées à l'ensemble SOLARTRON (Figure II.25), composé d'une interface électrochimique modèle Solartron1287 et d'un analyseur de fonction de transfert modèle 1260. L'ensemble est piloté par ordinateur.



Fig. II.25 Dispositif des tests électrochimiques

L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV crête à crête). Les fréquences balayées lors de ces mesures d'impédance vont de 10⁵Hz à 10⁻¹ Hz à raison de 5 points par décade. Le logiciel ZView a été utilisé pour les analyses de spectres. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

II.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un MEB-EDX Quanta 250 à filament de tungstène a été utilisé pour l'examen topographique de la surface des échantillons, avant et après les tests d'immersion, en absence et en présence d'inhibiteurs (meilleures concentrations).

II.4.4. Diffraction des rayons X

Pour déterminer la nature des composés formés après les tests d'immersion sans et avec inhibiteurs (meilleures concentrations), des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre Panalytical X'Pert (D8 Advance A 25).

Références bibliographiques

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications*, Ed. Masson, Paris, 1983.
- [2] F.Dabosi, G.Béranger, B.Baroux, *Corrosion localisée*, Les Editions de Physique, 1994.
- [3] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du Minerai au Matériau, Cinquième Partie: La Corrosion*, Ed. Masson, Paris, 1998.
- [4] S. Hong, L. Tai-Chin, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development*, Rapport technique 31, Solartron, 1996.
- [5] J. Muller, Thèse de doctorat, Université de Paris-est, soutenue le 2 avril 2010.
- [6] J-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1473-1479.
- [7] A. S. NGUYEN, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, soutenue le 15/12/2016.
- [8] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M. Alfakeer, H. Ahmed, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13(2018) 6824-6842.
- [9] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti, *Surface Technology*, 4, 237, 1976.
- [10] H. Takenouti, *Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques*. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, *Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique*, Lausanne, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8, 2004.
- [11] X-Ray Data Booklet, Edited by the Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Disponible sur <http://xdb.lbl.gov>, Third edition, September 2009.
- [12] N.O. Eddy, S.A. Odoemelam, P. Ekwumemgbo, *Inhibition of the corrosion of mild steel in H₂SO₄ by penicillin G*, *Sci. Res.*, 4 (2009) 033-038.
- [13] N.O. Eddy, S.A. Odoemelam, *Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic medium by penicillin V potassium*, *Adv. Nat. Appl. Sci.*, 2 (2008) 225-232.
- [14] I.B. Obot, *Synergistic effect of nizzoral and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution*, *Port. Electrochim. Acta*, 27(2009) 539-553.
- [15] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi; *Fluconazole as an inhibitor for aluminum corrosion in 0.1 M HCl*. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 330 (2008) 207-212.

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

- [16] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminum corrosion in hydrochloric acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 863-877.
- [17] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. *Corros. Sci.* 44 (2002) 717-728.
- [18] E.E. Ebenso, T. Arslan, F. Kandemirli, N. Caner, I. Love, Quantum chemical studies of some rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Int. J. Quantum Chem.*, 110 (2010) 1003-1018.
- [19] R. Solmaz, G. Kardas, B. Yazic, M. Erbil, Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Prot. Met.*, 41 (2005) 628-632.
- [20] E.E. Ebenso, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic characterization and quantum chemical studies of secnidazole on mild steel corrosion in acidic medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 2012-2035.
- [21] I. Reza, A.R. Saleemi, S. Naveed, Corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by tinidazole, *Polish J. Chem. Tech.*, 13 (2011) 67-71.
- [22] N. A. Negm, N.G. Kandile, I. A. Aiad, M. A. Mohammad, New eco-friendly cationic surfactants: Synthesis, characterization and applicability as corrosion inhibitors for carbon steel in 1N HCl, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 391 (2011) 224-233.
- [23] S. Andreani, M. Znini, J. Paolini, L. Majidi, et al., Study of Corrosion Inhibition for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by *Limbarda crithmoides* (L.) Essential Oil of Corsica, *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(2016) 187-195.
- [24] M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Z. Khan, Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1927-1948.
- [25] A. Singh, M. Talha, X. Xu, Z. Sun, and Y. Lin, Heterocyclic Corrosion Inhibitors for J55 Steel in a Sweet Corrosive Medium, *ACS Omega*, 2(2017)8177-8186.
- [26] P. M. Krishnegowda, V. T. Venkatarangaiah, P. K. M. Krishnegowda, A. N. Subba Rao, S. H. Nataraj, Anticorrosive behaviour of lumefantrine hydrophobic layer on mild steel surface, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 6 (2016) 175-185; doi: 10.5599/jese.279.
- [27] B. Lin and Y. Zuo, Corrosion inhibition of carboxylate inhibitors with different alkylene chain lengths on carbon steel in an alkaline solution, *RSC Adv.*, 9 (2019), DOI: 10.1039/c8ra10083g.
- [28] E. Block, S. ganathan, D. Putman and S-H. Zhao, *Pure & Appl. Chem.*, 65 (1993).

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

- [29] N. Martins, S. Petropoulos, I.C.F.R. Ferreira, Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions: A review, *Food Chemistry*, 211 (2016) 41-50.
- [30] E. Pekowska, K. Skupień, The influence of selected agronomic practices on the yield and chemical composition of winter garlic. *Vegetable Crops Research Bulletin*, 70 (2009) 173-182.
- [31] V. Lanzotti, F. Scala, G. Bonanomi, Compounds from *Allium* species with cytotoxic and antimicrobial activity. *Phytochemistry Reviews*, 13 (2014) 769-791.
- [32] S. Santana, M. M. Pêgas, T. L. Fernández et al, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 65 (2012) 360-366.
- [33] E. Rodriguez-Clemente, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. G. Valladares-Cisneros, *Allium sativum* as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 5924-5936.
- [34] L. S. Barreto, M. S. Tokumoto, I. C. Guedes et al, Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020 carbon steel in acidic solution, *Matéria (Rio J)* 22, no.3 Rio de Janeiro 2017.
- [35] Mehdi Razzaghi-Abyneh, Tomaya Yoshinar et al, Dillapiol and Apiol as Specific Inhibitors of the Biosynthesis of Aflatoxin G1 in *Aspergillus Paraciticus*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 71(2007) 2329-2332.
- [36] C. Papuc, C. Predescu, V. Nicorescu et al, Antioxidant Properties of a Parsley (*Petroselinum crispum*) Juice Rich in Polyphenols and Nitrites, *Current Research in Nutrition and Food Science*, ISSN: 2347-467X, Online ISSN: 2322-0007.
- [37] Z. E. Pápay, I. Antal, *European Scientific Journal* September 2014 /SPECIAL/ edition Vol.3 ISSN: 1857-7881 (Print) e - ISSN 1857-7431.
- [38] D. S.A. Chaves, F. S. Frattani, M. Assafim, A. P. de Almeida, et al., phenolic chemical composition of *Petroselinum crispum* extract and its effect on Haemostasis. *Natural Product Communications*, 6 (2011) 961-964.
- [39] R. M. Sabry, M. A. M. Kandil, S. S. Ahmed, Comparative study of some Parsley cultivars grown in Egypt for some potent compounds. *Journal of Applied Sciences Research*, 9 (2013) 6419-6424.
- [40] T. EL, J. Rajarajeswaran, S. Fung, M. S. Kanthimathi. *Petroselinum crispum* has antioxidant properties, protects against DNA damage and inhibits proliferation

and migration of cancer cells. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95 (2015) 2763- 2771.

[41] H. Sbai, I. Saad, N. Ghezal, M. D. Greca, R. Haouala, Bioactive compounds isolated from *Petroselinum crispum* L. leaves using bio-guided fractionation. *Industrial Crops and Products*, 89 (2016) 207-214.

[42] M. H. Farzaei, Z. A. Abadi, M. R. S.Ardekani, R.Rahimi, F.Farzaei, Parsley: a review of ethnopharmacology, phytochemistry and biological activities, *J. Tradit. Chin. Med.* 33 (2013) 815-826.

[43] C. Predescu, C. Papuc, G. Ştefan, The effect of hawthorn berry phenolics and parsley roots fermented juice on frankfurters' shelf-life), *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology*, 75 (2018) 149-155.

[44] G. M. Al-Senani, S. I. Al-Saeedi, R.Almufarij, Green corrosion inhibitors for carbon steel by green leafy vegetables extracts in 1 M HCl Orient. *J. Chem.*, 31 (2015) 2077-2088.

[45] M. Abdallah, M. Hatem, B.A.Altass, A.L. Jahdaly, M.M. Salem, Some natural aqueous extracts of plants as green inhibitor for carbon steel corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Green Chem. Lett. Rev.* 11 (2018) 189- 196.

[46] G. M. Al-Senani, The Use of Green Leafy Vegetables Extracts as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium, *World Appl. Sci. J.*, 33 (2015) 1659-1666.

[47] P. Ozenda, 1991. *Flore et végétation du Sahara*, 3ème édition, Ed. CNRS, Paris, France.

[48] P. Quezel, S. Santa, 1963. *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*, Vol. 1-2. CNRS, Paris, France.

[49] A. Susanna, N. Garcia-Jacas, D. E. Soltis, P. S. Soltis, 1995. Phylogenetic relationships in tribe Cardueae (Asteraceae) based on ITS sequences. *Amer. J. Bot.* 82, 1056-106.

[50] C. Daniele, S. Dahamna, O. Firuzi, N. Sekfali, L. Saso, G. Mazzanti, *Atractylisgummifera*L.poisoning: an ethnopharmacological review. *J Ethnopharmacol*, 97 (2005) 175-81.

[51] S. C. Dixon, B. J. Soriano, R. M. Lush, M. M. Borner, W. D. Figg, Apoptosis: its role in the development of malignancies and its potential as a novel therapeutic target. *Ann Pharmacother*, 31 (1997) 76-82.

CHAPITRE II Méthodes de Caractérisation et Procédures Expérimentales

- [52] S. Drose, Differential effects of complex II on mitochondrial ROS production and their relation to cardioprotective pre-and post-conditioning. *BiochimBiophys Acta.*; 1827 (2013) 578-87.
- [53] L. El Rhaffari,A. Zaid, *Pratique de la phytothérapie dans le sud-est du Maroc (Tafilalet). Un savoir empirique pour une pharmacopée rénovée.* Dans J. Fleurentin (éd.), *Des sources du savoir aux médicaments du futur*, IRD Editions, Paris, (2002) 293-318.
- [54] M. M. Akram, B. Naima, M. S. Eddine, O. Joubert, Z. M. Doumandji, R. Safar, Gene Expression Levels of Selected Factors in Monocytic Leukemia Cell Line THP-1 Upon Treatment with n-butanol Extract of *Atractylis flava* Desf against Cancer *J Young Pharm.*,11 (2019) 36-9.
- [55] F. R. Melek, A. S. Radwan, A. A. Ahmed, A. A. Hamman, E. A. Aboutabl, Triterpenes from *Atractylis carduus* L. *Pharmazie*, 44 (1989) 735.
- [56] F. R. Melek, E. A. Aboutabl, O. El-Shabrawy, A. S. Radwan, et al., *Atractylis carduus angustifolia* flavonoids and anti-inflammatory activity. *Egypt. J. Pharm. Sci.*, 33 (1992) 11-19.
- [57] E. G. Sadek, M. A. Metwally, G. B. Mpango, Triterpenes from *Atractylis Carduus* L. *Boll. Chim. Farm.*, 137 (1998) 249-250.
- [58] S. Chabani, H. Haba,, C. Lavaud, M. Benkhaled, D. Harakat, Flavonoid glycosides and triterpenoids from *Atractylis flava*, *Phytochemistry Letters*, 6 (2013) 9-13.
- [59] S.Chabani, C. Lavaud, M. Benkhaled, D. Harakat,et al., Three new oleanane-type triterpene saponins from *Atractylis flava*, *Phytochemistry Letters*, 15 (2016) 88-93.
- [60] S. Chabani, *Etude chimique de deux plantes sahariennes du genre Atractylis:Atractylis flava et Atractylis serratuloides*, These de doctorat, Soutenue le 12/06/2014.
- [61] C. M.Nwaugbo, J. A. Olubunmi, The corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution by flavonoid (catechin) separated from *Nypa fruticans* Wurmb leaves extract, *Science Journal of Chemistry*, 2 (2014) 27-32.
- [62] A. I. Ikeuba, B. I. Ita, R.A. Etiuma,V.M. Bassey, B. U. Ugi, E. B. Kporokpo, Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in H₂SO₄ Solution: Flavonoids of *Gongronema latifolium*, *Chemical and Process Engineering Research*, 34 (2015).
- [63] A.Rajendran, Isolation, Characterization, Pharmacological and Corrosion inhibition Studies of Flavonoids obtained from *Nerium oleander* and *Tecoma stans*, *International Journal of PharmTech Research*, 3 (2011) 1005-1013.

Chapitre III

RESULTATS

ET

INTERPRETATION

III.1 Résultats des tests gravimétriques

Les tests gravimétriques ont été conduits à température ambiante dans une solution d'acide chlorhydrique molaire (1 molL⁻¹ ou 1M HCl) sans et avec différentes concentrations des trois extraits de plantes (PCE, ASE et AFE). Les valeurs des taux de corrosion (TC), de l'efficacité inhibitrice EI (%) et du taux de recouvrement de surface ($\theta = \frac{EI}{100}$) relevés après 24h d'immersion sont présentés sous formes de tableaux et de graphes.

III.1.1 Effet de l'extrait de persil (Petroselinum Crispum) (PCE)

Le Tableau III.1 et la Figure III.1, montrent que la vitesse de corrosion de l'échantillon a été significativement réduite avec l'addition de l'extrait (PCE) et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. La concentration de 5 gL⁻¹ a été prise comme meilleure concentration avec une efficacité de 87.65%, et au-delà de cette concentration et précisément à 6 gL⁻¹, le gain en efficacité inhibitrice devient moindre, avec une augmentation de la valeur de la concentration de l'inhibiteur de 20%.

Tableau III.1 Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier après 24 heures d'immersion dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de PCE.

Concentration (gL ⁻¹)	0	1	2	3	4	5	6
Taux de corrosion (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	0.230	0.0522	0.036	0.0319	0.0296	0.0284	0.0282
Efficacité EI (%)		77.32	84.38	86.14	87.15	87.65	87.73
Taux de recouvrement (θ)		0.7732	0.8438	0.8614	0.8715	0.8765	0.8773

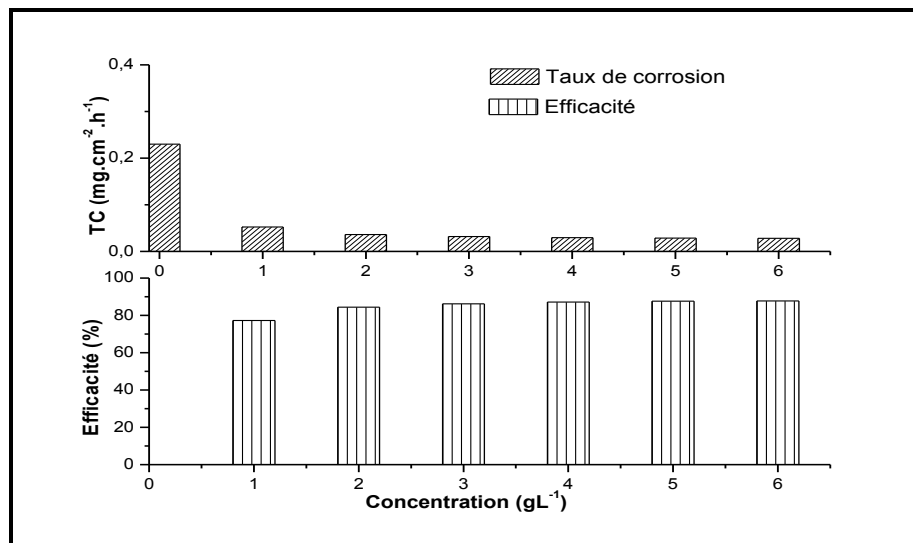


Fig. III.1 Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de PCE.

III.1.2 Effet de l'extrait d'Ail (*Allium Sativum*) (ASE)

Les valeurs présentées sur le Tableau III.2 et illustrées dans la Figure III.2, reflètent le même comportement que celui enregistré pour l'extrait PCE. Etant donné qu'au-delà de la concentration 800 mgL⁻¹, l'efficacité inhibitrice reste la même (86.43 %), cette dernière est considérée comme meilleure concentration.

Tableau III.2 Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de ASE.

Concentration (mgL ⁻¹)	00	200	400	600	800	1000
Taux de corrosion (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	0.23	0.0768	0.0408	0.036	0.0312	0.0312
Efficacité inhibitrice EI (%)		66.60	82.26	84.34	86.43	86.43
Taux de recouvrement (θ)		0.6660	0.8226	0.8434	0.8643	0.8643

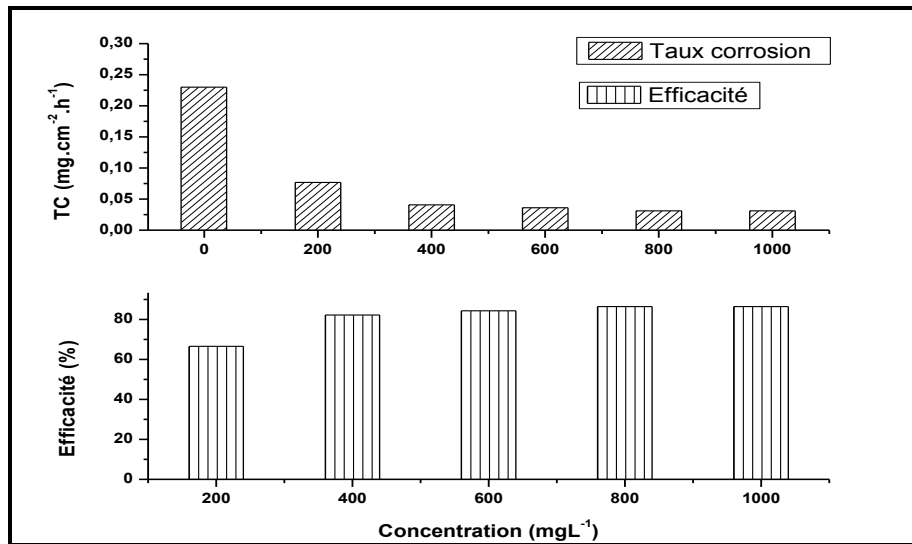


Fig. III.2 Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations d'ASE.

III.1.3 Effet de l'extrait d'Atractylis Flava Desf

Le taux de corrosion (TC), l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement de la surface (θ) obtenus par les mesures gravimétriques après 24 heures d'immersion dans HCl 1M, à différentes concentrations de l'inhibiteur (00, 200, 400, 600, 800, 1000 et 1200 mgL⁻¹) à 25°C sont énumérés dans le Tableau III.3. D'après ces valeurs et comme le montre la Figure III.3, le taux de corrosion a été significativement réduit par l'ajout de l'extrait (AFE) et l'efficacité de l'inhibition a augmentée avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à la valeur 88.91%, enregistrée pour la concentration

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

1000 mgL⁻¹. Cette dernière a été considérée comme meilleure concentration, car juste après et précisément à 1200 mgL⁻¹, l'efficacité inhibitrice a chuté de 2.5%.

Tableau III.3 Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations de AFE.

Concentration [mgL ⁻¹]	00	200	400	600	800	1000	1200
Taux de corrosion (mg.cm ⁻¹)	0.23	0.0531	0.0522	0.0437	0.0370	0.0255	0.0299
Efficacité inhibitrice (%)		76.91	77.30	81.00	83.91	88.91	87.00
Taux de recouvrement (θ)		0.7691	0.7730	0.8100	0.8391	0.8891	0.8700

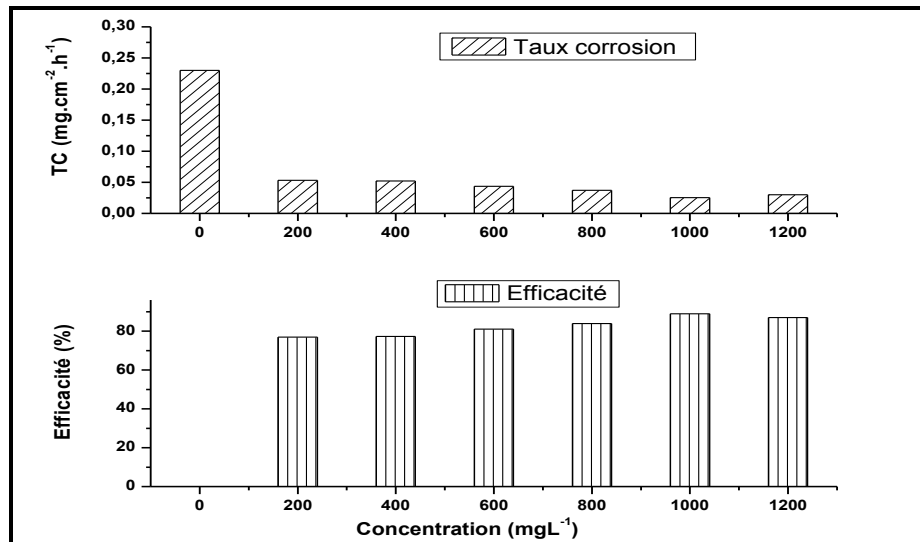


Fig. III.3 Taux de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier A60 après 24 heures d'immersion dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations de AFE.

Les tests gravimétriques ont démontré que les trois extraits, possèdent de très bonnes performances inhibitrices. L'effet inhibiteur de ces extraits est attribué à l'adsorption des composants actifs sur la surface de l'échantillon, confirmée par les tests d'impédance électrochimique (section III.2.2).

III.2 Résultats des tests électrochimiques

Les tracés des courbes de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique ont été effectués sur l'acier A60 en milieu 1M HCl, en absence et en présence de différentes concentrations de chaque extrait (PCE, ASE, AFE), au potentiel d'abandon et à température ambiante.

III.2.1 Tests potentiodynamiques

III.2.1.1 Effet de l'extrait de persil (*Petroselinum Crispum*) (PCE)

Les courbes de polarisation sont illustrées dans la Figure III.4 et les paramètres correspondants à l'extrapolation des pentes de Tafel ($E_{corr.}$, $I_{corr.}$, β_a et β_c), ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice EI (%) et du Taux de recouvrement de la surface de l'échantillon (θ) sont rapportés dans le Tableau III.4.

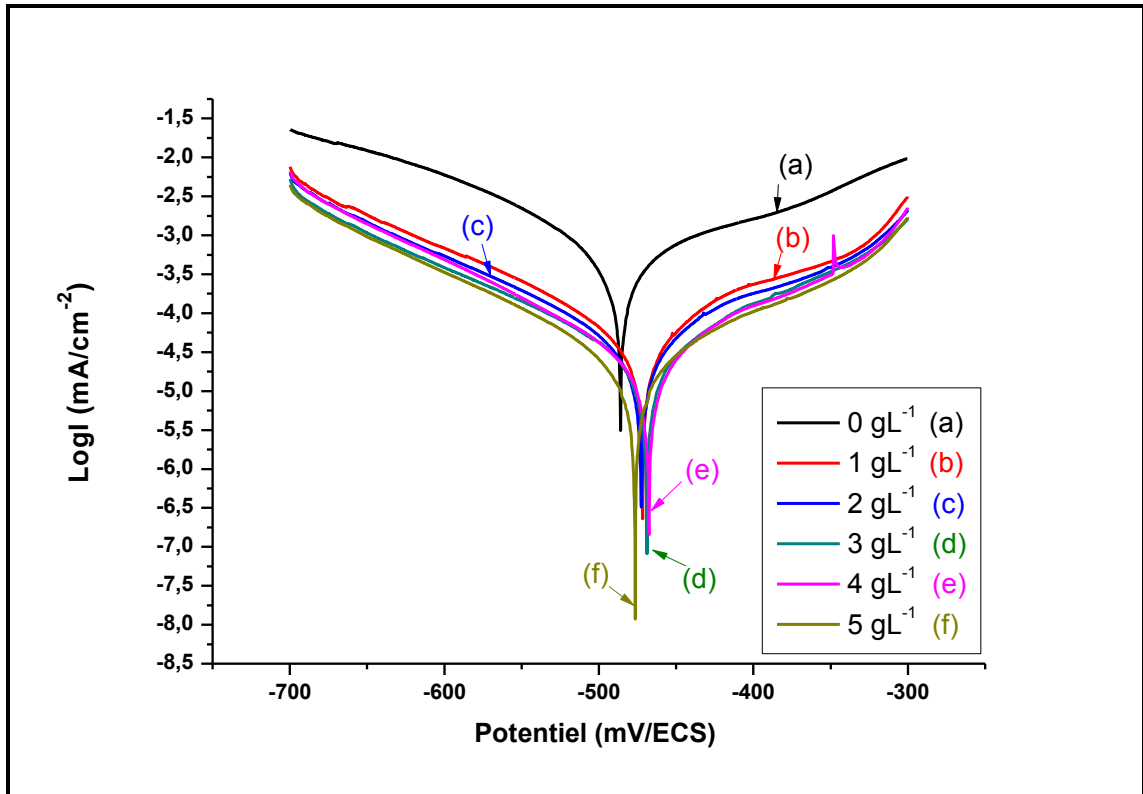


Fig. III.4 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de PCE.

La Figure III.4 montre que la présence de l'extrait a causé un fort décalage des branches cathodiques et anodiques vers le bas, entraînant ainsi, une forte diminution des densités des courants anodique et cathodique; cela peut être attribué à l'adsorption des composants organiques présents dans l'extrait sur les sites actifs de la surface de l'échantillon, ce qui retarde à la fois la dissolution anodique du métal et le déchargement cathodique d'hydrogène, par conséquent le processus de corrosion est ralenti. L'analyse des paramètres du Tableau III.4 montre que la densité du courant de corrosion ($I_{corr.}$) diminue avec l'accroissement de la concentration de PCE, l'ajout de l'extrait étudié n'a pas modifié considérablement les valeurs de $E_{corr.}$, il est rapporté dans la littérature que,

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

lorsque la différence entre le potentiel de corrosion et celui de la solution témoin, est moins de 85mV, l'inhibiteur peut être classé comme inhibiteur mixte [1,4], ce qui suggère que l'extrait PCE, agit comme un inhibiteur de type mixte.

La légère modification des pentes de Tafel, indique que l'ajout de l'extrait à la solution agressive n'a pas influé sur le mécanisme de corrosion. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation des concentrations et l'inhibition maximale (96.15 %) a été obtenue à la concentration de 5 gL⁻¹. Cette valeur est supérieure à celles obtenues par M. Abdallah et al [5], Al-Sanani [6] et Hui Chang et al [7].

Tableau III.4 Paramètres électrochimiques de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations de PCE.

Concentration (gL ⁻¹)	E _{corr.} (mV)	I _{corr.} (mAcm ⁻²)	β _a	β _c	IE (%)	Taux de recouvrement θ
0	-486.4	0.2026	59.0	48.0	/	
1	-472.8	0.0211	51.7	55.7	89.58	0.8958
2	-474.7	0.0188	47.8	52.3	90.72	0.9072
3	-473.8	0.0153	47.0	51.3	92.44	0.9244
4	-468.7	0.0110	49.0	54.2	94.57	0.9457
5	-477.8	0.0078	47.5	44.6	96.15	0.9615

III.2.1.2 Effet de l'extrait de l'Ail (*Allium Sativum*) (ASE)

La Figure III.5 présente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A60 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'ASE, à température ambiante. Le premier constat est la diminution progressive des densités de courant partiel anodique et cathodique avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et la légère variation du potentiel de corrosion en sa présence. En examinant les données du Tableau III.5, nous constatons que la présence de l'extrait a causé une chute considérable des densités de courants de corrosion ; celle-ci peut être expliquée par l'adsorption des composants actifs de l'extrait sur la surface de l'échantillon, conduisant ainsi au ralentissement du processus de corrosion.

Le mécanisme de corrosion n'a pas été modifié après l'ajout de l'extrait comme en témoigne le léger changement des valeurs des pentes de Tafel (β_a et β_c). Il en est de même pour le potentiel de corrosion (E_{corr}) qui a enregistré un léger déplacement vers les valeurs cathodiques après l'ajout de l'extrait, ce qui suggère la nature mixte de l'inhibiteur.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et une valeur maximale de 91,21% a été obtenue à la concentration de 800 mgL⁻¹. Ce résultat est proche et parfois meilleur que ceux trouvés par d'autres chercheurs [8-11] qui ont utilisés les bulbes de la plante dans la préparation de leurs extraits.

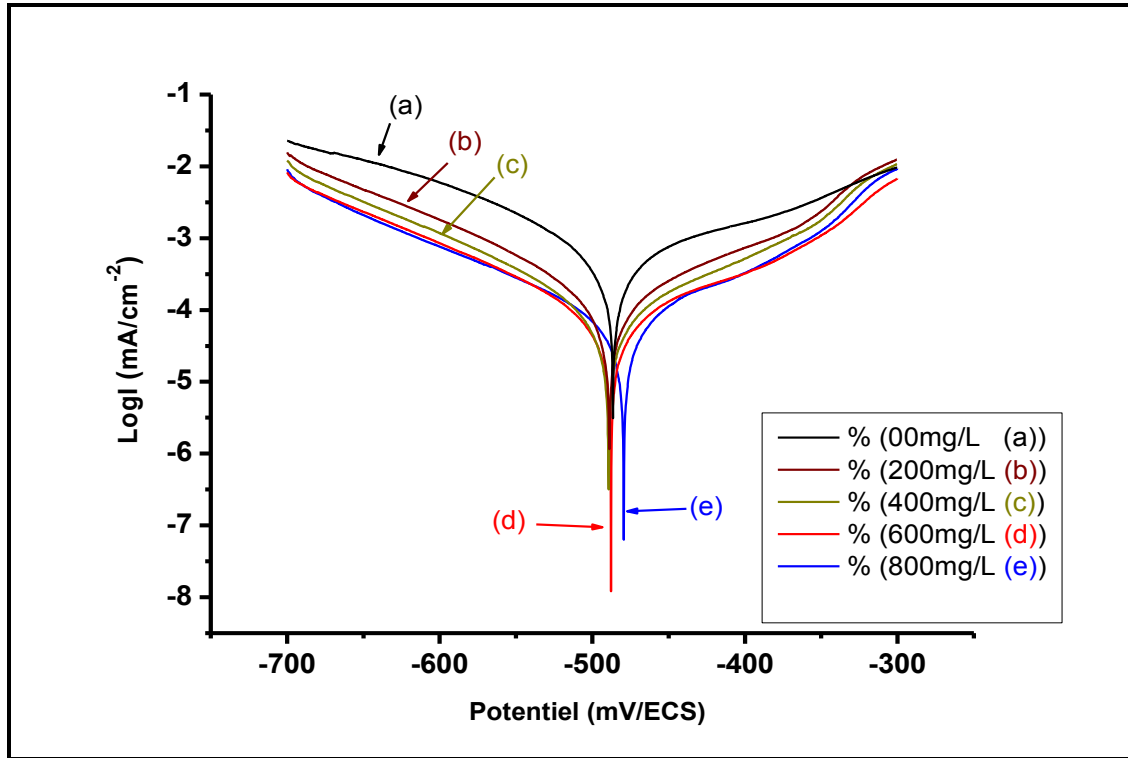


Fig. III.5 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl pour différentes concentrations d'ASE

Les paramètres électrochimiques correspondants sont présentés dans le Tableau III.5.

Tableau III.5 Paramètres électrochimiques de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de différentes concentrations d'ASE

Concentration (mgL ⁻¹)	E _{corr.} (mV/SCE)	I (mA.cm ⁻²)	β _a (mV.dec ⁻¹)	-β _c (mV.dec ⁻¹)	IE (%)
Témoin	-486.4	0.2026	59.0	48.0	
200	-489.0	0.0301	30.0	29.2	85.14
400	-489.5	0.0279	40.8	39.3	86.22
600	-488.3	0.0217	40.8	37.9	89.28
800	-480.3	0.0178	31.3	33.1	91.21

III.2.1.3 Effet de l'extrait d'Atractylis Flava Desf (AFE)

La Figure III.6, illustrant les courbes de polarisation de l'acier A60 en milieu HCl 1M, à différentes concentrations de l'extrait AFE, montre que la présence de l'extrait a notablement décalé les branches anodiques et cathodiques vers des valeurs de densités de courant plus basses.

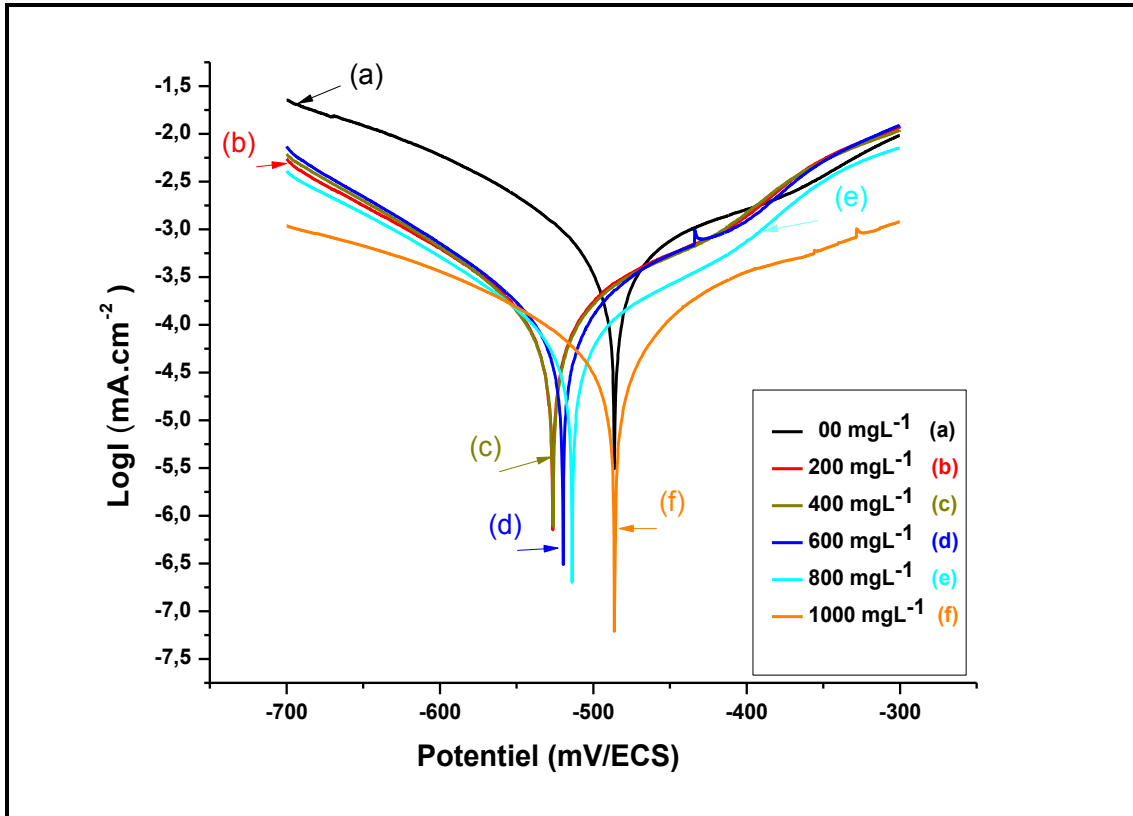


Fig. III.6 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl pour différentes concentrations d'AFE

Tableau III.6 Paramètres électrochimiques de l'acier A60 dans 1M HCl pour différentes concentrations d'AFE

Concentration (mgL ⁻¹)	E _{corr.} (mV/SCE)	I (mA.cm ⁻²)	β _a (mV.dec ⁻¹)	-β _c (mV.dec ⁻¹)	IE (%)	(θ)
00	-486.4	0.2026	59.0	48.0		
200	-527.0	0.056	55.2	55.7	72.35	0.7235
400	-526.8	0.0480	50.3	51.6	76.30	0.7630
600	-520.5	0.0479	48.3	54.3	76.35	0.7635
800	-514.1	0.0339	51.7	55.3	83.26	0.8326
1000	-487.0	0.0202	46.0	59.0	90.02	0.9002

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

L'analyse des valeurs du Tableau III.6, regroupant les paramètres associés à l'exploitation des courbes de polarisation, a conduit aux constatations suivantes :

- La densité du courant de corrosion diminue au fur et à mesure que la concentration de l'extrait augmente, jusqu'à la valeur de 1000 mgL^{-1} , ou une efficacité inhibitrice de 90.02%, a été enregistrée.
- Le mécanisme de corrosion n'a pas été affecté par l'ajout de l'extrait, ce dernier agit comme inhibiteur de type mixte avec prédominance cathodique.

Les tests potentiodynamique ont confirmé les résultats obtenus par la méthode gravimétrique.

III.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique effectuées sur l'acier A60 en milieu HCl 1M, en absence et en présence des meilleures concentrations des trois extraits [PCE (5 gL^{-1}), ASE (800 mgL^{-1}) et AFE (1000 mgL^{-1})], au potentiel d'abandon (après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert) et à température ambiante, sont présentés dans la Figure III.7.

Pour plus de clarté, le diagramme de Nyquist pour la solution témoin a été présenté sur la figure III.8. Les valeurs des paramètres électrochimiques associées et de l'efficacité inhibitrice EI (%), ainsi que le facteur d'ajustement d'erreur, sont présentés dans le Tableau III.7.

A première vue, nous remarquons que tous les spectres sont constitués d'une seule boucle capacitive, ce qui signifie que le mécanisme de corrosion n'a pas été modifié par l'ajout des extraits et il se déroule selon un transfert de charges.

La forme aplatie des boucles capacitatives est attribuée à la différence de dispersion de la fréquence causée par l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [12, 13, 14], pour y remédier nous avons choisi le circuit électrique équivalent représenté sur la Figure III.9. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de double couches (C_{dc}) pour tenir compte des inhomogénéités précédemment décrites, positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge R_{tc} .

D'après les paramètres obtenus, nous constatons que suite à l'addition de chaque extrait, comparativement à celle de la solution témoin, les valeurs de la résistance de transfert de charges ont été amplifiées d'environ treize fois pour l'ASE et le PCE et plus

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

de neuf fois pour l'AFE, ceci indique que le processus de transfert de charges a été sévèrement bloqué.

L'augmentation de la résistance de transfert de charges était accompagnée d'une diminution des valeurs de la capacité double couche C_{dc} , ce qui peut être attribuée selon plusieurs auteurs [15-23], conformément au modèle de Helmholtz, représenté par l'Equation III.1, à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui suggère que les composants de chacun des extraits agissent par adsorption à l'interface acier/solution.

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (\text{III.1})$$

Où ϵ est la constante diélectrique de la couche protectrice. ϵ_0 est la permittivité de l'espace libre ($8,854 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$) et S la surface effective de l'électrode.

La Figure III.10 montre une très bonne concordance entre les trois méthodes, la gravimétrie et les deux méthodes électrochimiques stationnaire (PDP) et transitoire (EIS).

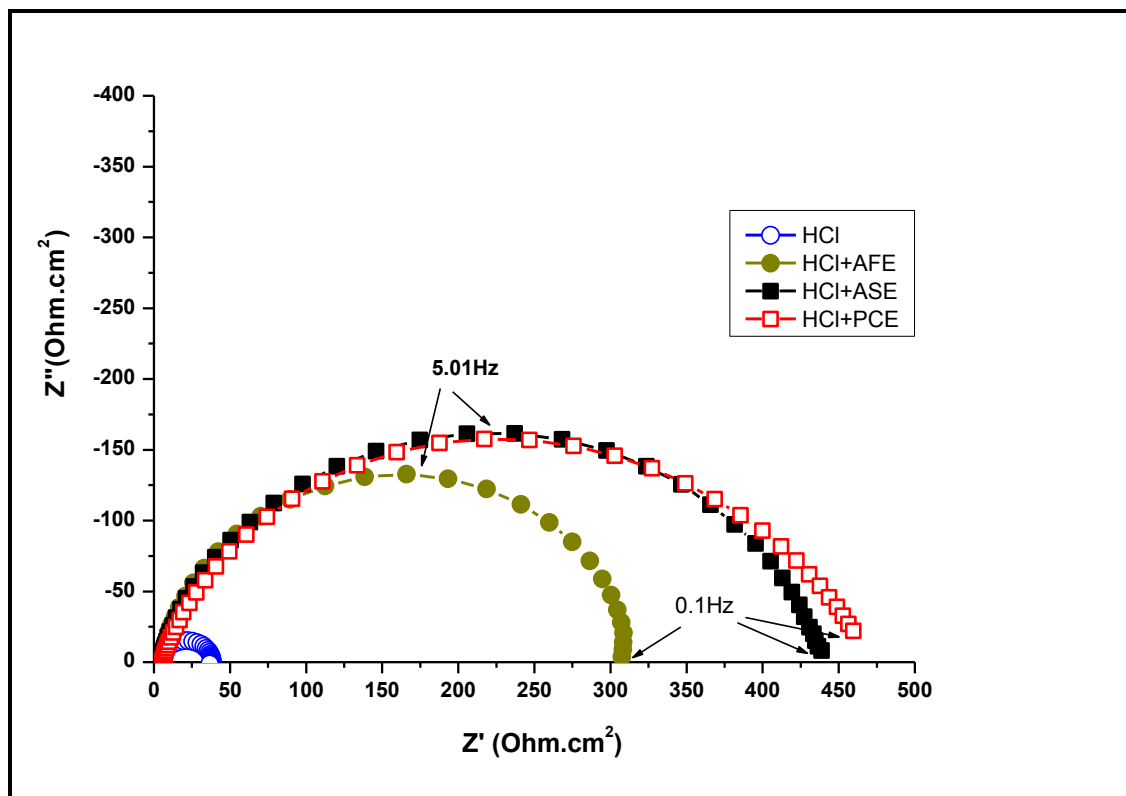


Fig. III.7 Diagrammes de Nyquist de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de 5gL^{-1} de PCE, 800mgL^{-1} d'ASE et 1000mgL^{-1} d'AFE.

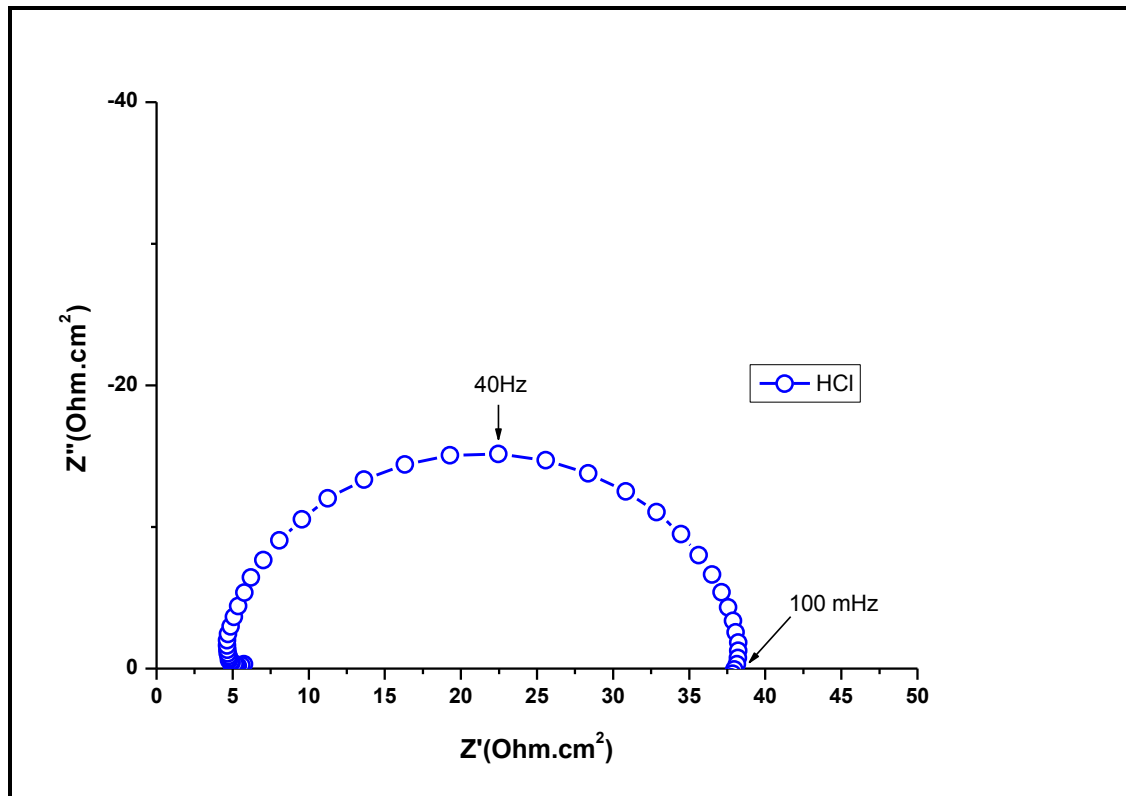


Fig. III.8 Diagramme de Nyquist de l'acier A60 dans 1M HCl

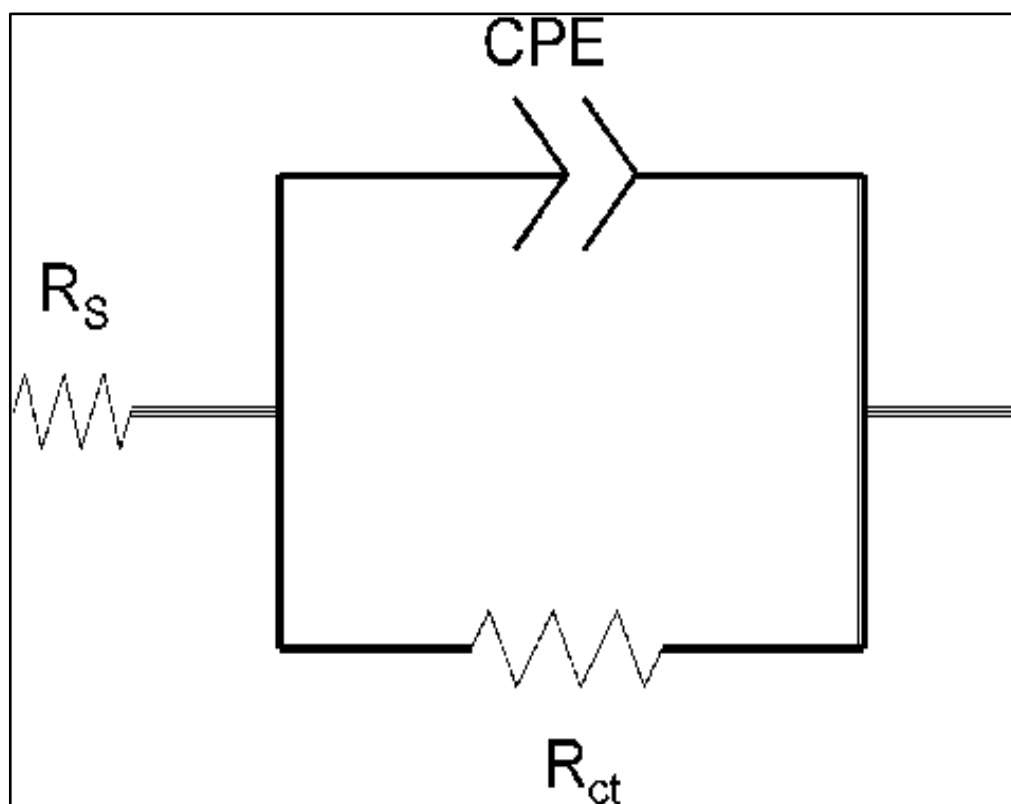


Fig. III.9 Circuit Equivalent

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

Tableau III.7 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de PCE, d'ASE et d'AFE.

Solution	Concentration (mgL ⁻¹)	R _s (Ω)	R _c (Ω.cm ⁻²)	Q (mΩ ⁻¹ s ⁿ m ⁻²)	x ² .10 ⁻⁴ (%)	n	C _{dc} (μF)	EI (%)
Témoin	00	4.21	34.52	0.1706	5.78	0.91	106.79	
PCE	5000	4.09	453.7	0.1610	1.84	0.78	70.05	92.39
ASE	800	3.49	434.0	0.1200	2.03	0.82	73.23	92.04
AFE	1000	4.50	314.2	0.1431	1.33	0.88	94.60	89.01

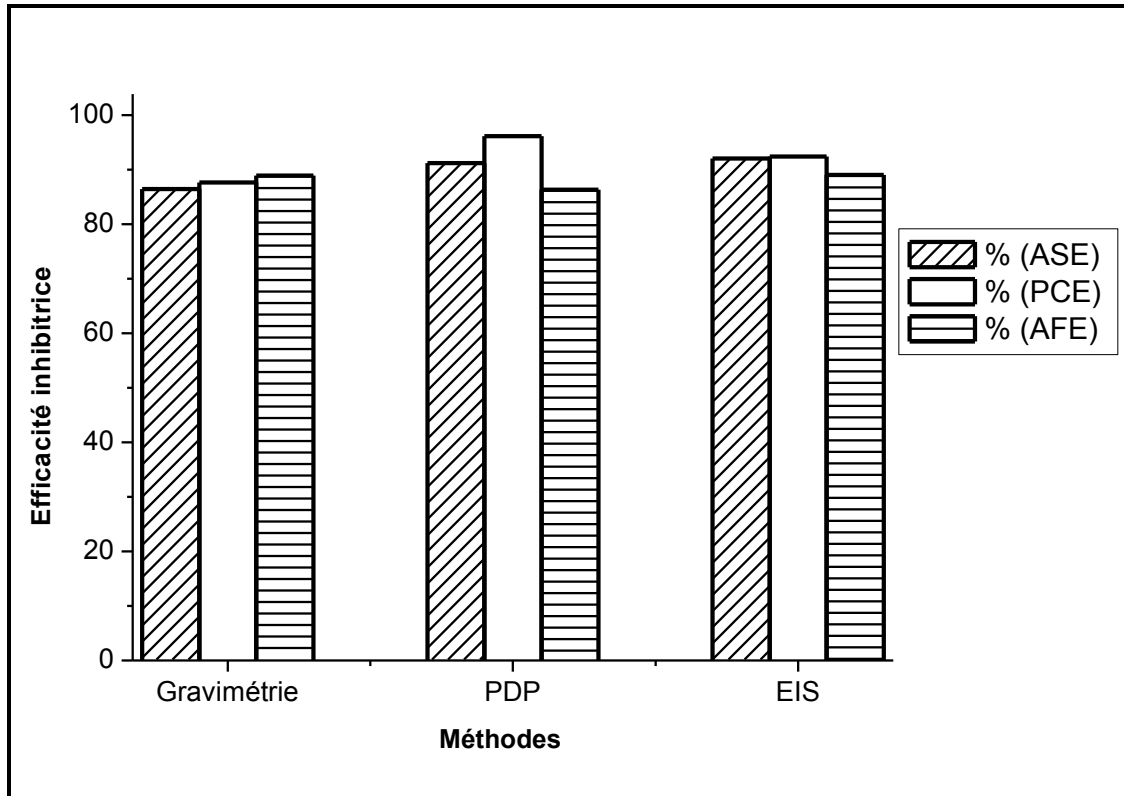


Fig. III.10 Efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes d'évaluation (Gravimétrie, PDP et EIS) pour les trois extraits.

III.3 Etude thermodynamique

III.3.1 Effet de la température

La température est un facteur déterminant de la stabilité d'un inhibiteur dans un milieu agressif. Les opérations de décapage acides sont habituellement effectuées à des températures élevées, supérieures dans le cas de l'acier à 333 K dans des solutions d'acide chlorhydrique et à 363 K dans des solutions d'acide sulfurique. L'augmentation de la température peut favoriser la désorption de l'inhibiteur et conduire à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [24].

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

L'influence de la température sur la performance des inhibiteurs en milieu acide a fait l'objet de nombreuses publications. Ramananda Singhaa a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de l'extrait d'Adhatoda Vasica vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M dans l'intervalle 298-328 K [25].

Cette étude a révélé que l'efficacité inhibitrice de l'extrait diminue au fur et à mesure que la température du milieu augmente. Hui Cang et al ont abouti au même constat en évaluant le pouvoir protecteur de l'extrait d'Aloes pour l'acier doux dans 1M HCl dans un intervalle de température 303-343 K [26].

Toutefois, malgré le nombre important de travaux dans lesquels a été observé une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température [27,28], d'autres études ont mis en évidence une tendance inverse [29-32].

Afin de déterminer l'effet de ce paramètre sur le pouvoir inhibiteur des extraits utilisés, nous avons effectué des tests de polarisation à différentes températures (298 K, 313 K, 323 K et 333 K) en absence et en présence des meilleures concentrations des trois extraits (5000 mgL^{-1} PCE, 800 mgL^{-1} ASE et 1000 mgL^{-1} AFE).

Les courbes de polarisation sont illustrées dans les Figures III.11, 12,13 et 14, les paramètres correspondants sont présentés dans le Tableau III.8.

Pour plus de clarté, des histogrammes ont été tracés montrant la variation du courant de corrosion de l'acier et de l'efficacité inhibitrice pour chacun des extraits en fonction de la température de la solution (Figure III.15).

Les données du Tableau III.8 montrent que la densité du courant de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température que ce soit, pour la solution témoin ou celles avec inhibiteurs, ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius et le comportement des inhibiteurs organiques à adsorption physique qui sont sensibles à la chaleur [33, 34]. Ceci est traduit par la diminution des efficacités inhibitrices avec l'augmentation de la température.

La densité du courant de corrosion dans les solutions inhibées est inférieure à celle dans les solutions non inhibées, ce qui indique que la désorption des inhibiteurs par l'effet de la chaleur est partielle, c'est-à-dire qu'aux niveaux de l'interface métal/solution, il se déroule un processus alternatif d'adsorption et de désorption.

L'extrait PCE présente une bonne tenue à la température par rapport aux deux autres, ceci est bien montré par l'histogramme de la Figure III.16, où l'efficacité inhibitrice de PCE est de 67%, celle de l'ATF 57% et pour l'ASE elle est inférieure à 55%. La forme globale des courbes de polarisation n'a pas été changée par l'élévation

de la température, ceci indique que l'augmentation de la température de la solution, accélère la dissolution du métal sans modifier le mécanisme de corrosion.

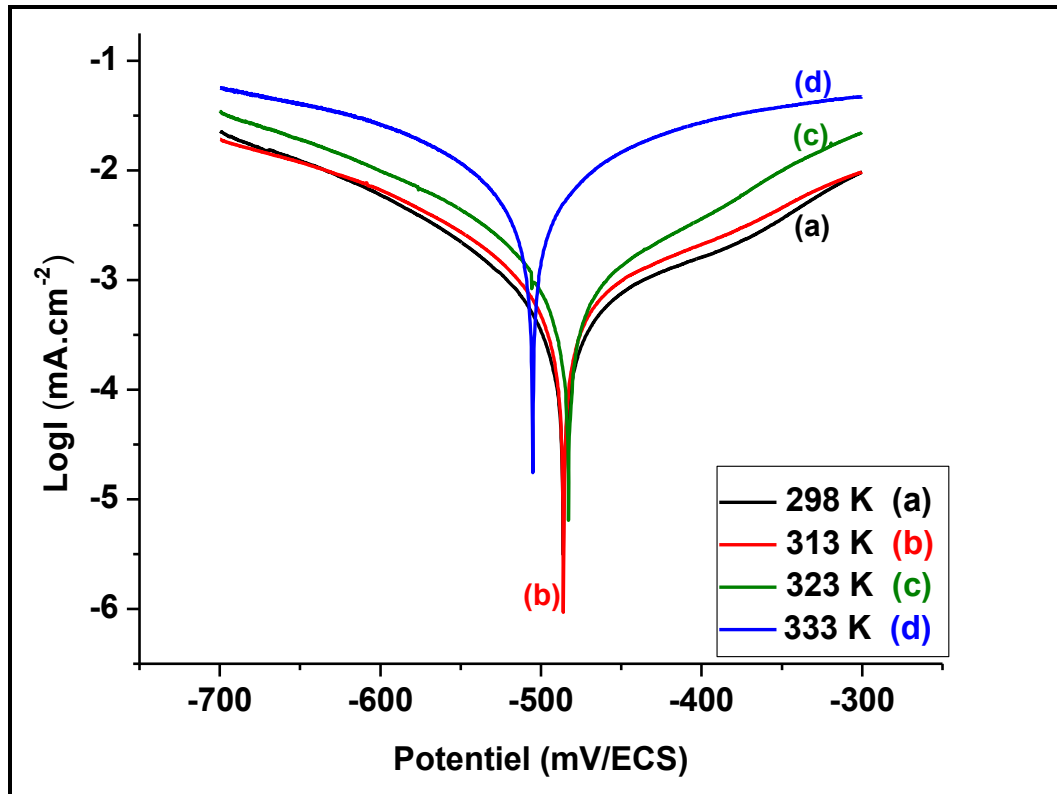


Fig. III.11 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures

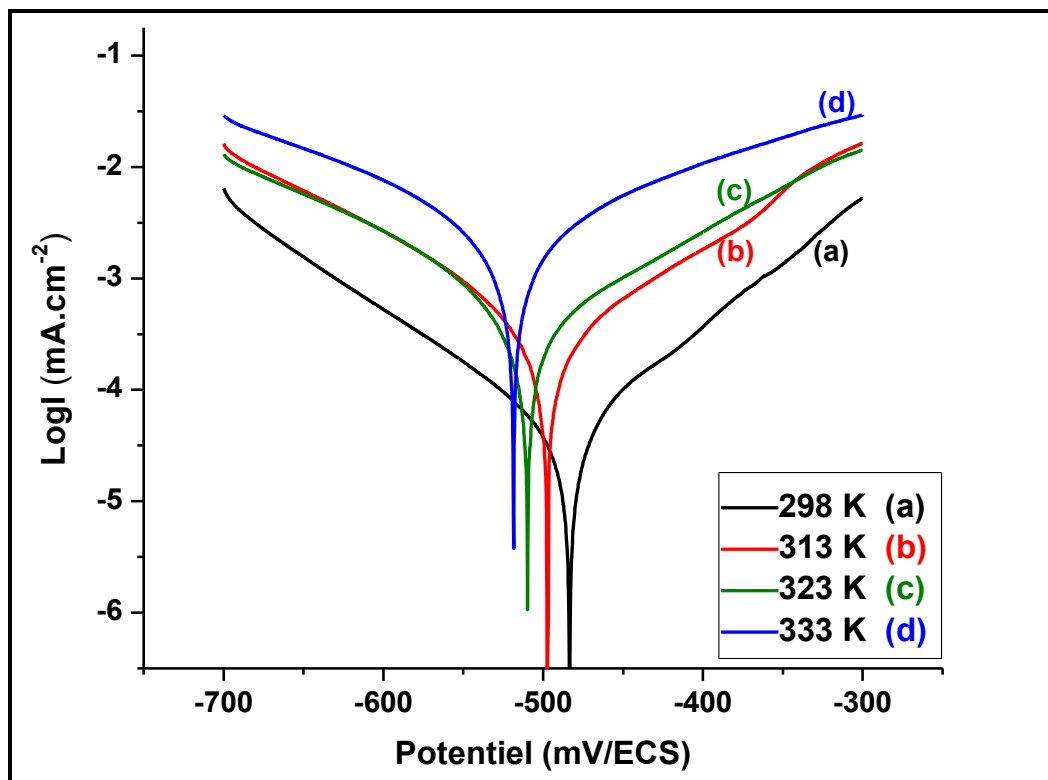


Fig. III.12 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures en présence de 800 mgL⁻¹ ASE

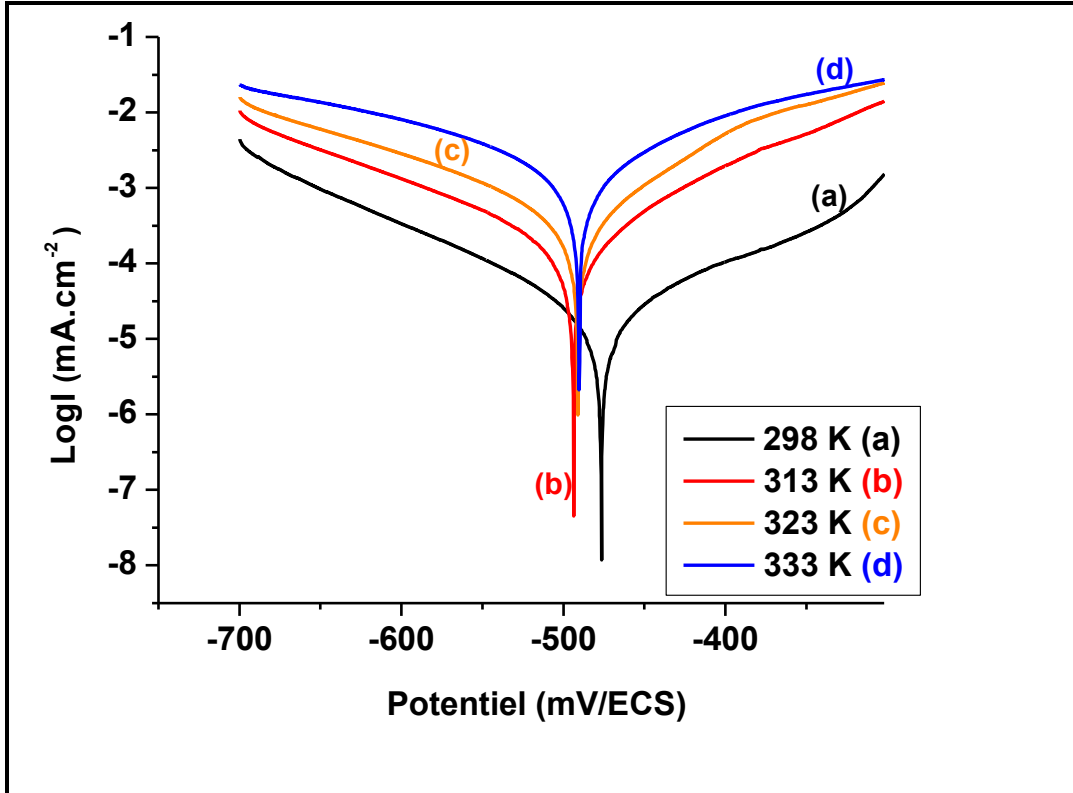


Fig. III.13 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures en présence de 5000 mgL⁻¹ PCE

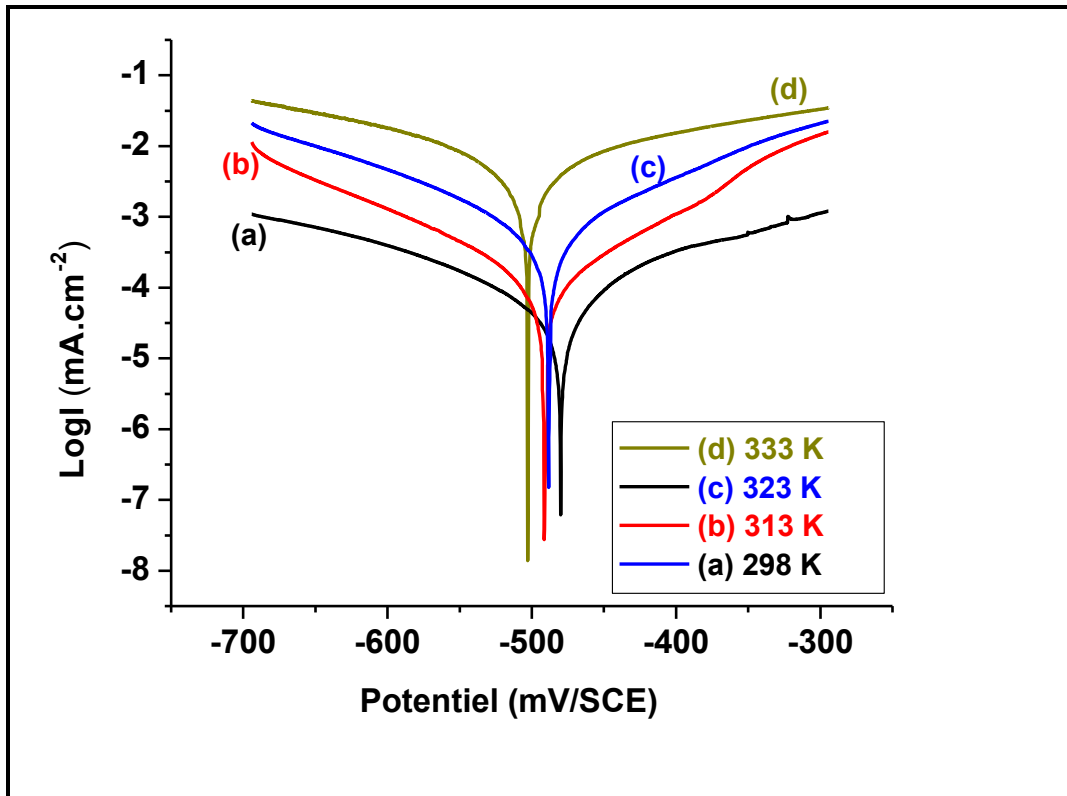


Fig. III.14 Courbes de polarisation de l'acier A60 dans 1M HCl à différentes températures en présence de 1000 mgL⁻¹ AFE

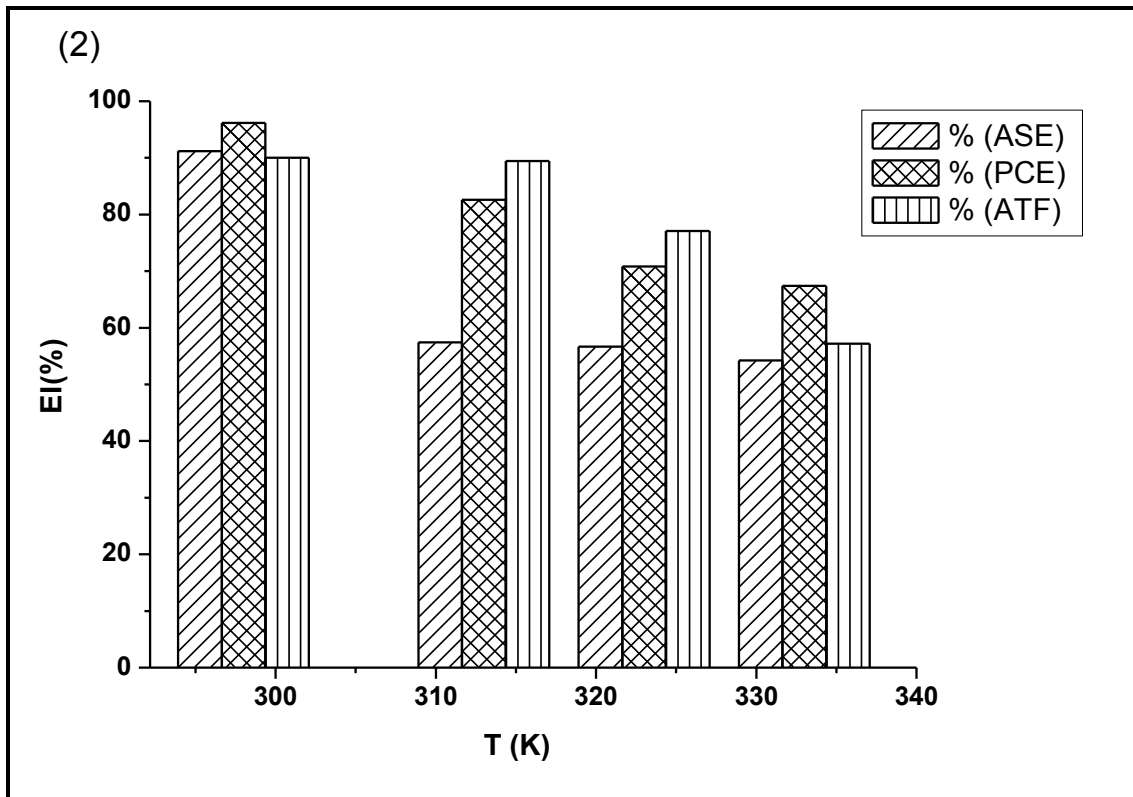
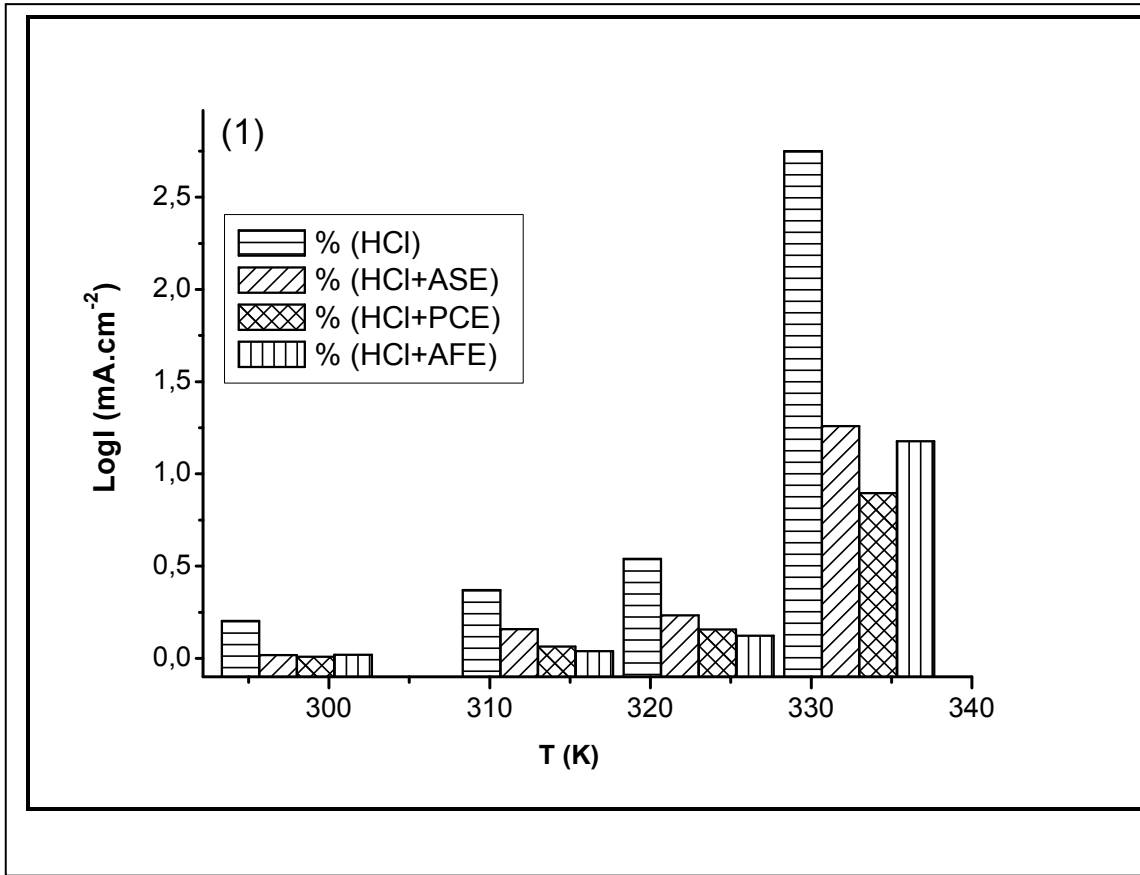


Fig. III.15 Effet de la température sur la corrosion (1) et l'efficacité inhibitrice (2) de l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de 800 mgL⁻¹ ASE, 5 gL⁻¹ PCE et 1000 mgL⁻¹ AFE.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

Tableau III.8 Effet de la température sur la corrosion de l'acier A60 dans 1M HCl sans et avec 1000 mL⁻¹ AFE, 800 mgL⁻¹ ASE et 5 gL⁻¹ PCE.

Température (K)	E _{corr.} (mV)	I _{corr.} (mA.cm ⁻²)	β _a (mV.dec ⁻¹)	-β _c (mV.dec ⁻¹)	EI (%)
HCl 1M					
298	-486.4	0.2026	59.0	48.0	—
313	-486.7	0.3711	65.9	53.3	—
323	-483.7	0.5397	85	64.3	—
333	-505.7	2.7510	65.9	67.9	—
ASE					
298	-480.3	0.0178	31.3	33.1	91.21
313	-489.4	0.1580	38.4	34.6	57.42
323	-510.1	0.2339	72.3	60.0	56.66
333	-518.9	1.2592	94.1	88.2	54.22
PCE					
298	-477.8	0.0078	47.5	44.6	96.15
313	-494.3	0.0645	46.3	51.2	82.61
323	-491.8	0.1573	45.5	54.8	70.85
333	-491.0	0.8964	78.3	88.7	67.41
AFE					
298	-487.0	0.0202	46.0	59.0	90.02
313	-497.3	0.0391	37.1	39.1	89.46
333	-494.7	0.1235	29.4	32.1	77.11
323	-503.1	1.1778	45	34	57.18

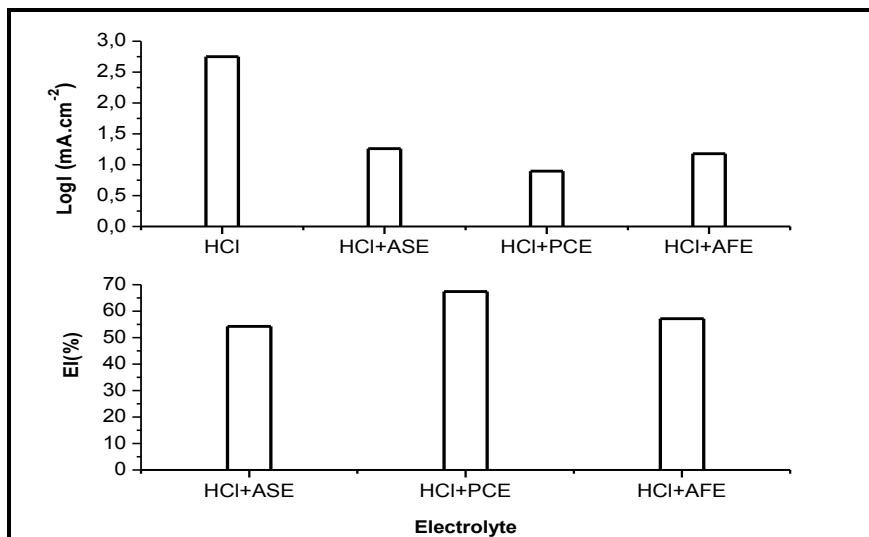


Fig. III.16 Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice enregistrées à 333 K, pour l'acier A60 dans 1M HCl en absence et en présence de 800 mgL⁻¹ ASE, 5 gL⁻¹ PCE et 1000 mgL⁻¹ AFE.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

Les paramètres thermodynamiques d'activation ont été calculés à partir de l'équation d'Arrhenius (Equ. I.4) et sa formule alternative, (Equ. III.1).

$$I_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.4})$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (\text{III.2})$$

Ces deux équations peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\ln I_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln K \quad (\text{III.3})$$

$$\ln\left(\frac{I_{\text{corr}}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \left[\ln\left(\frac{R}{hN}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)\right] \quad (\text{III.4})$$

Où I_{corr} est la vitesse de corrosion, A la constante d'Arrhenius, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, h la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS^* l'entropie d'activation et ΔH^* l'enthalpie d'activation.

Les tracés de $\ln I_{\text{corr}}$ et de $\ln\left(\frac{I_{\text{corr}}}{T}\right)$ en fonction de $1/T$, sont représentés dans les Figures III.17 et III.18 respectivement. L'énergie d'activation E_a se déduit de la pente de la Figure III.17, qui est égale à $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$, l'entropie d'activation ΔS^* et l'enthalpie d'activation ΔH^* , peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'interception de la Figure III.18, qui sont $\left(-\frac{\Delta H^*}{R}\right)$ et $\left[\ln\left(\frac{R}{hN}\right) + \left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)\right]$ respectivement.

Les valeurs de ces grandeurs physiques (E_a , ΔS^* et ΔH^*) sont présentées dans le Tableau III.9. En comparant les valeurs obtenues pour la solution témoin à celles obtenues avec inhibiteurs, nous constatons :

L'énergie d'activation E_a en présence d'inhibiteur est supérieure à celle obtenue en son absence, ceci est attribuée, selon plusieurs auteurs [35-38], à l'interaction électrostatique entre les molécules inhibitrices et la surface du métal, autrement dit formation de liaisons faibles ou physisorption,

En plus des signes positifs, de ΔH^* , qui signifie que le processus de corrosion de l'acier dans le milieu acide, est un processus endothermique [39,40], les valeurs de cette grandeur en présence d'inhibiteurs sont presque deux fois plus grandes que celle enregistrée pour la solution témoin, ce qui indique que la réaction a besoin de beaucoup d'énergie pour se produire. Cela signifie que la barrière d'énergie de la réaction de

corrosion augmente en présence d'extrait et que la formation de complexe activé ou le complexe à l'état de transition est devenue difficile.

En absence d'inhibiteurs (solution témoin), une large valeur négative de ΔS^* , a été enregistrée, indiquant que l'opération de transition ou du passage des réactifs au complexe activé (dégagement d'hydrogène), était accompagnée par une diminution de désordre [41].

En présence d'inhibiteurs, les valeurs positives de ΔS^* , suggèrent que l'entropie augmente lorsque l'état de transition est atteint, ce qui indique souvent un accroissement de désordre [42], lors du processus de transition des réactifs au complexe activé, selon certains auteurs [43-46], cela peut être expliqué en considérant l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal, comme un processus de quasi-substitution entre ces molécules et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode. Dans cette situation, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagne de la désorption des molécules d'eau de la surface.

Les valeurs thermodynamiques obtenues sont la somme algébrique de l'adsorption des molécules d'inhibiteur et de la désorption des molécules d'eau. Par conséquent, le gain d'entropie est attribué à l'augmentation de l'entropie du solvant. Les valeurs positives de ΔS^* signifient que le processus d'adsorption s'accompagne d'une augmentation de l'entropie, qui est la force motrice de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

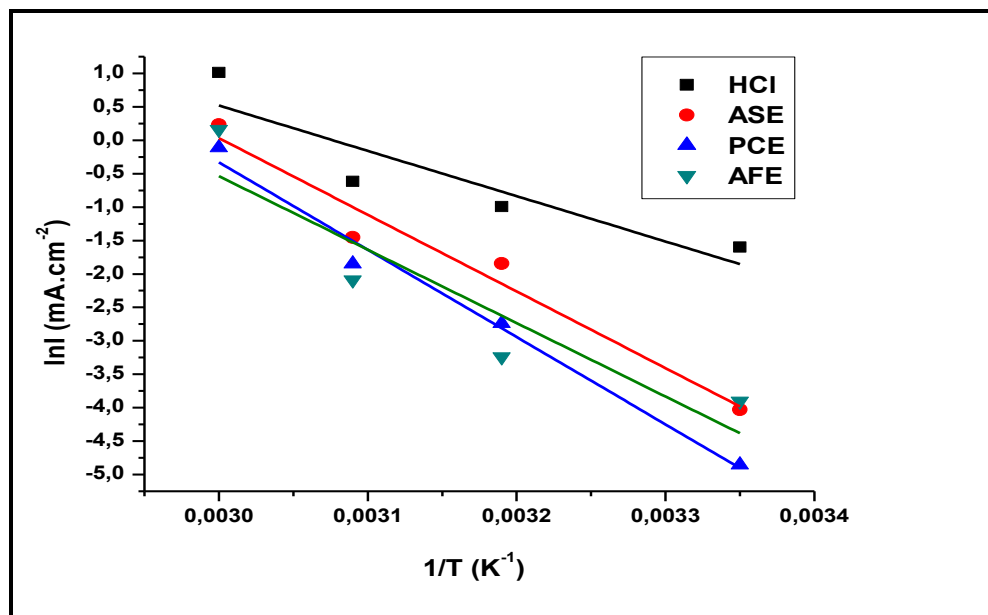


Fig. III.17 Tracés de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de $1/T$.

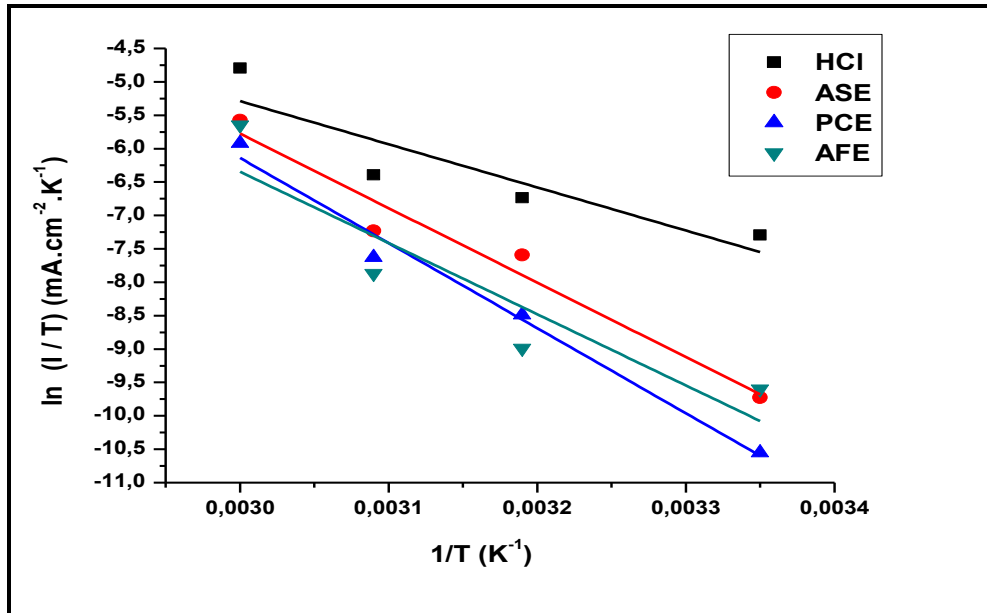


Fig. III.18 Tracés de $\ln(I_{\text{corr.}}/T)$ en fonction de $1/T$.

Tableau III.9 Paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier A60 dans 1M HCl sans et avec 1000 mL⁻¹ AFE, 800 mgL⁻¹ ASE et 5 gL⁻¹ PCE.

Solution	Ea (kJ mol ⁻¹)	ΔH* (kJ mol ⁻¹)	ΔS* (J mol ⁻¹)
HCl	56,34	53,71	-80,34
HCl + 0.8 gL ⁻¹ ASE	95,32	92,69	32,56
HCl + 5 gL ⁻¹ PCE	108,6	105,95	69,34
HCl + 1000 mgL ⁻¹ AFE	91,30	88,68	15,80

III.3.2 Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques résulte de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorptions déterminées à une température donnée. Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable à notre cas d'étude, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures III.19, 20, et 21).

Pour ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes (Chapitre I):

$$\text{Langmuir : } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{I.8})$$

$$\text{Temkin : } \theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (\text{I.10})$$

$$\text{Frumkin : } \ln \left[\frac{\theta}{C(\theta-1)} \right] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{I.11})$$

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

Où : K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Les valeurs du taux de recouvrement Θ pour différentes concentrations des trois extraits (ASE, PCE et AFE), sont déduites des résultats des tests gravimétriques.

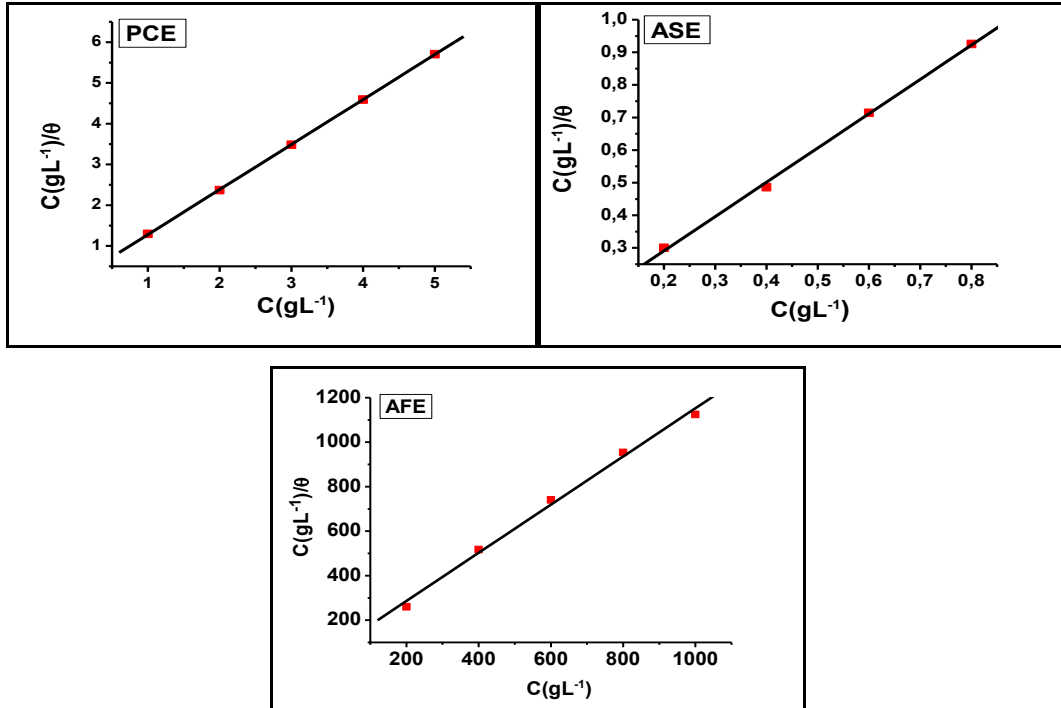


Fig. III.19 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 1M HCl en présence d'ASE, de PCE et d'AFE à 25°C.

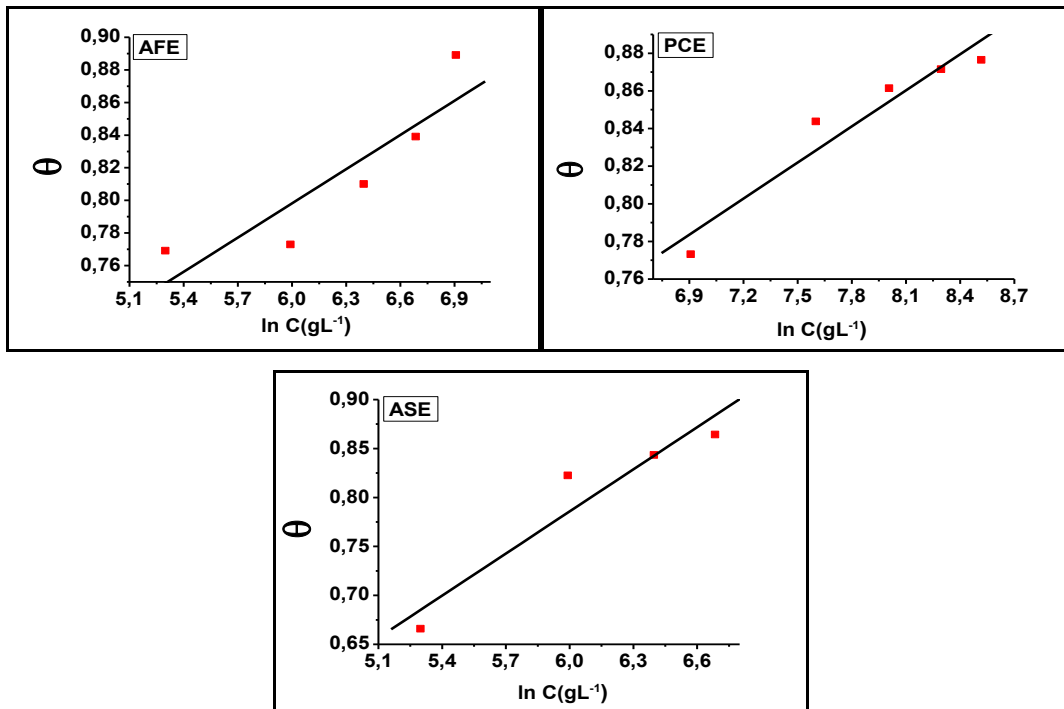


Fig. III.20 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans 1M HCl en présence d'ASE, de PCE et d'AFE à 25 °C.

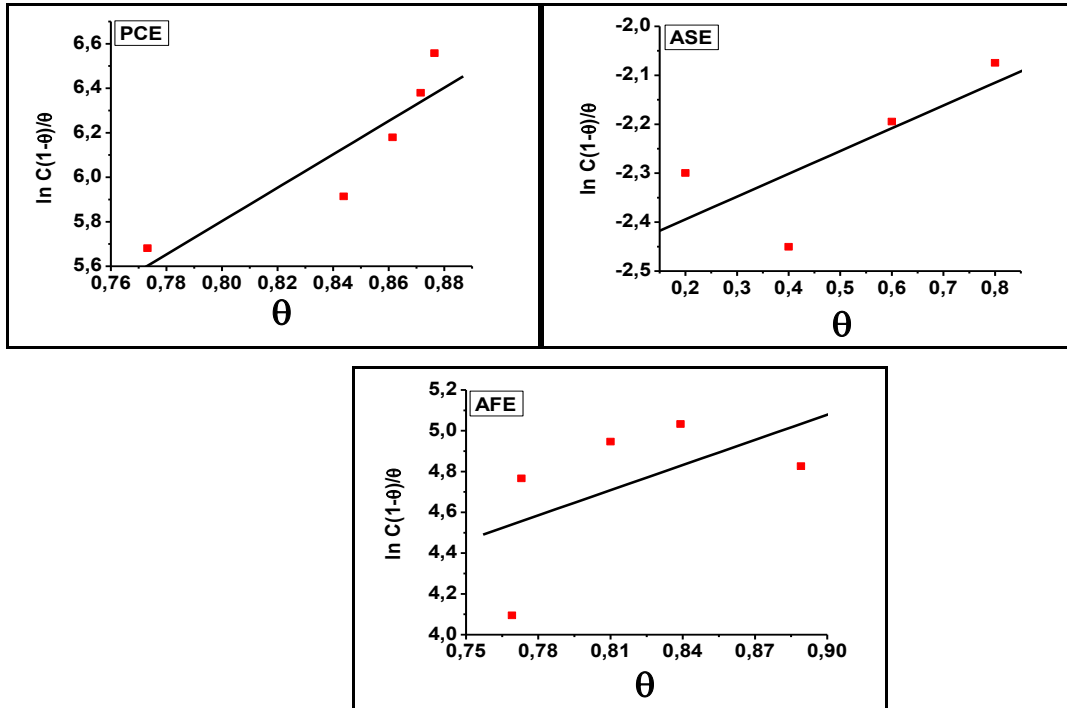


Fig. III.21 Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans 1M HCl en présence d'ASE, de PCE et d'AFE à 25 °C.

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard, ΔG_{ads}^0 d'adsorption par l'Equation III.11 [47] :

$$\Delta G_{ads}^0 = - RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (III.5)$$

R est la constante de gaz parfait ($8.314 \text{ kJ. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T est la température absolue, et la valeur 55.5 est la concentration d'eau en solution exprimée en M .

Tableau III.10 Valeurs du coefficient de corrélation pour les différentes isothermes.

Isotherme	Langmuir	Temkin	Frumkin
Coefficient de corrélation	R^2		
Allium Sativum	0.9985	0.9100	0.5671
Petroselinium Crispum	0.9999	0.9273	0.8082
Atractylis Flava Desf	0.9948	0.7931	0.304

Le coefficient de corrélation R^2 a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable.

D'après le Tableau III.10, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Langmuir est très proche de 1, pour les trois extraits. Ceci indique que l'adsorption de ces derniers sur la surface de l'acier en milieu

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

1M HCl, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les données d'adsorption correspondants à l'utilisation de cet isotherme sont regroupées dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 Paramètres relatifs à l'adsorption des trois extraits sur l'acier A60 dans 1M HCl.

Extrait	ASE	AFE	PCE
K_{ads} (mol ⁻¹)	12.4069	14.3472	5.6980
R ²	0.9985	0.9948	0.9999
Pente	1.0518	1.0826	1.1041
Intersection	0.0806	0.0697	0.1755
ΔG_{ads} (kJ/mol)	-16.190	-16.549	-14.262

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption. Si cette valeur est comprise entre -20 et -40 kJmol⁻¹, l'adsorption peut se faire via l'adsorption mixte, si elle est plus négative que -40 kJmol⁻¹, le type d'adsorption serait chimisorption [48]. D'autres chercheurs, tel que Suleiman et al. [49] ont affirmé que des valeurs autour de -20 kJmol⁻¹ ou moins négatives sont compatibles avec l'interaction électrostatique (physisorption). Dans notre cas, les valeurs de ΔG_{ads}^0 , pour les trois extraits sont négatives et inférieures en valeur absolue à 20 kJmol⁻¹, ce qui indique que ces molécules s'adsorbent spontanément (signe négatif) à la surface métallique par des interactions physiques (physisorption).

III.4 Analyse de surface

L'analyse de la surface de l'acier a été effectuée avant et après immersion dans HCl 1M sans et avec addition de 5 gL⁻¹ PCE, 800 mgL⁻¹ ASE et 1000 mgL⁻¹ AFE, en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction de rayons X (DRX).

III.4.1 Images (MEB)

La Figure III.22(a) montre la surface polie de l'acier après préparation. Après immersion dans la solution non inhibée, l'échantillon est extrêmement corrodé (Figure III.22(b)). Cependant, sur les Figures III.22(c), (d) et (e), les échantillons immergés dans les solutions inhibées présentent des surfaces recouvertes de films continus, résultats de l'adsorption des molécules actives des inhibiteurs.

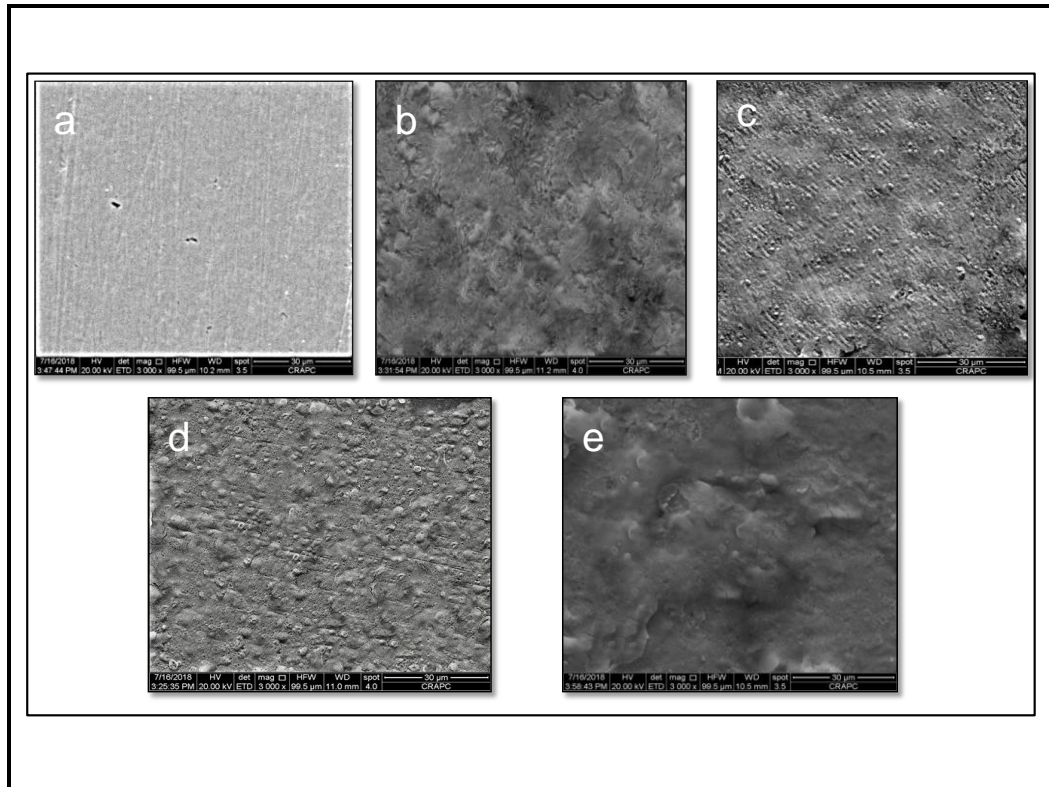


Fig. III.22 Images MEB de la surface de l'acier ;(a) avant immersion, (b) après 2h d'immersion dans HCl, (c) HCl+5000 mgL⁻¹ PCE, (d) HCl+800 mgL⁻¹ASE et (e) HCl+1000 mgL⁻¹AFE, à 25 °C.

III.4.2. Spectres (DRX)

Les résultats de l'analyse par DRX, de la surface de l'acier après deux heures d'immersion, dans l'acide chlorhydrique molaire avec et sans inhibiteurs, sont présentés dans la Figure III.23, pour une meilleure observation, des agrandissements sont présentés dans les Figures III.24 et III.25. Les éléments détectés sont regroupés dans le Tableau III.12, d'après les diffractogrammes et d'après les données du tableau, nous constatons:

- ✓ présence de l'oxyde de fer Hématite (Fe_2O_3), sur la surface de l'échantillon dans le cas de la solution témoin et absence de tout oxyde pour les solutions inhibées. Ceci témoigne que la surface de l'acier a été isolée de la solution par un film protecteur,
- ✓ identification de deux composants de la couche protectrice formée par l'extrait ASE, Il s'agit de deux molécules ; Deoxyalline et DL-Cystéine, Figure III.26, qui sont les principaux éléments antioxydants contenus dans l'Ail [50,51],
- ✓ identification d'un composant du film protecteur formé par l'extrait AFE, Il s'agit de la Cellobiose, Figure III.27 [52], un disaccharide formé suite à l'hydrolyse (dégradation) de la cellulose par la solution acide [53-55],

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

✓ pour le cas de l'extrait PCE, aucun composant de la couche protectrice n'a pu être identifié.

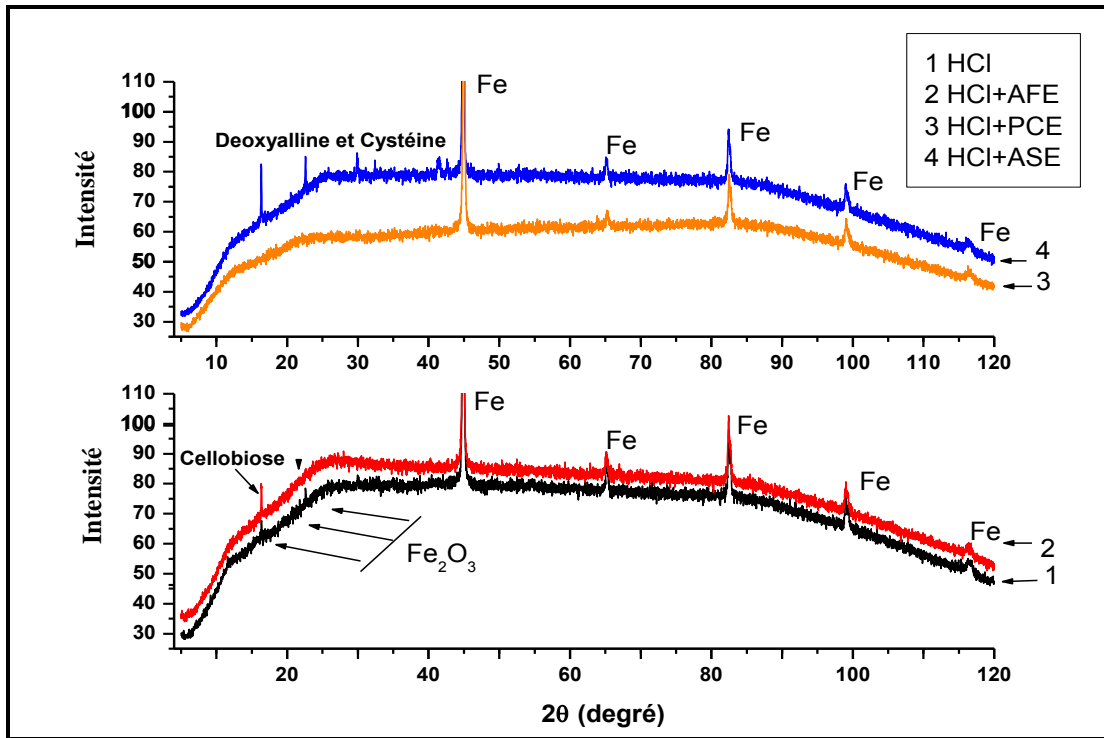


Fig. III.23 DRX de l'acier A60 après 2h d'immersion dans 1M HCl sans et avec inhibiteur.

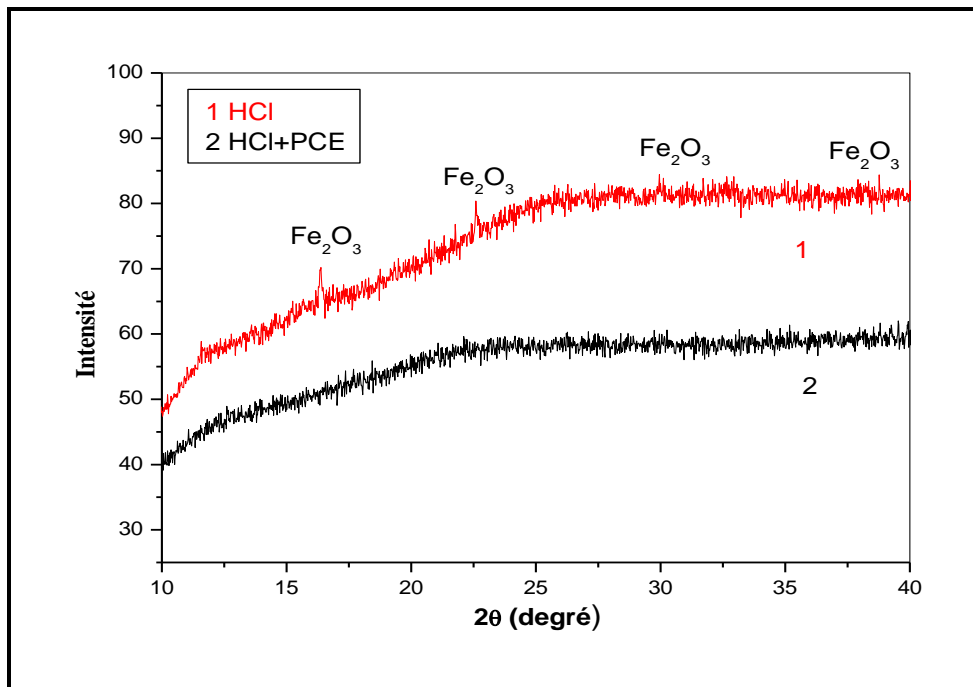


Fig. III.24 Agrandissement de la zone ($2\theta = 3^\circ$ à 40°) du diffractogramme de l'acier A60 après 2h d'immersion dans 1M HCl sans et avec PCE.

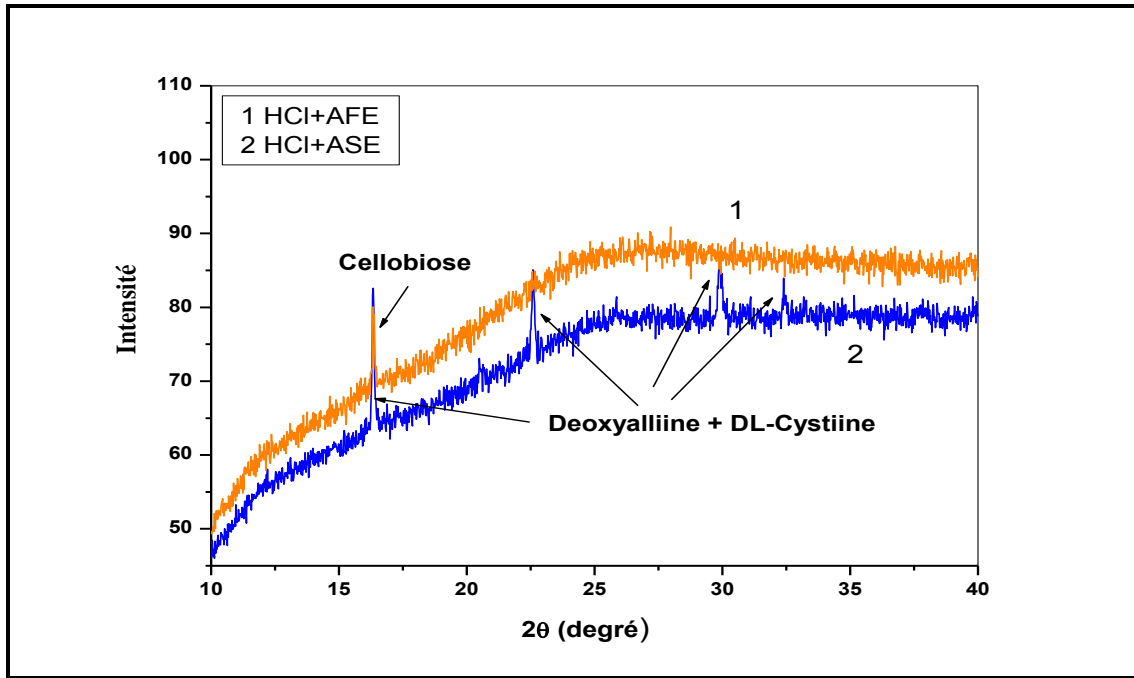


Fig. III.25 Agrandissement de la zone ($2\theta = 10^\circ$ à 40°) du diffractogramme de l'acier A60 après 2h d'immersion dans 1M HCl en présence de AFE et ASE.

Tableau III.12 Liste des composants détectés par DRX

Ref. Code	Score	Compound Name	Scale Factor	Chemical Formula
HCl				
00-006-96	39	Fer	0,069	Fe
00-032-69	0	Oxyde de Fer	0,329	Fe ₂ O ₃
HCl + PCE				
00-006-96	57	Fer	0,161	Fe
HCl + ASE				
00-006-96	41	Fer	0,681	Fe
00-052-23	8	Deoxyalline	0,019	C ₆ H ₁₁ NO ₂ S
00-052-22	4	DL-Cystéine	0,115	C ₃ H ₇ NO ₂ S
HCl + ASE				
00-006-0696	29	Fer	0.100	Fe
00-054-2047	13	Cellobiose	0,742	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁

Les composants, Deoxyalline et Cystéine, Figure III.26, sont deux acides aminés non protéiques présents dans l'ail, leurs structures chimiques comprennent des centres actifs (pivots d'adsorption) (hétéroatomes, O, S et des groupements fonctionnelles, -SH, -OH et -NH₂), ce qui témoigne de leur efficacité inhibitrice, d'ailleurs la molécule Cystéine a démontré de très grandes capacités inhibitrices dans plusieurs études, dont nous citons quelques unes, Khaled. M. Ismail [56] rapporte que l'adsorption de l'acide aminé Cystéine, sur la surface du métal, s'améliore en présence des chlorures qui

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

forment des ponts d'interconnexion entre les atomes de Cu et les centres actifs de la molécule inhibitrice, avec une efficacité inhibitrice de 84%.

J. A. Thangakani et al (2017) [57], ont démontré un effet synergique pertinent entre la Cystéine et Zn^{+2} , sur la corrosion d'un acier au carbone dans l'eau de puits, donnant une efficacité inhibitrice de 99%, pour une combinaison de concentration de 250 ppm L-Cystéine et 50 ppm Zn^{+2} . Muzaffer Özcan et al [58], sont arrivés à une efficacité inhibitrice de 96% avec une concentration de 20 mL^{-1} de Cystéine, en étudiant l'effet de ce dernier sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide sulfurique 0.5M.

Les performances inhibitrices de la molécule L-Cystéine, vis-à-vis à la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide phosphorique 2.0M ont été évaluées par H. Zarrok et al [59], le taux d'inhibition trouvé était aux alentours de 92%, pour une concentration d'inhibiteur de 0.01M.

Abdualah Elhebshi et al [50] ont conduit une investigation électrochimique sur le pouvoir inhibiteur de la Cystéine, pour un acier au carbone, dans un milieu acide contenant des chlorures, les résultats ont montré une bonne performance inhibitrice de la molécule et un effet synergique avec l'ion de cuivre (Cu^{+2}). A. Sahaya Raja et al [60], ont réalisé une synthèse regroupant plus de trente travaux sur cette molécule.

Concernant la cellobiose, à ce jour, il n'a pas été prouvé d'après la littérature que ce composé soit utilisé comme inhibiteur de la corrosion métallique. En revanche, il est rapporté par plusieurs études [61-65], que certains composés cellulosiques ont montré de très bonnes performances dans ce domaine.

Ceci, nous laisse supposer que cet élément a peut-être contribué avec les autres constituant de l'extrait AFE, dans le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier et de proposer en perspective, une étude d'évaluation du pouvoir inhibiteur de ce composé séparément.

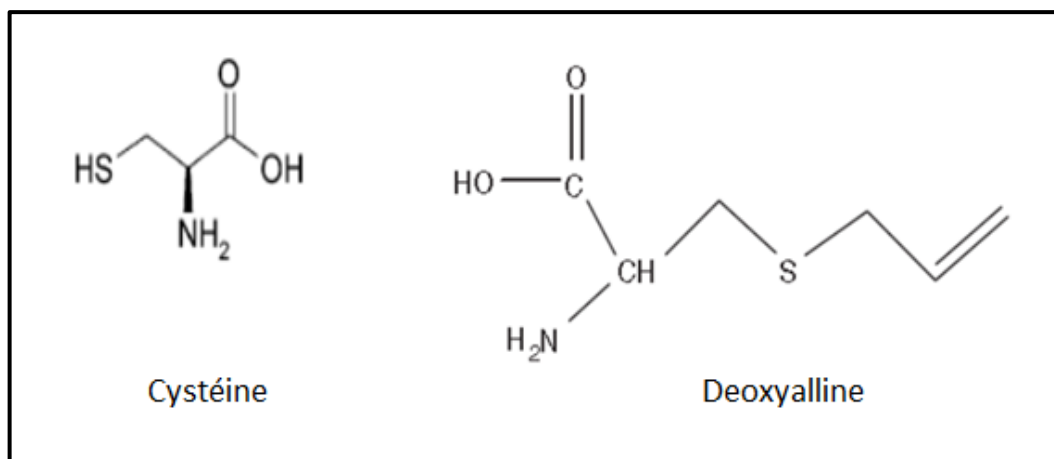


Fig. III.26 Structure chimique : Cystéine et Deoxyalline.

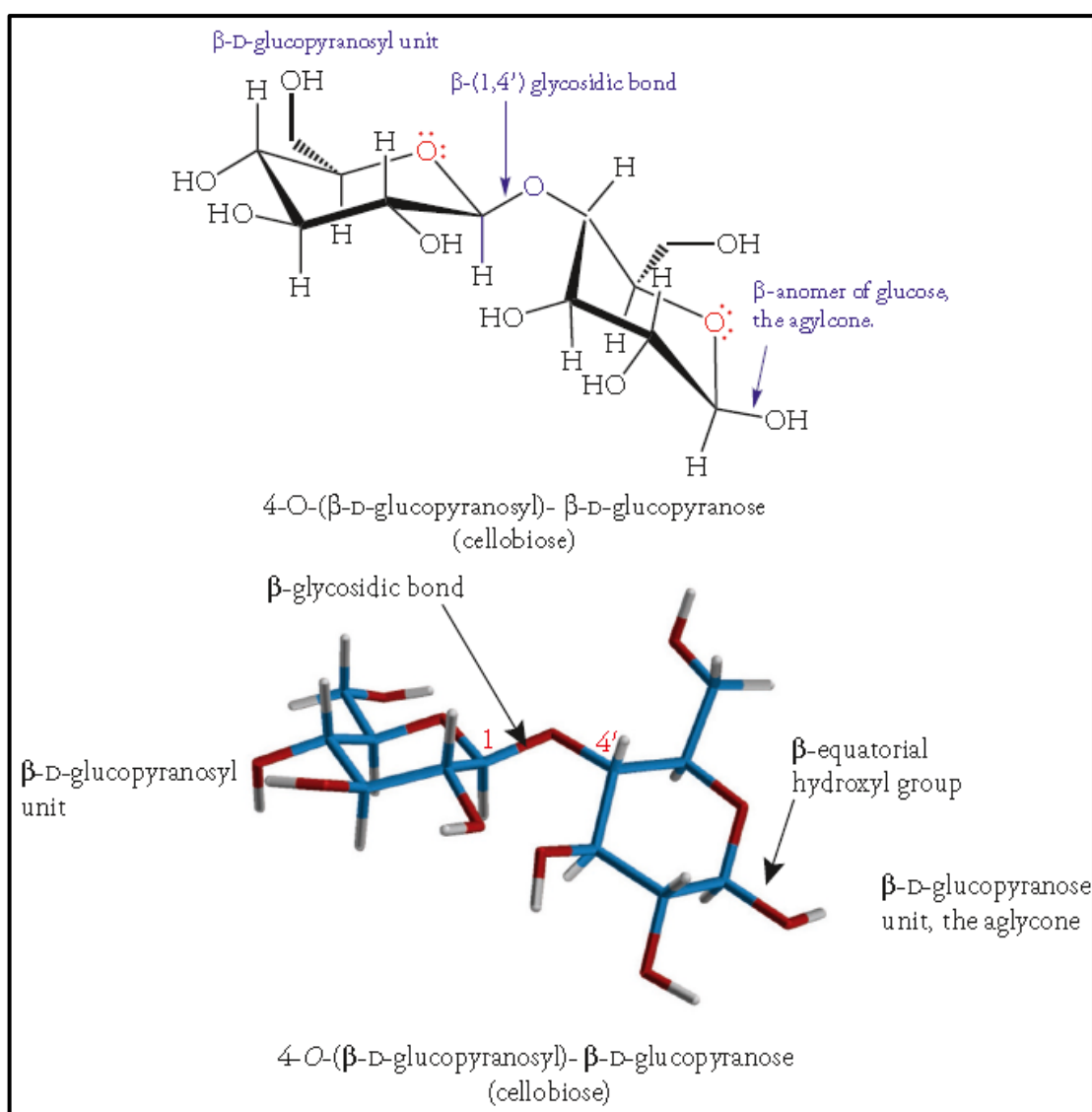


Fig. III.27 Structure de Cellobiose [52]

Références bibliographiques

- [1] M. Ajmal, A. Mideen, M. Quraishi, 2-Hydrazino-6-methylbenzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions. *Corros. Sci.*, 36 (1994) 79-84.
- [2] M. A. Hegazy, A. M. Badawi, S. S. Abd El Rehim and W. M. Kamel, Corrosion inhibition of carbon steel using novel N-(2-(2-mercaptoacetoxy)ethyl)-N,N-dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling, *Corros. Sci.*, 69 (2013) 110-122.
- [3] S. S. Shivakumar, K. N.Mohana, Corrosion Behavior and Adsorption Thermodynamics of Some Schiff Bases on Mild Steel Corrosion in Industrial Water Medium, *Corros. Sci.*, 13 (2013).
- [4] W. Huang, L. Hu, C. Liu, J. Pan, Y.Tian, K. Cao, Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Lepidine in HCl Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 11273-11285, doi: 10.20964/2018.11.90.
- [5] M. Abdallah, M. Hatem, B.A.Altass, A.L. Jahdaly, M.M. Salem, Some natural aqueous extracts of plants as green inhibitor for carbon steel corrosion in 0.5 M sulfuric acid, *Green Chem. Lett.Rev.*, 11 (2018) 189-96.
- [6] G. M. Al-Senani, The Use of Green Leafy Vegetables Extracts as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium, *World Appl. Sci., J.* 33 (2015) 1659-1666.
- [7] H. Cang, Z. Fei, H. Xiao, J. Huang, Q. Xu, Inhibition Effect of Reed Leaves Extract on Steel in Hydrochloric Acid and Sulphuric Acid Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8869-8882.
- [8] E. Rodriguez-Clemente1, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. G. Valladares-Cisneros, Allium Sativum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid, *Int. J. C. Sci.*, 9 (2014) 5924-5936.
- [9] C. A. Loto, R. T. Loto, O. J. Oshogbunu, Corrosion inhibition effect of Allium Sativum extracts on mild steel in HCl and H₂SO₄, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, , 8 (2016) 216-230, ISSN: 0975-7384.
- [10] S. Santana, M. M. Pêgas, T. L. Fernández, M. Magalhães, E. D'Elia, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science*, 65 (2012) 360-366.
- [11] L. S. Barreto, M.S. Tokumoto, I. C.Guedes, H. G. de Melo, et al., Evaluation of the anticorrosion performance of peel garlic extract as corrosion inhibitor for ASTM 1020

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

carbon steel in acidic solution, *Revista Matéria (Rio J.)*, 22 (2017), no.3 Rio de Janeiro ISSN: 1517-7076.

[12] F. S. de Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, *Corros.Sci.*, 51 (2009)642-49.

[13] B. P. Raja, M. G. Sethuraman, Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel, *Mater. Lett.*, 62(2008) 2977-979.

[14] J. Ross Macdonald, Impedance spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, 20 (1992) 289-305.

[15] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extracts of *Murraya koenigi* leaves, *Mater. Chem. Phys.*, 122 (2010) 114-122.

[16] C O. Akalezi, E.E. Oguzie, Evaluation of anticorrosion properties of *Chrysophyllum albidum* leaves extract for mild steel protection in acidic media, *International Journal of Industrial Chemistry*, 7 (2016) 81-92.

[17] C. O. Akalezi, E. E. Oguzie, *Int J Ind Chem.* 7(2016), <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0057-5>

[18] K. Akbarzade, I. Danaee, Nyquist Plots Prediction Using Neural Networks in Corrosion Inhibition of Steel by Schiff Base, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 37 (2018) 135-143.

[19] S. F. Abd El-Aziz, A. M. El-Azaly, Expired concor drug as potential nontoxic corrosion inhibitor for 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, *Zaštita materijala*, 59 (2018) 226-236.

[20] P. M. Krishnegowda, V.T. Venkatesha, M. P. K., Krishnegowda, S. B. Shivayogi raju, *Acalypha torta* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 722-728.

[21] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corrosion Science* 85 (2014) 352-363.

[22] El Kacimi, R. Touir, M. Galai, R. A. Belakhmima, et al., Effect of silicon and phosphorus contents in steel on its corrosion inhibition in 5 M HCl solution in the presence of Cetyltrimethylammonium/KI, *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016) 371-381.

[23] E. E. El-Katori, S. Al-Mhyawi, Assessment of the *Bassia muricata* extract as a green corrosion inhibitor for aluminum in acidic solution, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12 (2019) 31-48.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

- [24] 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 *Geisso spermum* leave (Apocynacées), Thèse de doctorat, Soutenu le 18 Janvier 2013 à Cayenne.
- [25] R. Singh, A green Approach: A corrosion inhibition of mild steel by *adhatoda vasica* plant extract in 0.5M H_2SO_4 , *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (1) (2013) 119-126 ISSN: 2028-2508.
- [26] H. Cang, Z. Fei, J. Shao, W. Shi and Q. Xu, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aloes Extract in HCl Solution Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 720-734.
- [27] A.S. FOUDA, R. M. ABOU SHAHBA, A. E. EL-SHENAWY and TAGHREED J. A. SEYAM, Adsorption and Corrosion Inhibition of *Cassia Angustifolia* (Senna) Fruit Extract on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Chemical Science Transactions*, 7 (2018) 163-180, ISSN: 2278-3458.
- [28] H.J. Habeeb, Case study on thermal impact of novel corrosion inhibitor on mild steel, *Case Studies in Thermal Engineering* 12 (2018) 64-68.
- [29] K. C. R. Ferreira, R. F. B. Cordeiro, J. C. Nunes, H. Orofino, M. Magalhães, et al., Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Aqueous Brown Onion Peel Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 406-418.
- [30] F. El Hajjaji, R. Salim, M. Messali, B. Hammouti, et al., Electrochemical Studies on New Pyridazinium Derivatives as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Acidic Medium, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 (2019).<https://doi.org/10.1007/s40735-018-0195-3>.
- [31] B. J. Usman, Z. M. Gasem, S. A. Umoren, M. M. Solomon, Eco-friendly 2-Thiobarbituric acid as a corrosion inhibitor for API 5L X60 steel in simulated sweet oilfield environment: Electrochemical and surface analysis studies, *Scientific Reports* volume 9 (2019).
- [32] A. S. Fouda, M. Eissa, G. Y. Elewady, W.T. El behairy, Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution Using *Pulicaria Undulata* Plant Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 9212-9230, doi: 10.20964/2017.10.83.
- [33] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corrosion Science*, 52 (2010)933-942.
- [34] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, S. A. Umoren, Adsorption characteristics and corrosion inhibitive properties of clotrimazole for aluminum corrosion in hydrochloric acid, *International Journal of Electrochemical Science*, 4 (2009) 863-877.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

- [35] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M. Alfakeer, H. Ahmed, Corrosion Inhibition Performance of a Novel Cationic Surfactant for protection of Carbon Steel Pipeline in Acidic Media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 6824-6842.
- [36] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science* 45 (2003) 33-58.
- [37] O. Fergachi, F. Benhiba, M. Rbaa, R. Tourir et al., Experimental and Theoretical Study of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl Medium by 2-(4(chloro phenyl-1H- benzo[d]imidazol-1-yl)phenyl) methanone, *Materials Research*, 2018; <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-1038>.
- [38] J. C. da Rocha, J. A. C. Ponciano Gomes, E. D'Elia, A. P. Gil Cruz, et al., Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 11941-11956.
- [39] N.Mohd, A. S. Ishak, Thermodynamic Study of Corrosion Inhibition of Mild Steel in Corrosive Medium by Piper nigrum Extract, *Indian Journal of Science and Technology*, 8(2015), DOI: 10.17485/ijst/2015/v8i17/63478.
- [40] R. Karthik, P. Muthukrishnan, S-M. Chen, B. Jeyaprabha, P. Prakash, Anti-Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid solution by using Tiliacora acuminate leaves Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 3707-3725.
- [41] W. A. Isa, Z. W. Ahmed, Corrosion Inhibition of Aluminum in Acidic Medium using Amino Acid (Methionine), *Chemistry (Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci.)*, 28 (2015).
- [42] B. Idir, F. Kellou-Kerkouche, Experimental and Theoretical Studies on Corrosion Inhibition Performance of Phenanthroline of Cast Iron in Acid Solution, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 9 (2018) 260-275.
- [43] X.Xu, A. Singh, Z. Sun, K. R. Ansari, Y. Lin, Theoretical, thermodynamic and electrochemical analysis of biotin drug as an impending corrosion inhibitor for mild steel in 15% hydrochloric acid, *R. Soc. Open. Sci.*, 4 (2017) 170933.
- [44] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies. *Corros. Sci.*, 114 (2017) 133-145.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

- [45] M. Muralisankar, R.Sreedharan, S.Sujith, N.S.P. Bhuvanesh, et al., N(1)-pentylisatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. *J. Alloys. Compd.*, 695 (2017) 171-182.
- [46] A. Ghazoui, N. Benchat, F. El-Hajjaji, M. Taleb M, et al.,. The study of the effect of ethyl (6-methyl- 3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl. *J. Alloys Compd.*, 693 (2017)510 - 517.(doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.191)
- [47] M. Erna , H. Herdini, D. Futra, Corrosion Inhibition Mechanism of Mild Steel by Amylose-Acetate/Carboxymethyl Chitosan Composites in Acidic Media, *International Journal of Chemical Engineering*, 2019, Article ID 8514132, 12 pages.
- [48] G. M. Al-Senani, M. Alshabanat, Study the Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1 M HCl Using Extracts of Date Palm Waste, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3777-3788.
- [49] I.Y. Suleiman, S.A. Yaro, M. Abdulwahab, Inhibitive Behaviour of *Acacia senegalensis* on Corrosion Resistance of Mild Steel-Acidic Environment, *Asian J. Chem.* 28 (2016) 242-248.
- [50] A. Elhebshi, M. S. El-Deab, A. El Nemr, I. Ashour, Corrosion Inhibition Efficiency of Cysteine-Metal ions Blends on Low Carbon Steel in Chloride-Containing Acidic Media, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 3897-3915.
- [51] N. Martins, S. Petropoulos, I. C.F.R. Ferreira, Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions: A review, *Food Chemistry*, 211 (2016) 41-50.
- [52] R. J. Ouellette, J. D. Rawn, 28 – Carbohydrates, *Organic Chemistry (Second Edition)*, (2018) 889-928.
- [53] N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids* 13 (1998) 261-268
- [54] L. Peña, M. Ikenberry, B. Ware, K. L. Hohn, D. Boyle, et al., Cellobiose Hydrolysis Using Acid-functionalized Nanoparticles, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 16 (2011) 1214-1222.
- [55] Y-B. Huang and Y. Fu, Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts, *Green. Chem.*, 15 (2013) 1095.
- [56] M. K. Ismail, Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solution. *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 78116-7819.

CHAPITRE III Résultats et Interprétations

- [57] J. A. Thangakani, S. Rajendran, J. Sathibama, R. J. Rathishd et S. Santhana Prabhada, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Well Water by L-Cysteine-Zn²⁺ System, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35 (2017) 13-25.
- [58] M. Özcan, F. Karadağ et İ. Dehri, Interfacial Behavior of Cysteine between Mild Steel and Sulfuric Acid as Corrosion Inhibitor, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24 (2008) 1387-1392.
- [59] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Hammouti, et al., Study of a cysteine derivative as a corrosion inhibitor for carbon steel in phosphoric acid solution, *Res. Chem. Intermed.*, 40 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11164-012-1004-0>.
- [60] A.S. Raja, R. Venkatesan, R. Sonisheeba, J.T. Paul raj, Corrosion Inhibition by Cysteine - An Over View, *International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)*, 1 (2014) 101-109.
- [61] M. Mobin, M. Rizvi, Adsorption and corrosion inhibition behavior of hydroxyethyl cellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl., *Carbohydrate Polymers*, 156 (2017) 202 – 214.
- [62] M.M. Solomon, S.A. Umoren, I.I. Udosoro, A.P. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 52 (2010) 1317-1325.
- [63] E. Bayol, A. A. Gürten, M. Dursun, K. Kayakırılmaz, Adsorption Behavior and Inhibition Corrosion Effect of Sodium Carboxymethyl Cellulose on Mild Steel in Acidic Medium, *Acta. Phys-Chim. Sin.*, 24 (2008) 2236-2242.
- [64] I. O. Arukalam, I. O. Madu, N. T. Ijomah, C. M. Ewulonu, et G. N. Onyeagoro, Acid Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Ethyl Hydroxyethyl Cellulose on Mild Steel Corrosion, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Materials* Volume 2014, Article ID 101709, 11 pages.
- [65] S. C. Nwanonyeni, H. C. Obasi, I. O. Eze, Hydroxypropyl Cellulose as an Efficient Corrosion Inhibitor for Aluminum in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Approach, *Chemistry Africa* (2019). <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00062-1>.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse porte sur l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, dans un milieu d'acide chlorhydrique de concentration 1M, par des extraits de trois plantes : *Allium Sativum* (Ail), *Petroselinum Crispum* (Persil fraisé) et *Atractylis Flava* Desf.

Le choix de ces végétaux s'est basé sur trois critères essentiels à savoir, la richesse en composants antioxydants, l'abondance dans la nature et le faible coût économique.

Les valeurs maximales de l'efficacité inhibitrice des trois plantes étudiées ont été obtenues pour les concentrations de 5 gL⁻¹ de PCE, 800 mgL⁻¹ d'ASE et 1 gL⁻¹ d'AFE.

D'après les essais de polarisation il en ressort que les trois inhibiteurs sont de nature mixte et le mécanisme de corrosion n'a pas été modifié après leur ajout à la solution.

D'autres méthodes d'analyse ont été utilisées pour approfondir davantage l'étude, en utilisant les concentrations considérées.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), nous a permis, de confirmer la qualité inhibitrice des trois extraits avec des efficacités dépassant les 92%, et ce pour les PCE et ASE et aux environs de 90%, pour AFE, et aussi d'identifier le mécanisme de corrosion, qui se fait par transfert de charges et ainsi que le mode d'inhibition par adsorption des molécules inhibitrices sur les sites actifs de l'acier.

Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des trois extraits obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche sur la surface métallique, réduisant le contact avec l'électrolyte et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.

Les tests sur l'influence de la température, dans l'intervalle 25-60 °C, sur le pouvoir inhibiteur des trois extraits (PCE, ASE et AFE) ont montré que l'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice des composés considérés. Ce qui suggère que leurs adsorption à la surface de l'échantillon est de nature électrostatique. Ceci a été confirmé par la détermination des paramètres d'activation thermodynamiques.

CONCLUSION GENERALE

La microscopie électronique à balayage a montré la présence d'une couche protectrice uniforme recouvrant la totalité de la surface de l'acier.

L'analyse de la surface par diffractomètre de rayons X (DRX), a révélé que la surface de l'échantillon pour la solution témoin, était recouverte d'un oxyde de fer (Fe_2O_3), cependant pour les solutions inhibées, aucune présence d'oxydes n'a été observée, ce qui indique que la surface de l'acier est parfaitement isolée de la solution par le film protecteur adsorbé.

Pour le cas de l'extrait ASE, l'analyse a permis d'identifier la présence de deux molécules, Aliine et Cystine, reconnues comme étant des antioxydants de l'ail, de même que pour l'extrait AFE, la molécule Cellobiose a été identifiée.

Cependant, pour le cas de l'extrait PCE, les composants de la couche protectrice n'ont pas pu être identifiés.

Finalement, ce travail nous a permis de montrer que la plante de persil possède des capacités élevées en matière de lutte contre la corrosion des métaux, et que les feuilles de la plante d'ail, généralement jetées, possèdent les mêmes capacités inhibitrices que celles du bulbe, ce qui est très important du point de vue économique.

Pour la plante *Atractylis Flava* Desf, notre étude est la première du genre à évaluer les propriétés inhibitrices de cette plante, et a donné des résultats prometteurs.

Travaux futurs

Pour une éventuelle continuité de ce travail, nous proposons l'étude des axes suivants :

- Il serait très intéressant d'étudier la synergie entre les molécules des trois extraits et celle après ajout d'halogènes et ce, dans les mêmes conditions opératoires.
- Elargir le travail pour différents types de matériaux dans différents milieux corrosifs, en tenant compte des conditions hydrodynamiques.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier A60 en milieu acide 1M HCl par les extraits de feuilles de trois plantes : *Allium Sativum* (Ail), *Petroselinum Crispum* (Persil) et *Atractylis Flava Desf.* Dans la première partie du travail, l'effet de la concentration des trois extraits sur la corrosion du métal en milieu 1M HCl a été étudié par gravimétrie et polarisation potentiodynamique. Les tests ont montré que les trois extraits possèdent des performances inhibitrices pertinentes et ont permis de déterminer le type mixte des trois inhibiteurs, ainsi que leurs meilleures concentrations. Ces concentrations ont été utilisées dans les investigations par d'autres techniques. Les analyses de surface effectuées par microscopie électronique à balayage et diffractométrie de rayons X (DRX) montrent la présence d'une couche protectrice sur la surface de l'acier en présence des trois extraits. L'adsorption de ces couches obéit à l'isotherme de Langmuir et elle est du type physisorption.

Finalement les résultats ont montré que les trois extraits sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier.

Abstract

This work deals with the corrosion inhibition of A60 steel in 1M HCl acid medium by leaf extracts from three plants: *Allium Sativum* (Garlic), *Petroselinum Crispum* (Persil) and *Atractylis Flava Desf.* In the first part, the concentration effect of the three extracts on the metal corrosion in 1M HCl medium was studied by gravimetry and potentiodynamic polarization. The tests showed that the three extracts had relevant inhibitory performances and made it possible to determine the mixed type of the three inhibitors, as well as their better concentrations. These concentrations were used in the investigations by other techniques. Surface analyzes carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry (XRD) show the presence of a protective layer on the steel surface in the presence of the three extracts. The adsorption of these layers obeys to the Langmuir isotherm and is of the physisorption type.

Finally the results showed that the three extracts are effective inhibitors of steel corrosion.

ملخص

يتناول هذا العمل تثبيط تآكل نوع من الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك باستعمال مستخلصات ثلاث نباتات هي الثوم، البقدونس ونوع من الشوك (الشوكة الصفراء)

بداية قمنا بدراسة تأثير تركيز كل مستخلص على تآكل المعدن في الوسط الحامضي باستعمال تقنيتي الكتلة الضائعة والاستقطاب عند جهد ديناميكي. أوضحت الاختبارات أن المستخلصات الثلاثة تتمتع بقدرات تثبيطية عالية مع تحديد النوع المختلط للمثبطات الثلاث والتركيز الأمثل منها. لتعميق دراستنا أكثر، واصلنا بحثنا باستخدام تقنيات أخرى. أظهرت التحليلات السطحية التي أجريت عن طريق المسح المجهر الإلكتروني وقياس الانتشار بالأشعة السينية وجود طبقة واقية على سطح الصلب في وجود كل من المثبطات الثلاث. امتزاز الطبقة الواقية على سطح المعدن كان من النوع الكهروستاتي و يخضع لارتباط لانجموير.

الفولاذ في الوسط الحامضي. أخيراً أظهرت النتائج أن المستخلصات الثلاث مثبطات فعالة لتآكل