

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

*Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj*

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

*Département Génie de L'environnement*

**Mémoire**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER*

**FILIÈRE : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement**

**Par : Mr Mihoub Foued**

***Intitulé***

**Caractérisation et étude de l'effet inhibiteur de corrosion  
des extraits de (*Rosmarinus officinalis*)**

***Soutenu le 22 / 06 / 2024***

**Devant le jury composé de :**

***Mme H.Faid***

***M.C.A***

***Président***

***Univ-BBA***

***Mme H.Zouaoui***

***M.A.B***

***Examineur***

***Univ-BBA***

***Mme N.Maghraoui***

***M.A.A***

***Encadrant***

***Univ-BBA***

***Année Universitaire 2023/2024***

## Dédicace

Je dédie ce travail de fin d'études à :

Ma femme, mes enfants

Ma famille

Mes professeurs

Mes amis et mes collègues

Tous qui me connaissent de près ou de loin

Tous ceux qui aiment la science

Foued

# Remerciements

*En premier lieu, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je remercie en premier lieu madame **MAGHRAOUI. N** pour avoir accepté d'être ma promotrice, pour sa disponibilité, ses nombreux conseils et Encouragements, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je remercie Mme : **Faïd. H**, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Qu'il nous permette de lui exprimer notre respectueuse gratitude*

*Je suis très reconnaissant Mme : **ZOUAOUI. H** d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner ce travail.*

*Je remercie aussi Mr : **BAHLOUL. A et RAOUACHE. E** Pour avoir accepté de donner leur temps pour évaluer ce travail mais aussi pour leur soutien et leurs conseils*

*Je remercie tous le personnels du département GP*

*Je remercie tous le personnels du département SNV*

*Je ne saurais oublier dans mes remerciements ma famille « MITHOUB » qui m'a soutenu dans mes choix et qui a toujours été présente à chaque fois que cela était nécessaire ; je citerai mes parents, mes sœurs et frères et notamment ma femme, mes enfants pour sa sympathie chaleureuse, son appui inestimable et le sourire dans les moments difficiles.*

*Je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin ...*

# Table des matières

	Page
<b>Dédicace</b>	
<b>Remerciement</b>	
<b>Résumé</b>	
<b>Sommaire</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des symboles</b>	
<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
<b>Etude bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : Description De La Plante Etudiée Et Procédés D'extraction</b>	
I.1. Présentation de l'espèce étudiée .....	<b>03</b>
I.1.1. Romarin ou romarin officinal ( <i>Rosmarinus officinalis</i> ) .....	<b>03</b>
I.1.2. Description botanique .....	<b>03</b>
I.1.2.1 Classification systématique de <i>R.officinalis</i> .....	<b>04</b>
I.1.3. Répartition géographique .....	<b>04</b>
I.2. Extraction solide-liquide .....	<b>04</b>
I.2.1. Définition .....	<b>04</b>
I.2.2. mécanisme de L'extraction solide-liquide .....	<b>06</b>
I.2.3. Facteurs influençant les performances de l'extraction .....	<b>07</b>
<b>Chapitre II : Protection Contre La Corrosion Par Les Inhibiteurs</b>	
II.1. La corrosion .....	<b>09</b>

II.1. La corrosion .....	<b>09</b>
II.1.1. Introduction .....	<b>09</b>
II.1.2. Définition de la corrosion .....	<b>09</b>
II.1.3. Les différents types de la corrosion .....	<b>09</b>
II.1.3.1. Corrosion chimique .....	<b>09</b>
II.1.3.2. Corrosion électrochimique .....	<b>10</b>
II.1.3.3. Corrosion bactérienne .....	<b>11</b>
II.1.3.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique .....	<b>11</b>
II.1.4. Morphologie de la corrosion .....	<b>11</b>
II.1.4.1. La corrosion uniforme (généralisée) .....	<b>11</b>
II.1.4.2. Corrosion localisée .....	<b>12</b>
a) Corrosion galvanique .....	<b>13</b>
b) Corrosion par piqûres .....	<b>13</b>
c) Corrosion-érosion .....	<b>14</b>
d) Corrosion crevasses .....	<b>15</b>
e) Corrosion intergranulaire .....	<b>15</b>
f) Corrosion sélective .....	<b>16</b>
g) La corrosion sous contrainte .....	<b>16</b>
II.2. Les inhibiteurs de corrosion .....	<b>17</b>
II.2.1. Définition .....	<b>17</b>
II.2.2. Fonctions et Propriétés essentielles.....	<b>17</b>
II.2.3. Classification d'inhibiteurs .....	<b>17</b>
II.2.4. Inhibiteurs verts de corrosion .....	<b>21</b>
II.3. Méthodes d'études de la corrosion .....	<b>22</b>

---

II.3.1. La gravimétrie .....	22
II.3.2.Méthodes électrochimiques .....	23
II.3.2.1. Méthodes stationnaires.....	23
II.3.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (P.C.O).....	23
II.3.2.1.2. Courbes de polarisation (droite de Tafel) .....	24
II.3.2.2. Méthodes transitoires : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).	24
<b>Partie Expérimentale</b>	
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1. Préparation du matériel végétal .....	27
III.1.1. Récolte et identification des plantes <i>Rosmarinus officinalis</i> .....	27
III.2. Appareils et Produits utilisés.....	28
III.3. Méthodes d'extraction.....	29
III.3.1.Rendement de l'extraction .....	29
III.4. Caractérisations des extraits obtenus .....	31
III.4.1. Spectrométrie d'absorption UV-VIS .....	31
III.4.2.Analyse spectrale par Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	31
III.5. Matériau étudié .....	32
III.5.1 Elaboration de l'électrode de travail .....	32
III.5.1. Préparation de la surface d'électrode .....	33
III.5.2. Solutions corrosives contient l'inhibitrice .....	33
III.5.3. Milieux d'étude .....	34
III.5.4. Dispositifs expérimentaux .....	34
a-Appareillages .....	34
b- Cellule électrochimique .....	35

---

III.5.5. Conditions Expérimentales .....	36
III.6. Analyse de surface .....	36
III.6.1. Microscope optique .....	36
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1. Rendements d'extractions .....	37
IV.2. Analyses spectroscopiques .....	38
IV.2.1. Analyse par UV-VIS .....	38
IV.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	41
IV.3. Méthodes électrochimiques .....	43
IV.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (P.C.O) .....	43
IV.3.2. Courbes de polarisation .....	44
IV.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique .....	46
IV.3.4. Simulation du circuit électrique équivalent .....	50
IV.4. Etude de la morphologie de la surface .....	52
Conclusion et perspectives.....	53

# Liste des abréviations

Abréviation	Signification
<b>Ex AcET</b>	Extrait dans l'acétate d'éthyle
<b>Ex Chl</b>	Extrait dans le chloroforme
<b>Ex Hex</b>	Extrait dans l'hexane
<b>Ex MeOH</b>	Extrait dans le méthanol
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide Sulfurique
<b>ECS</b>	Electrode au Calomel Saturé
<b>NACE</b>	National Association of Corrosion Engineers
<b>PCO</b>	Potentiel a Circuit Ouvert
<b>pH</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>Inh</b>	Inhibiteur
<b><i>R. officinalis</i></b>	<i>Rosmarinus officinalis</i>
<b>ISO</b>	Organisation internationale de normalisation
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>VIS</b>	Visible
<b>C<sub>dl</sub></b>	Capacité de double couche
<b>R<sub>ct</sub></b>	Résistance de transfert de charge
<b>Tafel</b>	Droite de tafel (Courbes de polarisation)
<b>R</b>	Rendement
<b>MHR</b>	Masse en gramme de l'extrait sec résultant
<b>M<sub>v</sub></b>	Masse en gramme du matériel végétal à traiter
<b>EI(%)</b>	L'efficacité inhibitrice
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b>DMSO</b>	Dimethyl sulfoxyde
<b>XC48</b>	Acier au carbone

# Liste des tableaux

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Tableau I.1	Classification taxonomique de <i>Rosmarinus officinalis</i>	<b>04</b>
<b>Chapitre III</b>		
Tableau III.1	Données géographiques des sites de récolte	<b>27</b>
Tableau III.2	Appareils et instruments	<b>28</b>
Tableau III.3	Les produits chimiques utilisés	<b>29</b>
Tableau III.4	Composition chimique de l'acier carbone XC48	<b>33</b>
Tableau III.5	Caractéristiques mécaniques moyenne (état normalisé) de l'acier XC48	<b>33</b>
Tableau III.6	Les propriétés physico-chimiques de l'acide sulfurique	<b>33</b>
Tableau III.7	La gamme des concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur	<b>34</b>
<b>Chapitre IV</b>		
Tableau IV.1	Groupement fonctionnelles de différents extraits de <i>R.officinalis</i> de spectre FT-IR.	<b>42</b>
Tableau IV.2	Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 dans une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M sans et avec différentes concentrations en inhibiteur	<b>45</b>
Tableau IV.3	Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 à obtenus à différentes concentrations d'inhibiteurs en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M	<b>49</b>

# Liste des figures

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Figure I.1	<i>Rosmarinus officinalis</i>	<b>03</b>
Figure I.2	Schéma des différents modes d'extraction en fonction de la température et du contact avec le solvant	<b>06</b>
Figure I.3	Mécanisme de transfert du soluté au cours de l'extraction solide-liquide	<b>06</b>
<b>Chapitre II</b>		
Figure II.1	Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal	<b>12</b>
Figure II.2	Les différentes formes de la corrosion localisée	<b>12</b>
Figure II.3	La réaction globale de réaction est la même pour les deux cas (a) corrosion uniforme, (b) corrosion galvanique	<b>13</b>
Figure II.4	Morphologie de piqûres : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphériques (c)	<b>14</b>
Figure II.5	Principe des tourbillons turbulents conduisant à la formation de creux de corrosion par érosion	<b>14</b>
Figure II.6	Principe de la corrosion crevasses	<b>15</b>
Figure II.7	corrosion intergranulaire	<b>15</b>
Figure II.8	Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)	<b>16</b>
Figure II.9	Phénomène de corrosion sous contrainte	<b>16</b>
Figure II.10	Classification des inhibiteurs de corrosion	<b>18</b>
Figure II.11	Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur	<b>19</b>
Figure II.12	Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur	<b>20</b>
Figure II.13	Représentation de processus cathodique et anodique d'inhibiteur mixte	<b>20</b>
Figure II.14	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	<b>23</b>
Figure II.15	Droites de Tafel relative à un système de corrosion	<b>24</b>

Figure II.16	Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte	25
Figure II.17	Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)	25
<b>Chapitre III</b>		
Figure III.1	<i>Rosmarinus officinalis</i>	27
Figure III.2	Carte géographique de site de récolte	28
Figure III.3	Préparation des extraits bruts de plantes étudiée	30
Figure III.4	Spectrophotomètre UV-Vis de type UV-1900i	31
Figure III.5	Acier XC48 et électrode de travail	32
Figure III.6	Potentiostat / Galvanostat SP300	34
Figure III.7	Cellule électrochimique à trois électrodes	35
Figure III.8	Electrode de référence ECS	35
Figure III.9	Electrode auxiliaire	35
Figure III.10	Microscope binoculaire ST-40-2L	36
<b>Chapitre IV</b>		
Figure IV.1	Rendements des extraits de <i>R.officinalis</i>	37
Figure IV.2	Domaines d'absorption de l'UV-visible et l'infra-rouge	38
Figure IV.3	Spectres d'UV-visible des extraits de <i>R.officinalis</i> (0,061g/l) dans l'eau et dans un milieu acide sulfurique 0,5M	38
Figure IV.4	Spectres d'UV-Vis des extraits de <i>R.officinalis</i> dans le milieu Aqueux	39
Figure IV.4	Spectres d'UV-Vis des extraits de <i>R.officinalis</i> dans le milieu Acide sulfurique 0,5 M	40
Figure IV.5	Spectres d'UV-Vis des extraits de <i>R.officinalis</i> dans le milieu Acide sulfurique 0,5 M	40
Figures IV.6	Spectres infrarouge des extraits de <i>R.officinalis</i>	41
Figures IV.7	Variation de potentiel libre de l'acier XC48 dans une solution acide sulfurique 0,5M avec différentes Concentrations d'extraits de <i>R.officinales</i> en fonction du temps d'immersion	43
Figures IV.8	Les courbes de Tafel de l'acier XC48 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits de <i>R.officinalis</i> .	44

Figure IV.9	Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 pour différentes concentrations des extraits en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	<b>47</b>
Figure IV.10	Circuit électrique équivalent de l'interface acier XC48 /solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence ou en présence d'inhibiteur des extraits.	<b>50</b>
Figure.IV.11	Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier XC48 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M sans et avec de concentration (0,050 g/l) des extraits de <i>R.officinalis</i> .	<b>51</b>
Figure IV.12	Images de l'acier XC48, prises par microscope binoculaire, après 24 heures d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 0,5 M, sans et avec de concentration (0,400 g/l) des extraits de <i>R.officinalis</i> .	<b>52</b>

# Liste des symboles

<b>Symboles</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
<b>C<sub>dc</sub></b>	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
<b>C</b>	Concentration	g/l
<b><math>\beta_a</math></b>	Coefficients de TAFEL anodique	V/decade
<b><math>\beta_c</math></b>	Coefficients de TAFEL cathodique	V/decade
<b>I<sub>corr</sub></b>	Intensité du courant de corrosion	A
<b>i<sub>corr</sub></b>	Densité du courant de corrosion	A/m <sup>2</sup>
<b><math>\Delta E</math></b>	Différence de potentiel	V
<b>EI</b>	Efficacité inhibitrice	%
<b>F</b>	Fréquence	Hz
<b>E</b>	Potentiel	V
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potentiel de corrosion	V/ECS
<b>R<sub>p</sub></b>	Résistance de polarisation	$\Omega.\text{cm}^2$
<b>R<sub>tc</sub></b>	Résistance de transfert de charge	$\Omega.\text{cm}^2$
<b>R<sub>e</sub></b>	Résistance de l'électrolyte	$\Omega$
<b>T</b>	Température	K
<b>t</b>	temps	Sec
<b>V<sub>corr</sub></b>	Vitesse de corrosion	mm/ans
<b>S</b>	Surface de l'électrode	cm <sup>2</sup>

# Introduction générale

## Introduction générale

Dans différentes industries, la corrosion des métaux entraîne des pertes financières considérables et des dangers pour la sécurité. L'acidification des puits de pétrole est un exemple de processus industriels qui impliquent le flux de solutions acides à travers des tuyaux en acier, ce qui peut causer une corrosion sévère et des dommages à l'infrastructure sidérurgique. La corrosion altère les propriétés du métal et restreint son utilisation. Ainsi, les scientifiques ont mis l'accent sur la résolution du problème de la corrosion et sur l'élaboration de stratégies visant à prolonger la durée de vie des structures, équipements et dispositifs métalliques [1].

L'inhibiteur de corrosion est un composé qui, à une dose limitée, peut avoir un effet considérable sur le ralentissement du processus de corrosion [2]. Le décapage à l'acide, la gravure chimique, l'extraction pétrolière, etc., ont été largement employés dans des domaines industriels afin de réduire la corrosion des métaux. Les inhibiteurs de corrosion ont été développés au cours des dernières décennies, et ils pourraient être principalement classés en inorganiques et organiques [3]. Cependant, la plupart des substances utilisées comme inhibiteurs de corrosion ont des inconvénients tels que leur toxicité, leur incapacité à se dégrader naturellement (non-biodégradabilité) et leur coût de production élevé [4]. Devant cette situation, des études sont réalisées afin de trouver des alternatives pour les inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement [5]. L'emploi d'extraits de plantes constitue une méthode prometteuse et captivante. Les plantes contiennent en effet une multitude de substances chimiques, comme les polyphénols, les flavonoïdes et les tanins, qui ont prouvé leur efficacité en tant qu'anticorrosifs [6].

A cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'extraction des extraits par des solvants de différentes polarité de *Rosmarinus officinalis* par macération et à l'application de ces extraits brutes comme inhibiteur, ce qui constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion des aciers dans un milieu acide.

Cette étude est composée de deux parties :

La partie bibliographique contient deux chapitres: le premier est consacré à une présentation générale de l'espèce étudiée (*Rosmarinus officinalis*) et les méthodes d'extraction.

Le deuxième chapitre constitue une approche bibliographique sur la corrosion, aperçu général sur les inhibiteurs de corrosion, et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion.

La partie expérimentale contient deux chapitres: Le troisième chapitre regroupe le protocole expérimental détaillé ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour réaliser cette étude.

- Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leurs discussions.
- Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

# Etude Bibliographique

**Chapitre I**  
**Description De La Plante**  
**Etudiée Et Procédés**  
**D'extractions**

## I.1. Présentation de l'espèce étudiée :

### I.1.1. Romarin ou romarin officinal (*Rosmarinus officinalis*) :

Le romarin officinal est un arbuste vivace, d'un à deux mètres de hauteur, ligneux et persistant. On le retrouve naturellement dans les maquis et les garrigues, sur les terrains calcaires et les rocailles. Résistant à la chaleur et au froid, il craint cependant les fortes gelées.

Servant parfois de haie, le romarin est cultivé dans tout le pourtour méditerranéen surtout pour l'extraction d'une huile essentielle, utilisée à la fois comme actif parfumant et comme ingrédient en phytothérapie.

Les rameaux dressés du romarin portent des feuilles étroites et opposées, d'une couleur vert foncé. De petites fleurs, de bleu violacé à bleu, apparaissent dès le mois de février [7].

La plupart du temps, il se contente de l'humidité du littoral, d'où l'une des différentes significations de son nom : « rosée de mer », en latin *ros marinus* [8].



Figure I.1 *Rosmarinus officinalis* [9].

### I.1.2. Description botanique :

Le **romarin** ou **romarin officinal** (*Rosmarinus officinalis*), est un arbrisseau de la famille des lamiacées (ou labiées), appelée **Iklil Aljabal** en arabe ou bien en anglais **Rosemary**.

Le Romarin, plante spontanée, est sans doute, l'une des plantes les plus populaires en algérie, puisqu'on le trouve dans tous les jardins et les parcs en bordure odorante [10].

Communément appelé "El-Halhali", le romarin a fait l'objet de récentes recherches dans les domaines pharmaceutiques et agro-alimentaires. Il possède d'excellentes propriétés antioxydants dues à certains composés (le carnosol, l'acide carnosique, l'acide ursolique, l'acide bétulinique, le rosmaridiphénol et le rosmanol) [11]

### I.1.2.1 Classification systématique de *R.officinalis* :

La systématique de *R.officinalis* est présentée dans le **tableau I.1**

**Tableau I.1** : Classification taxonomique de *Rosmarinus officinalis* [12].

Rang taxonomique	Nomenclature
Règne	Plantae
Embranchement	Spermaphytes
Division	Magnoliophyta
Classe	Dicotylédones
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	Romsarinus
Espèce	Officinalis

### I.1.3. Répartition géographique :

Spontané sur tout le pourtour méditerranéen, le romarin est aujourd'hui cultivé partout en Europe et a été introduit en Asie centrale, en Inde, aux Philippines, aux Antilles aux Etats-Unis, en Afrique du Sud et en Australie. On trouve généralement entre le niveau de la mer et 650 mètres [13], avec des variations jusqu'à 1500 mètres d'altitude [14].

## I.2. Extraction solide-liquide :

### I.2.1. Définition :

L'extraction solide-liquide consiste à extraire, séparer, dissoudre soit par immersion, soit par percolation, un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide. Il s'agit d'un transfert ou d'un échange de matière entre une phase solide, qui renferme la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction [15].

Le champ d'application de l'extraction solide-liquide étant très vaste, le grand nombre de vocables employés pour définir les opérations et les produits circulants imposent la définition de quelques termes couramment utilisés.

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un (ou plusieurs) constituant solide ou liquide, dénommé soluté(s) pour donner une solution ou extrait (solvant + soluté(s)). Le solide appauvri en soluté(s) est appelé raffinat ou résidu ; il est inerte ou insoluble. Les noms de surverse ou sous verse sont employés pour désigner les phases sortantes des appareils industriels fonctionnant en continue. La solution extraite sort par la partie supérieure, le solide inerte par la partie inférieure.

Les techniques d'extraction solide-liquide rassemblent diverses techniques qui impliquent toutes la mise en contact du solvant avec le matériau solide pour dissoudre ses composants solubles :

**La percolation :** est une méthode qui implique de laisser couler un solvant (généralement très chaud) sur un lit de solides finement séparés. C'est cette opération qui concerne la préparation du café [16].

**La décoction :** consiste à immerger le solide dans le solvant liquide mis en ébullition. C'est une opération rapide qui doit être réservée à l'extraction de substances actives non thermolabiles. Toutefois, elle est extrêmement rapide et parfois nécessaire [16].

**L'infusion :** consiste en une décoction pendant laquelle le solvant est chauffé sans être mis à ébullition, puis le mélange est refroidi. La préparation du thé représente un exemple classique de cette opération [17].

**La macération :** consiste à infuser un solvant à froid. L'opération, bien que souvent longue et souvent médiocre, est la seule option possible pour extraire un ensemble de molécules fragiles. Afin d'être efficace, une macération peut prendre environ 4 à 10 jours ; cela peut entraîner quelques désavantages en termes de fermentation ou de contamination bactérienne, en particulier si le solvant utilisé est de l'eau. La dégradation rapide des molécules actives peut être causée par ces phénomènes. Afin d'éviter ou de diminuer ces désavantages, la macération peut être réalisée dans un récipient couvert, au soleil et, dans certains cas, conservée dans un réfrigérateur [17].

**La digestion :** consiste à macérer à chaud. Cette procédure et la macération sont principalement employées dans les domaines de la pharmacie et de la parfumerie. Elle est plus rapide que la précédente et ne pose généralement aucun souci de conservation ni de contamination bactérienne.

**L'élution :** est la méthode utilisée pour éliminer un soluté qui se trouve à la surface d'un solide en contact direct avec un solvant [16], elle est souvent employée dans les techniques d'analyse.

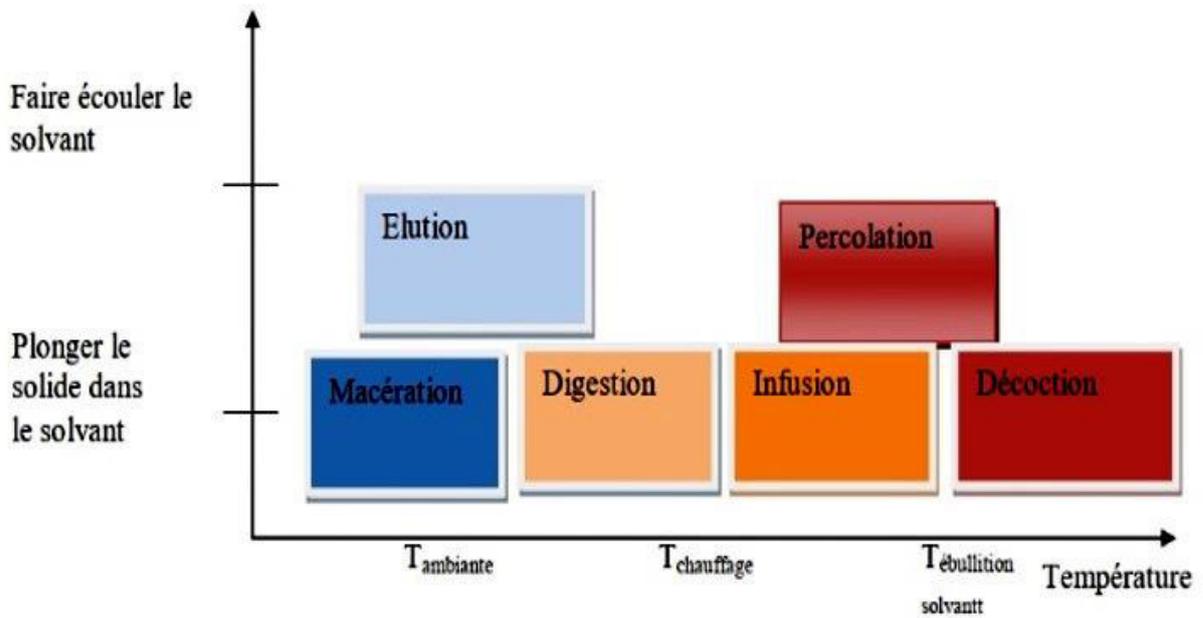


Figure I.2 : Schéma des différents modes d'extraction en fonction de la température et du contact avec le solvant [18].

**I.2.2. mécanisme de L'extraction solide-liquide :**

L'utilisation de l'extraction solide-liquide implique des mécanismes plus complexes et moins bien connus. Effectivement, le solvant doit passer par la barrière de l'interface solide-liquide, dissoudre le principe actif à l'intérieur du solide et le soluté doit sortir du solide. Selon la majorité des auteurs, il est suggéré que l'entrée du solvant se fait par un processus osmotique et que la sortie du soluté se fait par dialyse ou par diffusion. La diffusion dépend donc du gradient de concentration entre le solide et le reste du solvant [19].

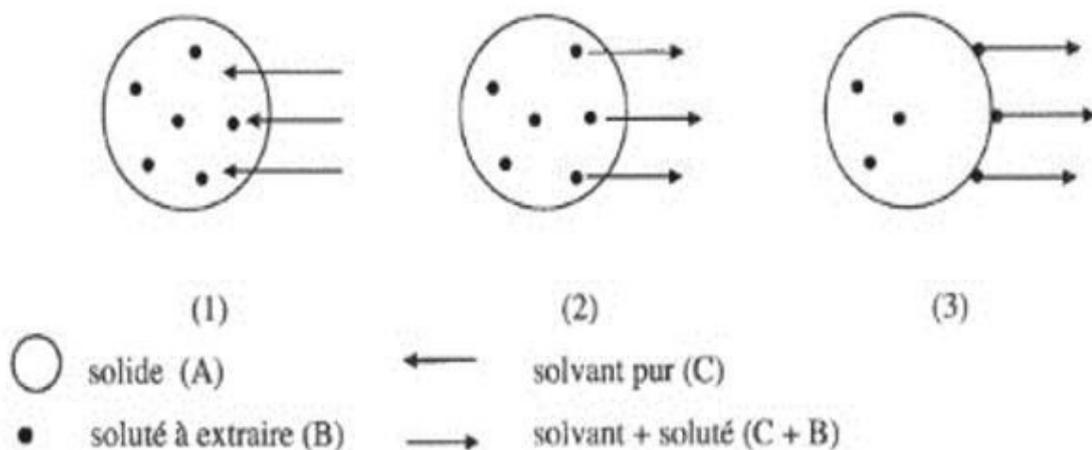


Figure I.3 : Mécanisme de transfert du soluté au cours de l'extraction solide-liquide [20].

### I.2.3. Facteurs influençant les performances de l'extraction :

#### • La nature du solvant :

Le solvant est une substance capable de créer une solution homogène avec d'autres substances. On sélectionne un solvant pour l'extraction en se basant sur :

- Ses caractéristiques physiques telles que sa densité, sa viscosité, son point d'ébullition, sa chaleur spécifique, etc. Cela influence les conditions de l'épuisement, la vitesse d'écoulement et de filtration, les conditions de distillation et de concentration, ainsi que les pertes par volatilisation.

-La nature des principes à supprimer,

- Ses propriétés économiques et son coût de production. Il est essentiel que le solvant soit sélectif, présente une grande capacité de dissolution, atteint une température d'ébullition faible, présente une faible viscosité et, si possible, soit non toxique, ininflammable et non explosif [18].

#### • La température :

En général, les températures élevées sont bénéfiques pour le rendement d'extraction, et cela pour quatre raisons principales :

- L'utilisation de la chaleur permet de faciliter l'extraction en ouvrant les parois cellulaires par dénaturation.
- Les différentes températures couramment utilisées augmentent la solubilité des matières à extraire.
- Les coefficients de diffusion augmentent,
- Enfin, cela réduit la viscosité des solvants d'extraction, ce qui rend non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide plus facile, mais également les opérations de séparation ultérieures.

La température maximale est déterminée par le point d'ébullition du solvant, en raison des risques de :

- dégradation thermique du soluté.
- risques d'extraire des composés nuisibles [16].

#### • Degré d'agitation :

Le processus d'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui favorise leur suspension et l'homogénéisation du milieu, a toujours un impact positif sur l'opération. En ce qui concerne l'extraction aqueuse, l'agitation a pour effet de diminuer la résistance au transfert des solutés au niveau de l'interface solide liquide (couche limite) et d'accroître le coefficient global de transfert. Lorsque l'agitation est maintenue pendant une longue période, cela encouragera les chocs entre les particules et entraînera l'éclatement de certaines cellules qui libéreront leur contenu cellulaire dans l'environnement [18].

**• Concentration résiduaire du soluté :**

La vitesse d'extraction est influencée par le niveau de saturation de la solution. Si le liquide soluble est un liquide dans un solide poreux, la dissolution propre du liquide est rapide et la vitesse de transfert est principalement influencée par la vitesse de diffusion du liquide dans le film à la surface du solide. Toutefois, pour les cellules végétales, avec des parois très imperméables, c'est la diffusion interne (dialyse) qui est extrêmement lente et qui régule la vitesse de transfert, car la vitesse de dissolution du soluté dans le solvant n'a qu'un impact minime. Cela signifie qu'un mouvement vigoureux des particules dans le solvant n'a guère d'impact sur un processus de dialyse.

**• Humidité :** Ce facteur revêt une importance capitale lorsqu'il s'agit de solvants hydrophobes, car la diffusivité est inversement liée à la quantité d'eau présente dans le solide.

Tous les chercheurs sont d'accord sur l'impact généralement bénéfique du broyage sur les procédés d'extraction. Les phénomènes de transfert du solvant sont intensifiés par le broyage du solide, ce qui augmente la surface spécifique (la surface d'échange entre le solvant et le solide) et réduit la distance de pénétration dans le matériel. En effet, lorsque la taille de la particule diminue, la surface de contact entre le solide et le liquide augmente, ce qui entraîne une augmentation de la surface spécifique [21].

Par ailleurs, lors des transferts de matière par diffusion, le gradient de concentration augmente directement avec la réduction de la taille de la particule et le temps de traversée nécessaire est généralement proportionnel au carré de la distance traversée. Il est donc nécessaire d'intensifier considérablement l'opération après un bon broyage [22].

**Chapitre II**  
**Protection Contre La**  
**Corrosion Par Les Inhibiteurs**

**II.1. La corrosion :****II.1.1. Introduction :**

Les phénomènes de corrosion sont extrêmement complexes, car ils se rapportent le plus souvent à des conditions pratiques beaucoup moins bien définies que celles que, l'on peut réaliser dans le laboratoire. Aussi les tentatives qui ont été faites pour édifier une théorie générale de ces phénomènes sont-elles été impuissantes à rendre compte des aspects multiples et parfois contradictoires des faits de l'expérience [23].

**II.1.2. Définition de la corrosion :**

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés [24].

On peut donner une définition plus générale de la corrosion, la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [25].

**II.1.3. Les différents types de la corrosion :**

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion :

**II.1.3.1. Corrosion chimique :**

Elle correspond à la réaction entre un matériau métallique et une phase gazeuse ou liquide [26]. La corrosion chimique se produit lors de l'oxydoréduction dans le domaine atomique, sans électrolyte dans l'environnement. Ainsi, la corrosion purement chimique ne provoque pas le passage d'un courant électrique, ce qui entraîne la cessation d'un flux électronique, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions se fait directement. La composition de l'air comprend de l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides telles que l'anhydride carbonique CO<sub>2</sub> et le sulfure SO<sub>2</sub>, ainsi que l'hydrogène sulfurique H<sub>2</sub>S, mais le plus souvent c'est le CO<sub>2</sub> [27]. L'action de tous ces corps est alors reconnue comme responsable de la formation de la rouille, mais il faut qu'un acide soit présent, même en faible quantité, pour que l'attaque puisse avoir lieu. En général, pour attaquer le métal par une réaction chimique avec l'environnement sans l'intervention du courant électrique, il est nécessaire d'utiliser des températures élevées. La réaction présente la forme suivante :



On ne peut pas donner d'exemples de corrosion purement chimique, car elle est généralement accompagnée de corrosion électrochimique. La corrosion chimique peut être assimilée à l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution aqueuse (Al dans  $\text{CCl}_4$ ), comme c'est le cas pour la corrosion sèche dans une atmosphère oxydante à haute température.

### II.1.3.2. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique consiste principalement à la formation d'ions ou d'oxydes dans un métal. Les transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique se produisent lorsque celui-ci entre en contact (circulation d'un courant électrique). La présence d'un réducteur est requise ;  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ... Si celui-ci n'est pas présent, il est impossible que le métal se corrode (réaction anodique). Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément [28]. Les réactions ayant lieu [29] :

Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions  $\text{Mn}^+$



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

- En milieu acide et désaéré :



- En milieu acide et aéré :



- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



**II.1.3.3. Corrosion bactérienne :**

La présence dans le milieu de certaines bactéries en liaison avec des substances organiques bien précises peut augmenter localement la vitesse de corrosion de l'acier en provoquant une dépolarisation accrue des sites cathodiques. Il s'agit principalement des bactéries réductrices de sulfates (sulfovibriodésulfuricans) qui se développent quand les conditions physico-chimiques le permettent :

- présence d'ions sulfates,
- présence de matière organique [30].

**II.1.3.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :**

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations....etc. [31].

**II.1.4. Morphologie de la corrosion :**

La corrosion peut être classifiée en deux classes importantes :

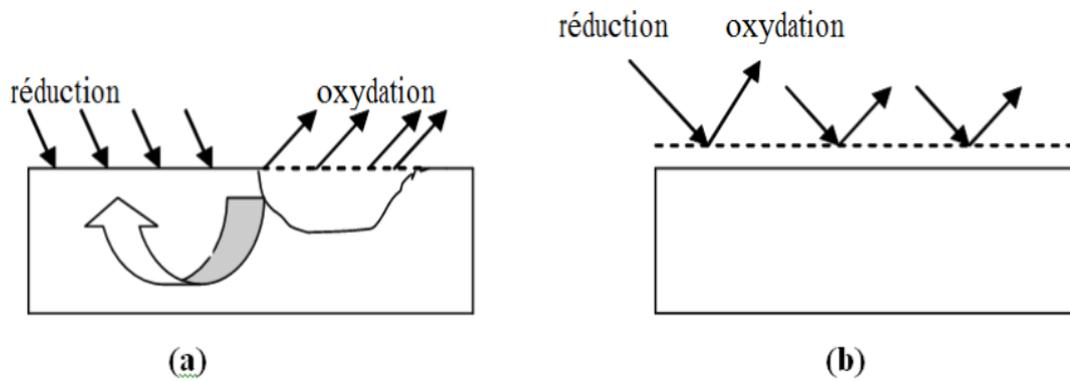
- La corrosion uniforme.
- La corrosion localisée.

**II.1.4.1. La corrosion uniforme (généralisée) :**

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusion ou de défaut structurel, soit à la non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts. Dans le cas de processus de corrosion électrochimique, en toute zone de la surface, il y a alternance aléatoire et régulière entre sites anodiques et cathodique. Pour la corrosion sèche, la phase gazeuse corrosive attaque uniformément la surface [32].

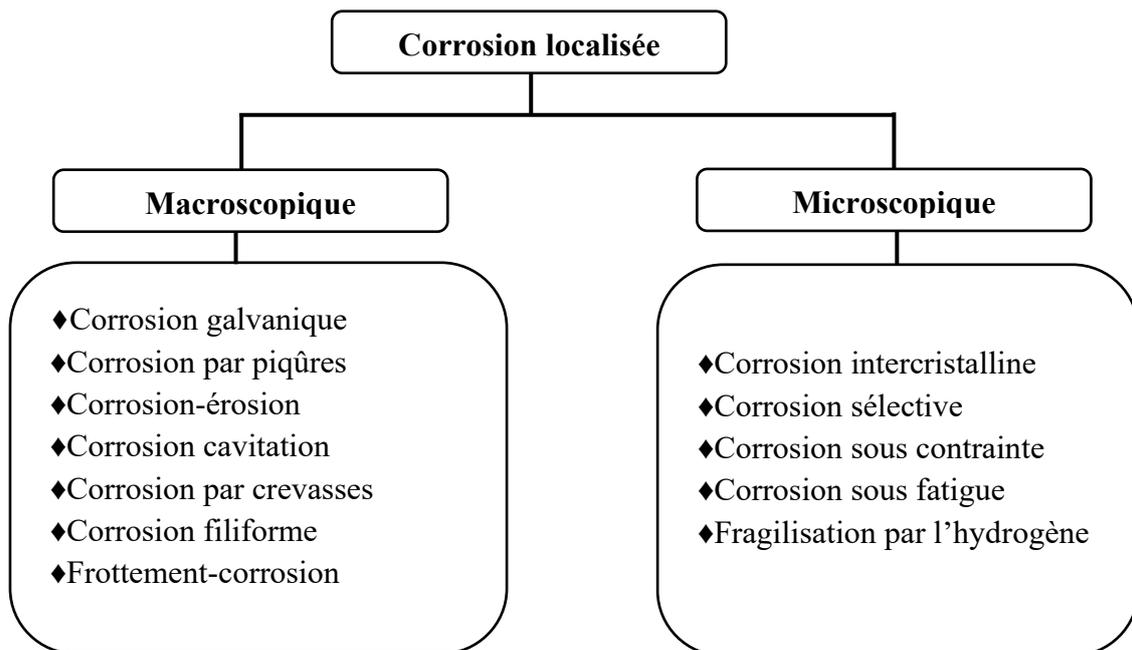
**II.1.4.2. Corrosion localisée :**

La corrosion localisée est la forme la plus dangereuse. Elle se produit sur une partie du métal qui correspond à un emplacement spécifiquement anodique, clairement identifié, dont la surface est très faible par rapport au reste de la structure métallique qui forme la zone cathodique. Effectivement, même si la perte de poids est minimale, ce genre de corrosion peut être catastrophique. Il est possible de diminuer ou d'éviter la corrosion uniforme en choisissant le matériau approprié, en modifiant l'environnement ou en utilisant une protection cathodique [31].



**Figure II.1** Types de Corrosion (a) Corrosion localisée et (b) Corrosion uniforme d'un métal [33].

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit (**Figure II.2**) :

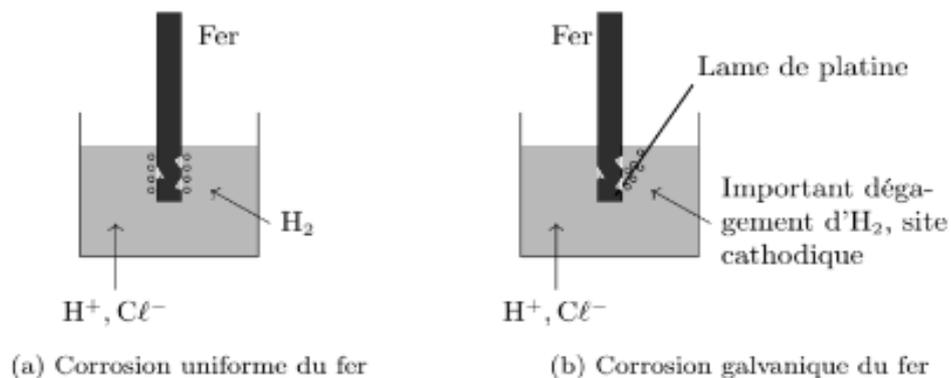


**Figure II.2** : Les différentes formes de la corrosion localisée [34].

### a) Corrosion galvanique :

C'est, en général, lorsque deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La corrosion s'établit sur le métal le moins noble et s'arrête sur le métal le plus noble. Les sites anodiques et cathodiques sont distincts. Mais ce peut être aussi lorsque deux parties d'un objet métallique d'un même métal ne sont plus au même potentiel à cause d'une hétérogénéité ou à cause d'un âge différent [35].

On peut donner un exemple de laboratoire qui montre le passage d'une corrosion uniforme à une corrosion galvanique. Une lame de fer plongée dans une solution de chlorure d'hydrogène HCl subit une corrosion uniforme. On la met en contact avec une lame de platine : la réduction des ions  $H^+$  se faisant plus facilement sur le platine que sur le fer, le site cathodique devient le platine alors que le fer reste le site anodique et continue à s'oxyder (**Figure II.3**).



**Figure II.3** La réaction globale de réaction est la même pour les deux cas (a) corrosion uniforme, (b) corrosion galvanique.

### b) Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive. Elle nécessite la présence d'anions agressifs, notamment les ions  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ , et d'un oxydant. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte. Le nombre et la forme des piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales (**Figure II.4**) : on trouve des piqûres profondes montrant une attaque cristalline (**a**), des piqûres occluses (**b**) et des piqûres hémisphériques brillantes (**c**). Cette dernière morphologie apparaît souvent lors d'essais potentiostatiques. La dimension des piqûres varie de quelques micromètres à quelques millimètres[36].

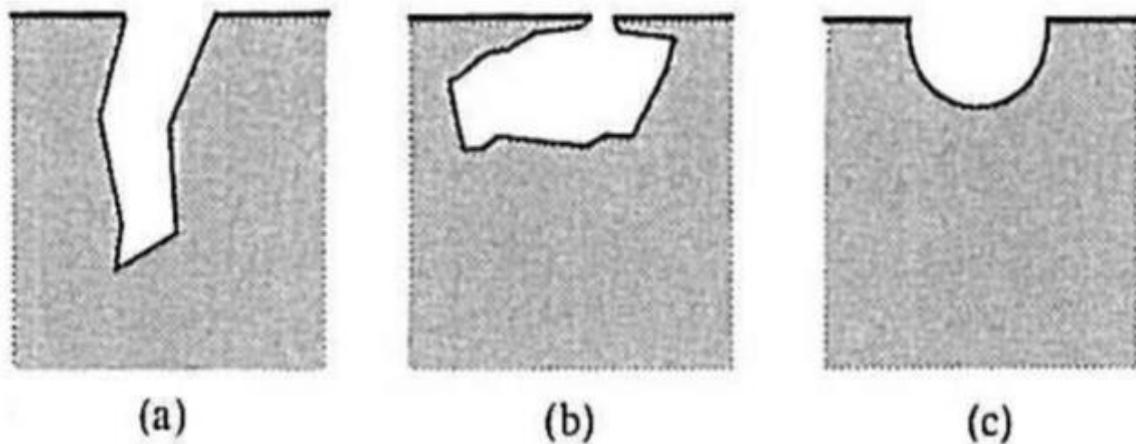


Figure II.4 Morphologie de piqûres : piqûre profonde (a), piqûre occluse (b), piqûre hémisphériques (c).

### c) Corrosion-érosion :

La corrosion par érosion se produit dans un fluide en mouvement. Cette forme de corrosion est liée à la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orienté dans une même direction. La (figure II.5) illustre le mécanisme de formation des creux par érosion [37].

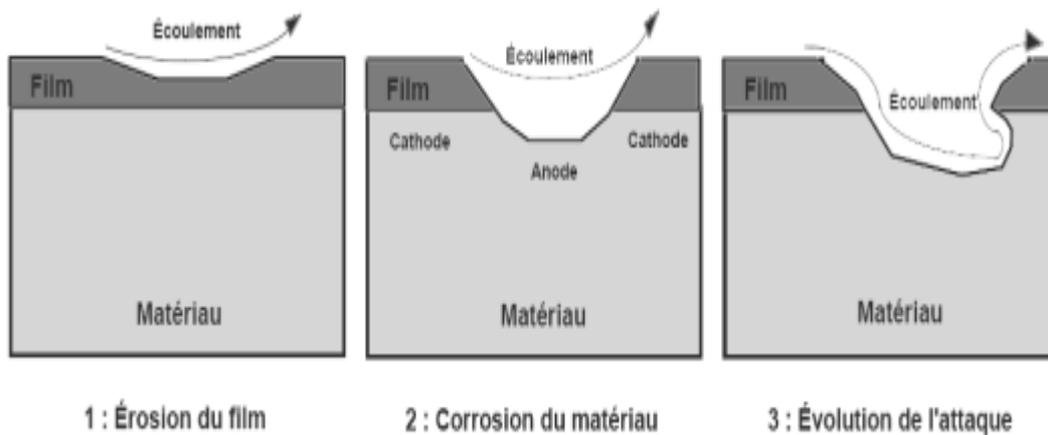


Figure II.5 Principe des tourbillons turbulents conduisant à la formation de creux de corrosion par érosion.

Ce type de corrosion étroitement lié à l'hydrodynamique du fluide peut être rencontré dans le cas des circuits de chauffage. Le meilleur moyen de lutte contre ce type d'attaque est de faciliter l'écoulement du flux en jouant sur le profil des tubes.

**d) Corrosion crevasses :**

La corrosion caverneuse est similaire à celle par piqûre. La présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou des crevasses est généralement liée à cela. Cette solution perd de l'oxygène et devient acide [38].

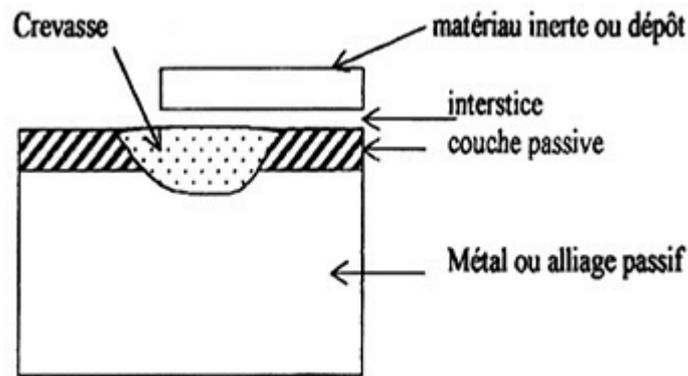


Figure II.6 Principe de la corrosion crevasses.

**e) Corrosion intergranulaire :**

La corrosion de ce type se caractérise par une attaque ciblée aux joints de grains du matériau. Ces zones sont désorganisées par rapport au réseau cristallographique, tandis que les grains sont plus réguliers. De nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) se trouvent dans les joints de grains, ce qui favorise la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi que la ségrégation d'impuretés en soluble. Pour une description plus détaillée de la microstructure des alliages métalliques, nous nous référerons au paragraphe La corrosion intergranulaire est fréquente pour les aciers inoxydables austénitiques sensibilisés lorsqu'ils sont maintenus à une température moyenne (600 à 700 °C) pendant une période prolongée [39].

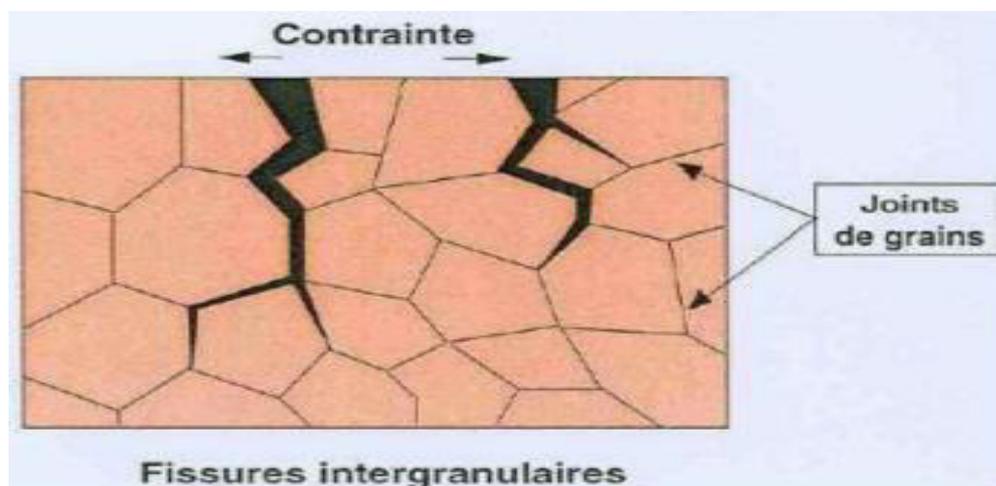


Figure II.7 corrossions intergranulaire [40].

**f) Corrosion sélective :**

Le processus de corrosion est causé par l'oxydation d'un élément de l'alliage, ce qui entraîne la création d'une structure métallique poreuse. C'est seulement lorsque la quantité d'éléments préférentiellement solubles (oxydables) dépasse un certain seuil que cette corrosion se produit. On retrouve le cas le plus courant de cette corrosion dans la dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton [41].

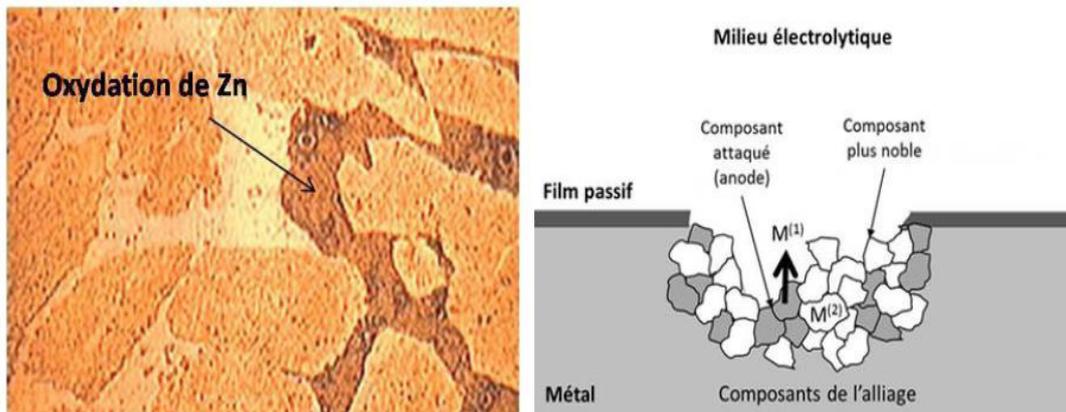


Figure II.8 Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)[42].

**g) La corrosion sous contrainte :**

La Corrosion Sous Contrainte (CSC) résulte d'un processus synergique entre une dégradation chimique d'un matériau par corrosion localisée et l'effet d'une contrainte mécanique, résiduelle ou appliquée, conduisant à l'amorçage d'une ou plusieurs fissures fragiles, à leur propagation au sein du matériau ductile et à la ruine finale possible de la pièce. Si l'intégrité de la structure résulte de la maîtrise de l'amorçage des fissures, la connaissance des grandeurs liées à leur propagation est également primordiale [43].

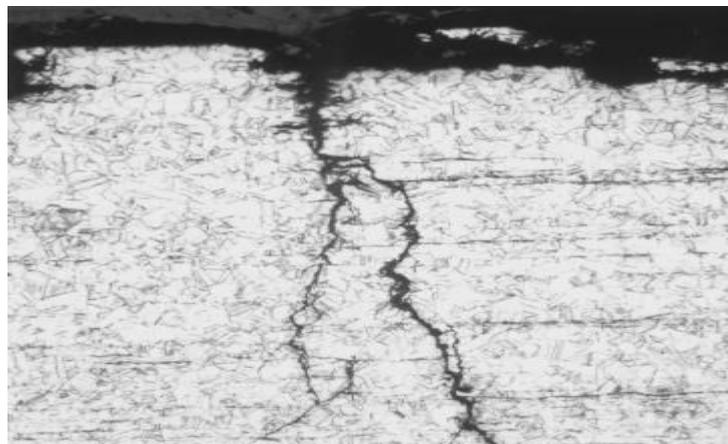


Figure II.9 Phénomène de corrosion sous contrainte [44].

## II.2. Les inhibiteurs de corrosion :

### II.2.1. Définition :

La norme ISO 8044 donne une définition d'un inhibiteur comme une « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [43].

– Les inhibiteurs de corrosion sont connus et utilisés de longue date dans le milieu industriel.  
Exemple : La phosphatation, substance formant un sel insoluble à la surface du métal.

– L'action du produit est d'autant plus efficace s'il est présent en quantité « nécessaire » et suffisante.

### II.2.2. Fonctions et Propriétés essentielles :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces du milieu.
- Être stable à la température d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de sécurité [45].

### II.2.3. Classification d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon plusieurs façons : selon leur nature chimique comme inhibiteur organique ou inorganique, selon leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteur anodique, cathodique ou mixtes) et selon leur mécanisme d'action interfaciale (**Figure II.10**).



Figure II.10 Classification des inhibiteurs de corrosion [46].

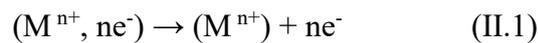
Selon leur nature, on distingue deux types :

- ✓ Les inhibiteurs organiques sont couramment employés dans différents secteurs et sont réputés pour leur respect de l'environnement. Actuellement, ils sont les plus couramment employés en raison de préoccupations environnementales [47].
- ✓ Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations. Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... Les plus fréquemment mentionnés parmi les inhibiteurs cationiques sont les terres rares  $Ce^{3+}$  [48], l'ion calcium  $Ca^{2+}$  et l'ion magnésium  $Mg^{2+}$  [49]. Les phosphates ou les nitrates/nitrites, tels que certains inhibiteurs minéraux, sont désormais interdits en raison de leur toxicité.

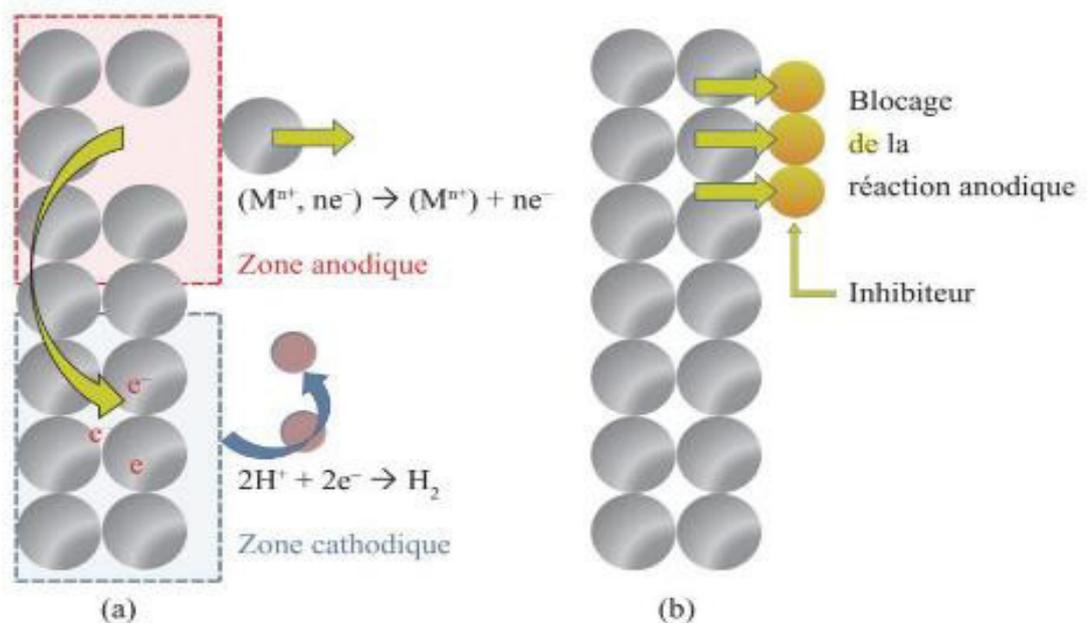
Selon la réaction électrochimique à inhiber, on en discerne trois cas :

- ✓ L'action des inhibiteurs anodiques sur les sites anodiques consiste à ralentir la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, à réduire la densité du courant de dissolution du métal et à augmenter le potentiel de corrosion, en formant un film protecteur à base de produits de corrosion insolubles,

Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal où la réaction :



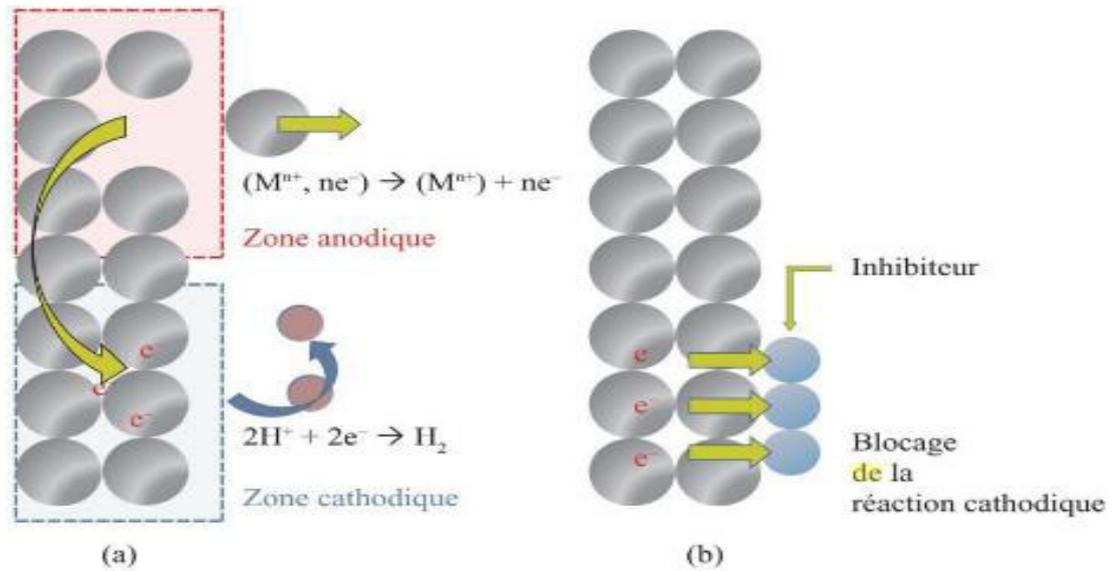
Se déroule, il s'agit d'un inhibiteur anodique (**Figure II.11**)



**Figure II.11** : Représentation de processus anodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur [50].

- ✓ les inhibiteurs cathodiques qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton  $H^+$  de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces, Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites cathodiques de réduction d'un oxydant contenu dans la solution, il s'agit d'un inhibiteur cathodique (**Figure II.12**). En milieu aqueux neutre, la réaction cathodique :



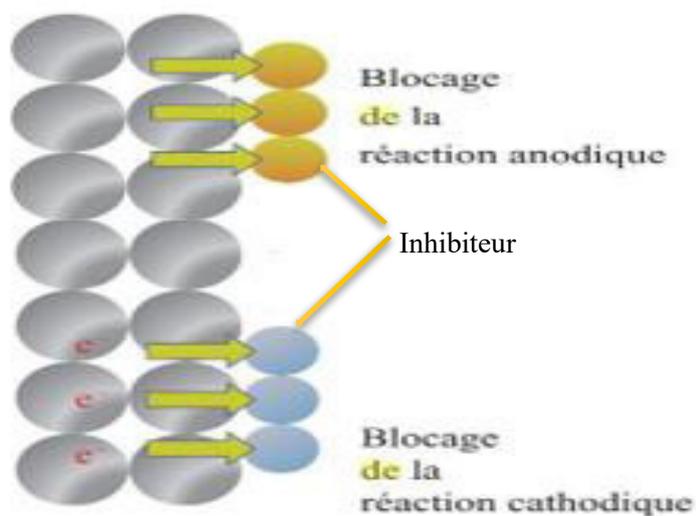


**Figure II.12** Représentation de processus cathodique (a) : sans inhibiteur, (b) : en présence d'inhibiteur [50].

- ✓ les inhibiteurs mixtes qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique.

Si l'inhibiteur s'adsorbe indifféremment sur les deux types de sites, il s'agit d'un inhibiteur mixte.

En se combinant au cation métallique ou à l'anion provenant des réactions de surface, l'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde (**Figure II.13**) [45].



**Figure II.13** : Représentation de processus cathodique et anodique d'inhibiteur mixte [50].

Par domaine d'application

✓ Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs, pour milieux acides, sont employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement [43].

✓ En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques, jouent également un rôle important.

✓ Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, machines, composants électroniques, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [43].

#### **II.2.4. Inhibiteurs verts de corrosion :**

L'utilisation des inhibiteurs verts respectueux de l'environnement est particulièrement surveillée en raison des effets toxiques des inhibiteurs de corrosion classiques. Dans cette optique, les produits issus de plantes ont obtenu des résultats intéressants. La solubilité élevée des extraits dans les acides est due à la polarité élevée des électrons non partagés dans leurs groupes fonctionnels, ce qui facilite l'adsorption. Le prix abordable, la fiabilité, la nature renouvelable, la polyvalence, la compatibilité avec les organismes vivants et la facilité d'application [51].

Récemment, plusieurs publications ont abordé l'opportunité d'utiliser les huiles et les extraits de plantes comme des inhibiteurs de la corrosion. Différentes substances naturelles ont fait l'objet de tests en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier dans des conditions acides [52].

### II.3. Méthodes d'études de la corrosion :

Plusieurs méthodes permettent d'évaluer la résistance à la corrosion des matériaux, ce qui fournit des informations supplémentaires. La méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques sont les techniques principales. Elles sont fréquemment liées à des analyses de surface [53].

#### II.3.1. La gravimétrie :

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite juste une balance électronique très sensible aux faibles mesures de la perte de poids. Son principe repose pour déterminer la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice en présence de l'inhibiteur. Cette méthode est basée sur la mesure de la perte de la masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface ( $S$ ), pendant un temps d'immersion ( $t$ ) dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de la corrosion est calculée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{II.3})$$

$$\Delta m = m_0 - m_f \quad (\text{II.4})$$

Où :

$m_0$  : masse initiale de l'échantillon avant immersion dans la solution (mg).  $m_f$  : masse finale de l'échantillon après immersion dans la solution (mg).

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

$T$  : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

$V_{\text{corr}}$  : vitesse de corrosion (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI \% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Où :

$V_{\text{corr}}$  et  $V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  : représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

### II.3.2. Méthodes électrochimiques :

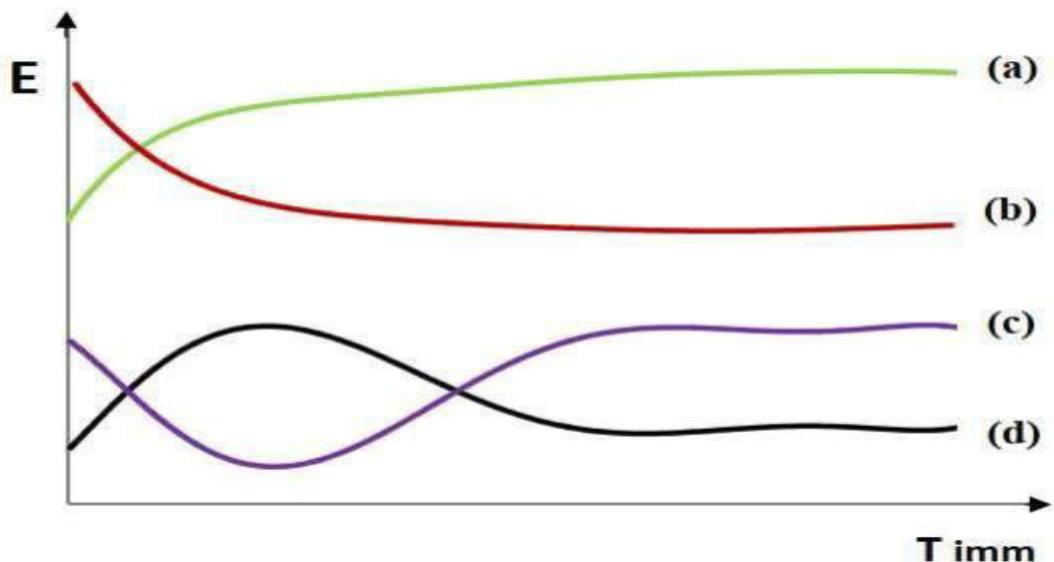
Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

#### II.3.2.1. Méthodes stationnaires :

##### II.3.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (P.C.O)

Le potentiel en circuit ouvert désigné aussi par potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est référée par rapport à un potentiel de référence (une électrode au calomel saturée). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation... [53] .

Les courbes de la (**Figure II.14**) illustrent les différents cas



**Figure II.14** Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

La courbe **(a)** : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.

La courbe **(b)** : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal ;

La courbe **(c)** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaqué suivie de passivation ;

La courbe **(d)** : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives.

### II.3.2.1.2. Courbes de polarisation (droite de Tafel) :

Les courbes de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon (polarisation : E) dans un repère  $\text{Log} |i| = f(E)$ . Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion ( $E_{\text{cor}}$ ) et du courant de corrosion ( $I_{\text{cor}}$ ), mais aussi, à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique hétérogène en oxydation ( $\alpha$ ) et en réduction ( $\beta$ ) [54].

La représentation graphique de la loi de **Tafel** relative à un système de corrosion, (**Figure II.15**)

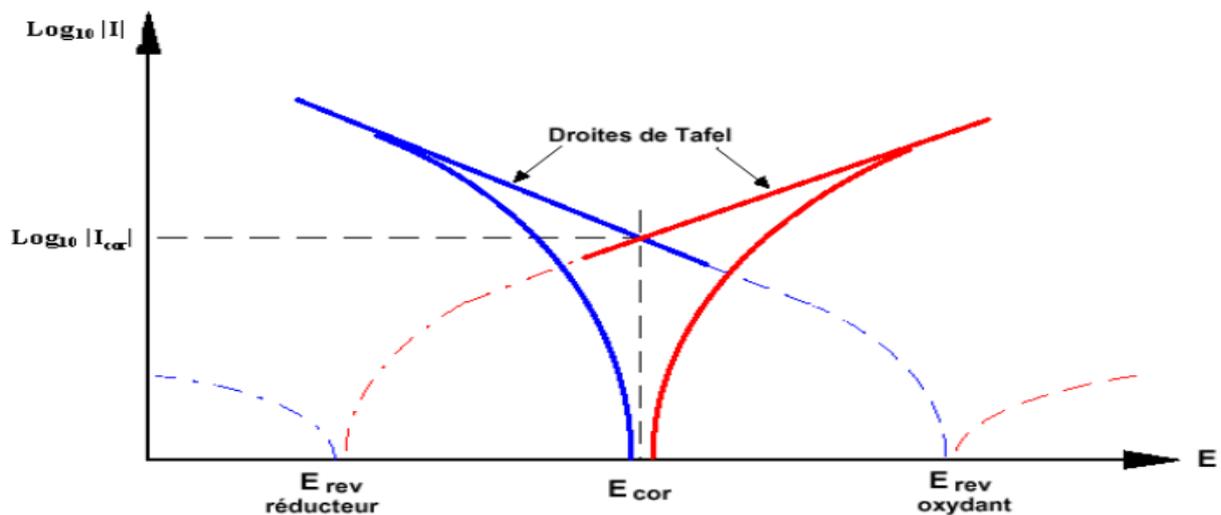


Figure II.15 Droites de Tafel relative à un système de corrosion [55].

### II.3.2.2. Méthodes transitoires : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode couramment employée afin d'analyser et de caractériser des phénomènes survenant aux interfaces d'un système électrochimique, tels que la corrosion des matériaux ou les réactions impliquées dans les batteries.

Grâce à cette méthode, il est possible de suivre la réponse en fréquence du système analysé. Par conséquent, en optant pour une plage de fréquences suffisamment large, la réponse contient tous les paramètres décrivant les phénomènes physicochimiques.

Au niveau de l'interface métal/électrolyte (**Figure II.16**), on observe plusieurs processus électrochimiques : le transfert de charge entre l'interface et le métal est considéré comme un phénomène rapide et le transport de matière entre l'interface et l'électrolyte est considéré comme un phénomène plutôt lent. Les produits de corrosion, les réactions chimiques qui entraînent l'adsorption et la désorption de molécules au niveau de l'interface, sont également présents à l'interface [56].

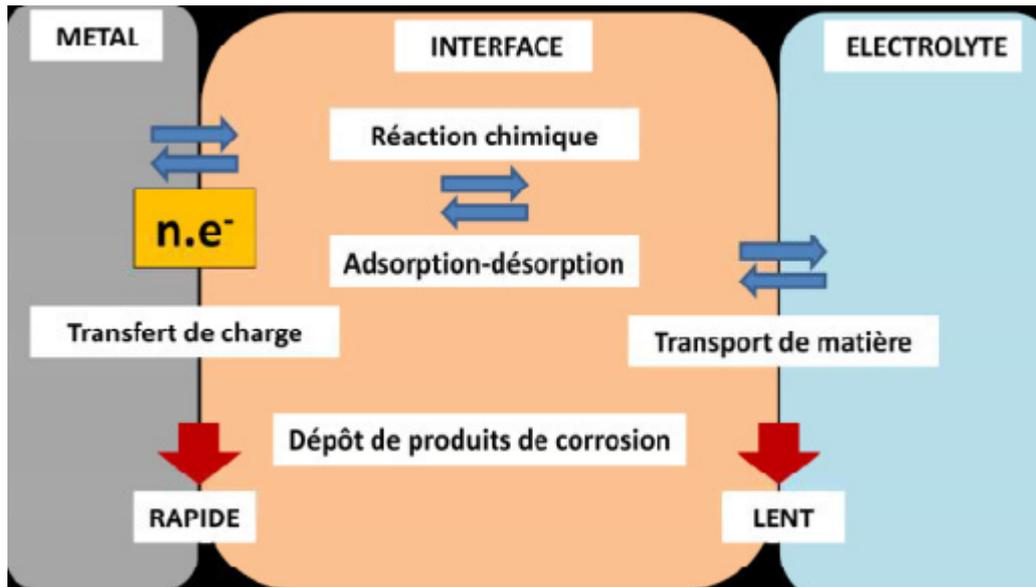


Figure II.16 Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte [57].

En pratique, pour mesurer l'impédance, on applique une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude au potentiel de corrosion. Cela entraîne une réponse sinusoïdale  $\Delta I$ , ce qui entraîne une impédance de  $\Delta E / \Delta I$ .

Le plan complexe de Nyquist présente fréquemment les mesures d'impédance. Selon la (Figure II.17), l'abscisse est la partie réelle de l'impédance, tandis que l'ordonnée est la partie complexe.

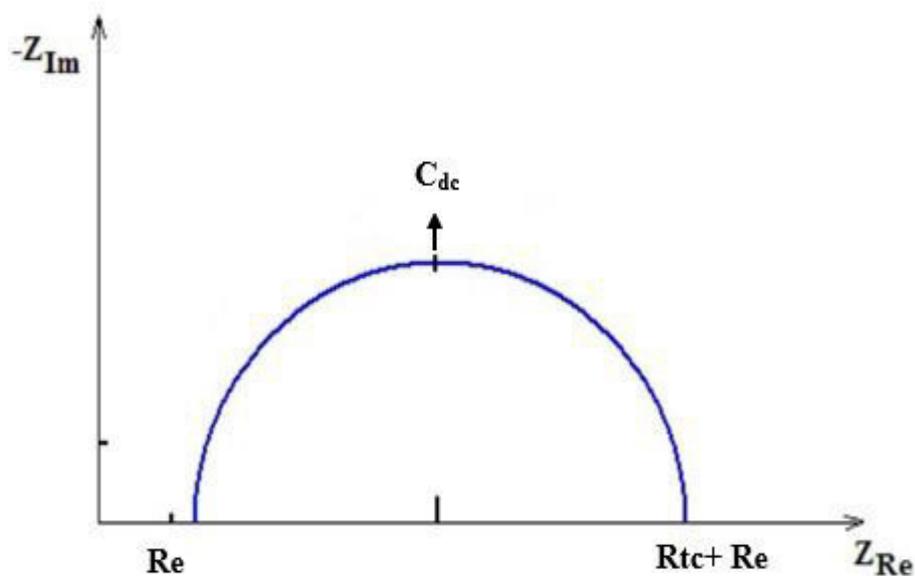


Figure II.17 Exemple du tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).

L'efficacité inhibitrice **EI%** est calculée en appliquant la relation suivante :

$$\mathbf{EI\% = \frac{R_{tc} - R^{\circ}_{tc}}{R_{tc}} * 100} \quad (\text{II.6})$$

L'exploitation du diagramme (**Figure II.16**) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de la solution (**Rs**) = (**Re**).
- La résistance de transfert de charges (**Rtc**).
- La capacité de double couche (**Cdc**).

L'analyse d'un spectre d'impédance vise à regrouper les grandeurs physiques représentatives à chaque étape observée sur les diagrammes de Nyquist. On peut résoudre cette problématique en utilisant une modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), qui comprend plusieurs éléments simples tels que la résistance, la capacité et l'inductance.

Pour les recherches sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance est particulièrement utile pour identifier le mécanisme d'action du produit. Si l'inhibiteur est adsorbé, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, qui peut être déphasée par rapport à l'axe des réels du plan [58].

# Chapitre III

## Matériels et méthodes

## Matériels et méthodes

### III.1. Préparation du matériel végétal :

La matière végétale est constituée des parties aériennes de plante locale ; *Rosmarinus officinalis*.

Après séchage à une température ambiante, à l'ombre - afin de préserver au maximum l'intégrité des molécules - les parties aériennes d'espèce sont broyées dans un moulin électrique et conservée dans des boites en plastiques.

#### III.1.1. Récolte et identification des plantes *Rosmarinus officinalis* :

*R. officinalis* a été récoltée au mois de Mai 2023 dans la région de Bordj Zemoura au nord - est de la wilaya de Bordj Bou Arreridj, L'identification botanique de la plante a été réalisée au niveau du laboratoire de Biotechnologie végétale et ethnobotanique, Université de Bejaia en se référant à la flore [59](Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales)(Figure III.1).



Figure III.1: *R.officinalis*

Le **Tableau III.1** ; résume les détails géographiques relatifs aux sites de récolte.

**Tableau III.1** : Données géographiques des sites de récolte.

Espèce	Site de récolte	Altitude	Latitude	Longitude	Date de récolte
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Bordj Zemoura	1200 m	4° 51' 21" E	36° 17' 35" N	12/05/2023

La carte dans la (Figure III.2) montre le site de récolte de plante.



Figure III.2 : Carte géographique de site de récolte.

### III.2. Appareils et Produits utilisés :

Le Tableau III.2 représente les appareils et les instruments

Tableau III.2 : Appareils et instruments.

Appareillage	Caractéristiques
Balance de précision	Kern ,0.0001 g, $m_{max}=240g$
Rota vapeur	Buchi R-210
Spectrophotomètre ultraviolet-visible	UV-1900i 240V Made in Japan
Bain marie	WNB14, Germany
Centrifugeuse	Sigma Laborzentrifugen, Germany
Plaque chauffante et Agitation	
Etuve	
PH mètre	
Vortex	
Potentiostat /Galvanisât	SP300
Electrode en calomel saturée par KCl	(ECS)
Contre-électrode	électrode en platine
Electrode de travail	XC48
Une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs	
Microscope binoculaire	ST-40-2L

Le **Tableau III.3** représente les produits chimiques utilisés

**Tableau III.3** : les produits chimiques utilisés.

Produits	Propriétés
Hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	M=86.18 g/mol
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )	M=119.4
Méthanol (CH <sub>3</sub> OH)	M=32.04 g/mol
Acétate d'éthyle (CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	M=88.1 g/mol
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	M=98,07 g/mol
Chlorure de potassium (KCl)	M=74,55 g/mol
Acétone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	M=58,07 g/mol
Eau distillée (H <sub>2</sub> O)	M=18 g/mol
Diméthylsulfoxyde (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS)	M=78,13 g/mol

### III.3. Méthodes d'extraction :

La préparation des extraits bruts des plantes étudiées est représentée dans la (**Figure III.3**). Selon la technique du **Markham (1982)** [60]. L'extraction est réalisée par macération successive à température ambiante de la matière végétale pendant 48 heures avec une série des solvants organiques à polarité croissante ; l'hexane, le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le méthanol. Les solutions obtenues étaient filtrées à l'aide d'un papier filtre, puis concentrée au rota vapeur.

#### III.3.1. Rendement de l'extraction :

Le calcul des rendements est effectué selon la formule :

$$R (\%) = [MHR / Mv] * 100 \quad (III.1)$$

**R** : Rendement exprimé en %

**MHR** : Masse en gramme de l'extrait sec résultant

**Mv** : Masse en gramme du matériel végétal à traiter

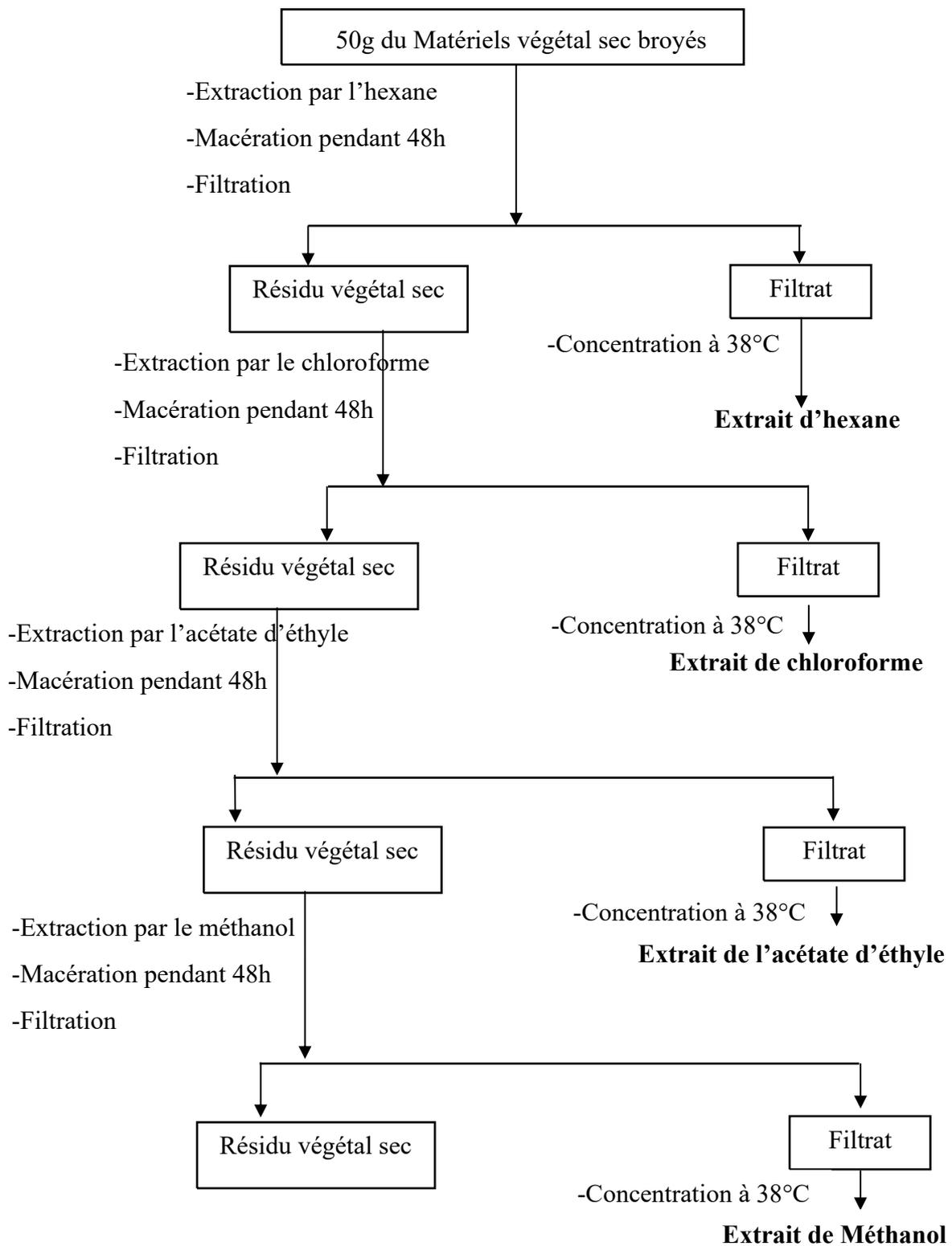


Figure III.3: Préparation des extraits bruts des plantes étudiées [60].

### III.4. Caractérisations des extraits obtenus :

#### III.4.1. Spectrométrie d'absorption UV-VIS :

La spectroscopie UV-Visible est une technique utilisée pour analyser et identifier les différentes espèces chimiques ainsi que la nature des liaisons présentes dans l'échantillon. Elle est effectuée avec un spectrophotomètre. Dans le domaine UV-visible, l'absorption se produit lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieure à un autre, ce qui entraîne une variation des niveaux de vibration et de rotation. Pendant ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure [61].

Les spectres dans l'UV-visible donnent l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement repérés en abscisses. Pour cette analyse, nous avons utilisé un appareil de type UV-1900i UV-VIS Spectrophotomètre (**Figure III.4**) et le solvant utilisé pour la dilution des extraits de plante étudiée.



**Figure III.4 :** Spectrophotomètre UV-Vis de type UV-1900i.

#### III.4.2. Analyse spectrale par Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

La spectroscopie infrarouge, connue en anglais sous le nom de FT-IR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy), est une méthode de mesure qui repose sur l'analyse d'un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon. Grâce à la détection des vibrations spécifiques des liaisons chimiques, elle permet de réaliser une topographie des fonctions chimiques présentes dans le matériau. L'appareil produit un rayonnement dans une gamme de longueurs d'onde (infrarouge). L'instrument de mesure traite le domaine infrarouge de (25 à 2,5 micromètres) ou encore en longueur d'onde de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Lorsque la longueur d'onde (énergie des photons) est proche de celle des molécules présentes dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée. Des pics représentant des baisses d'intensité lumineuse sont visibles sur le capteur, analysant l'intensité lumineuse. La sensibilité de chaque fonction chimique à différentes longueurs d'onde varie. L'absorption n'est pas nécessairement le résultat de toutes les vibrations, cela varie en fonction de la géométrie et de la symétrie des molécules. L'emplacement de ces bandes d'absorption sera principalement influencé par la disparité d'électronégativité des atomes et leur masse. La présence d'une molécule dans une disposition géométrique ou une autre lui donne diverses possibilités de déplacement et donc d'absorption. (bending: l'un monte l'autre descend; stretching: les deux particules montent et descendent en même temps; rocking: rapprochement angulaire des deux particules) [62]. Cette partie a été réalisée au niveau du laboratoire d'ingénierie moléculaire et de catalyse redox de l'université de Setif-1.

### III.5. Matériau étudié :

Le matériau étudié est de l'acier carbone XC48 fourni sous forme de barres cylindriques laminées de 14,5 mm de diamètre de surface 1,767 cm<sup>2</sup>.

Cet acier comme tous les aciers à moyen carbone est couramment utilisé en mécanique générale. Il s'usine facilement et est apte au traitement thermique. L'acier XC48 possède une grande résistance par rapport aux aciers de faible carbone mais sa ductilité est plus faible.

#### III.5.1 Elaboration de l'électrode de travail :

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail en acier XC48 est enfoncée dans le téflon (matière isolante) sur toute sa longueur, afin de réduire la section cylindrique et d'éviter toute infiltration d'électrolyte.

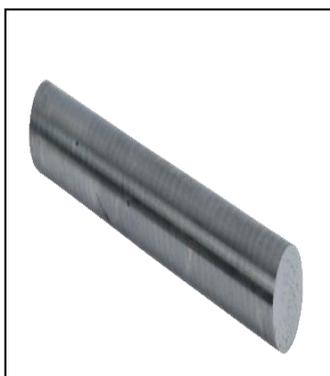


Figure III.5: Acier XC48 et électrode de travail.

la composition chimique (%) est donnée dans le tableau suivant **Tableau III.4** [63] :

**Tableau III.4:** Composition chimique de l'acier carbone XC48.

Elément	C	Mn	Mo	P	S	Si	Ni	F	Fe
Pourcentages %	0,418	0,730	0,012	0,016	0,019	0,245	0,079	0,777	98,73

Les caractéristiques mécaniques moyennes (état normalisé) de l'acier XC48 donnée dans le tableau suivant **III.5**

**Tableau III.5:** Caractéristiques mécaniques moyenne (état normalisé) de l'acier XC48.

Rm N/mm <sup>2</sup>	Re N/mm <sup>2</sup>	A %
<b>275-340</b>	275-340	14-16

### III.5.1. Préparation de la surface d'électrode :

Les échantillons d'acier sont préparés par un polissage avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 2500, Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée puis séchés.

### III.5.2. Préparation de la solution corrosive :

Dans ce travail nous avons utilisé l'acide sulfurique de concentration 0.5M. La solution préparée à partir de solution commerciale (acide sulfurique 96-98%) en utilisant de l'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stockés dans des bouteilles en verre.

**Tableau III.6 :** Les propriétés physico-chimiques de l'acide sulfurique.

<b>Masse molaire</b>	<b>98.08 g/mol.</b>
Densité	1.83 g/cm
Pureté	(96-98%)
T° ébullition	335°C

### III.5.3. Solutions corrosives contient l'inhibitrice :

Les molécules d'inhibiteurs étudiées ne sont pas solubles dans les milieux aqueux. Par conséquent, le diméthylsulfoxyde (DMSO) a été utilisé comme cosolvant pour assurer leur solubilité. Des solutions de  $0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  contenant 2 % (v/v) de DMSO, ont été préparées et c'était évident de considérer cette solution de  $0,5 \text{ mol. L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  2% (v/v) de DMSO comme une solution à blanc. La gamme de concentrations pour les inhibiteurs utilisés est comprise entre (0,050 -0,400) g /l.

Tableau III.7: La gamme des concentrations utilisées pour les solutions de l'inhibiteur

Les solutions	S01	S02	S03	S04	S05
Concentration (g/l)	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400

### III.5.4. Dispositifs expérimentaux :

#### a-Appareillages :

Le dispositif expérimental utilisé pour tracer les courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat SP300 associé au logiciel « EC-lab » qui assure le pilotage des séquences expérimentales, l'acquisition et le traitement des données (Figure III.6)



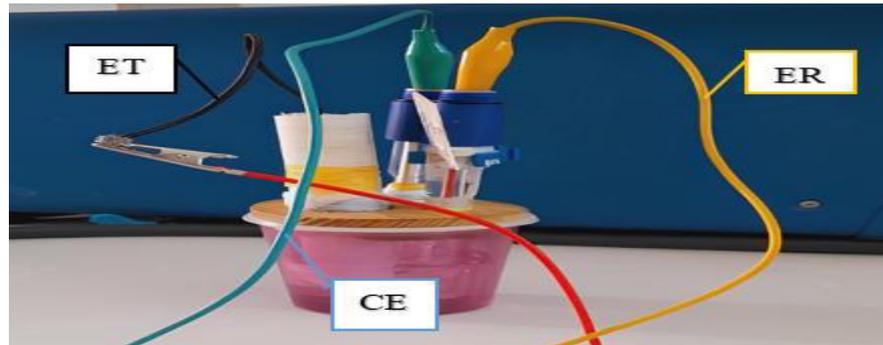
Figure III.6 Potentiostat / Galvanostat SP300.

**b- Cellule électrochimique :**

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes immergées dans un volume de 50 mL de solution corrosive (**Figure III.7**).

- **(ET)** : électrode de travail : acier XC48.

Elle est composée d'un cylindre en acier XC48 de surface active de 1,767 cm<sup>2</sup> reliée avec un fil conducteur en cuivre inséré dans un support en téflon. (**Figure III.5**)



**Figure III.7** : Cellule électrochimique à trois électrodes.

- **(ER)** : électrode de référence ECS (**Figure III.8**).

C'est une électrode au calomel saturé en chlorure de potassium (KCl), constituée par le système Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /KCl. C'est une électrode qui possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

- **(CE)** : contre électrode (Platine) (**Figure III.9**).

Appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique. C'est une électrode en platine, dont le rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule de mesure.



**Figure III.8** : Electrode de référence ECS.



**Figure III.9** : Electrode auxiliaire.

### III.5.5. Conditions Expérimentales :

Un état d'équilibre stable est atteint avant de commencer chaque manipulation en immergeant l'électrode de travail dans les solutions électrolytiques étudiées pendant 30 min à une température constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , sous le potentiel en circuit ouvert.

Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été enregistrées par le balayage automatique du potentiel d' $E_{abd} -150$  à  $E_{abd} +150$  (mV/ECS) à une vitesse de balayage de  $0,15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées autour du potentiel en circuit ouvert dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz, avec un signal de 10 mV d'amplitude sinusoïdale.

### III.6. Analyse de surface :

#### III.6.1. Microscope optique :

L'utilisation de la microscopie optique en métallurgie et en métallographie permet d'analyser la structure d'un métal et d'observer macroscopiquement les surfaces de l'électrode après avoir été immergée dans une solution agressive, que ce soit en l'absence ou en présence d'inhibiteurs.

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope binoculaire ST-40-2L (**Figure III.10**) (OPTIKA).



Figure III.10 : Microscope binoculaire ST-40-2L.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion**

**Résultats et discussion****IV.1. Rendements d'extractions :**

Les rendements ont été calculés en utilisant la formule suivante :

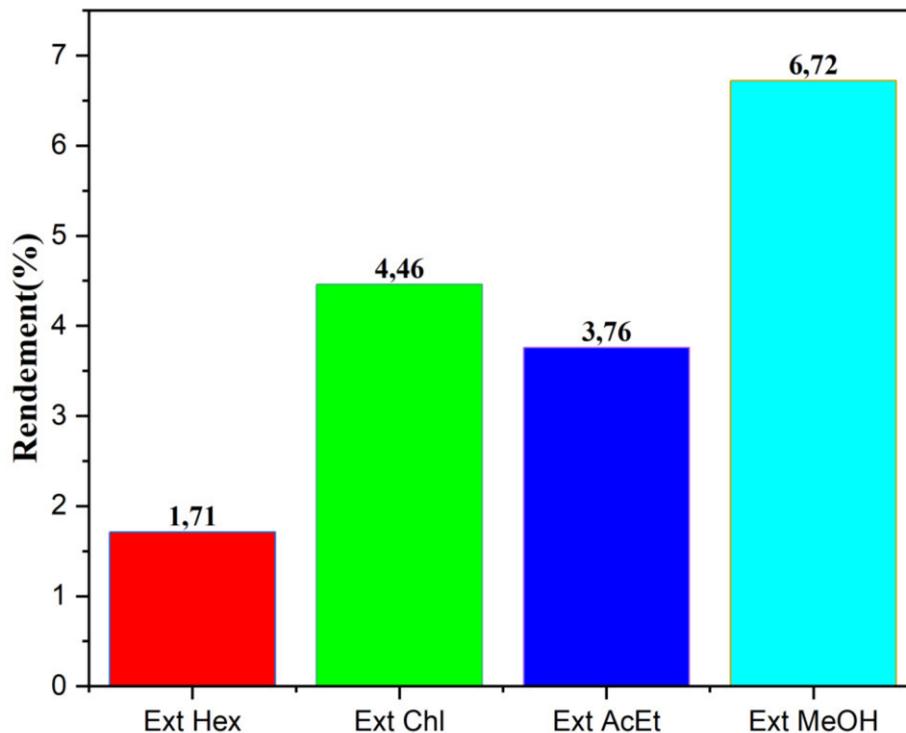
$$R (\%) = [MHR / Mv].100$$

**R** : Rendement exprimé en %

**MHR** : Masse en gramme de l'extrait sec résultant

**Mv** : Masse en gramme du matériel végétal à traiter

Le rendement le plus élevé a été observé avec l'extrait méthanolique 6,72 %, suivi par l'extrait de chloroforme 4,46 % puis l'extrait d'acétate d'éthyle 3,76 %, et enfin c'est l'extrait d'hexane qui possède la plus faible valeur de 1,71%, les rendements obtenus pour les différents extraits de *R. officinalis* sont représentés dans la (Figure IV.1)



**Figure IV.1:** Rendements des extraits de *R.officinalis*.

La méthode d'extraction est une opération importante qu'il faut mener avec soin. Par ailleurs, la récolte, le séchage, et le stockage -tributaires à l'extraction- influencent largement sur le rendement [64].

## IV.2. Analyses spectroscopiques :

La spectroscopie UV-visible est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ( $\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$ ), par contre la spectroscopie infrarouge (IR) fait intervenir une énergie plus faible ( $\lambda > 800 \text{ nm}$ ) (Figure IV.2) ne permettant que des transitions vibrationnelles ou rotationnelles au sein de molécules. C'est-à-dire que ces radiations permettent notamment à des liaisons covalentes d'atteindre des modes de vibration d'énergie plus élevée [65].

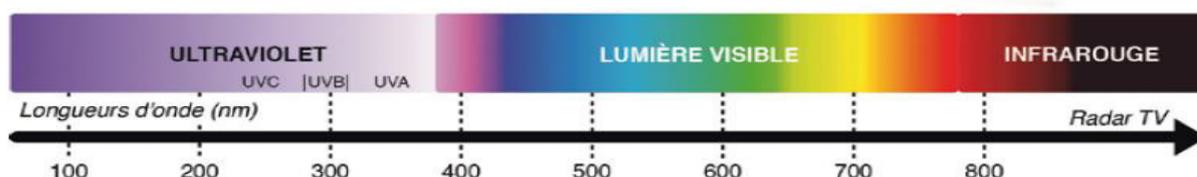
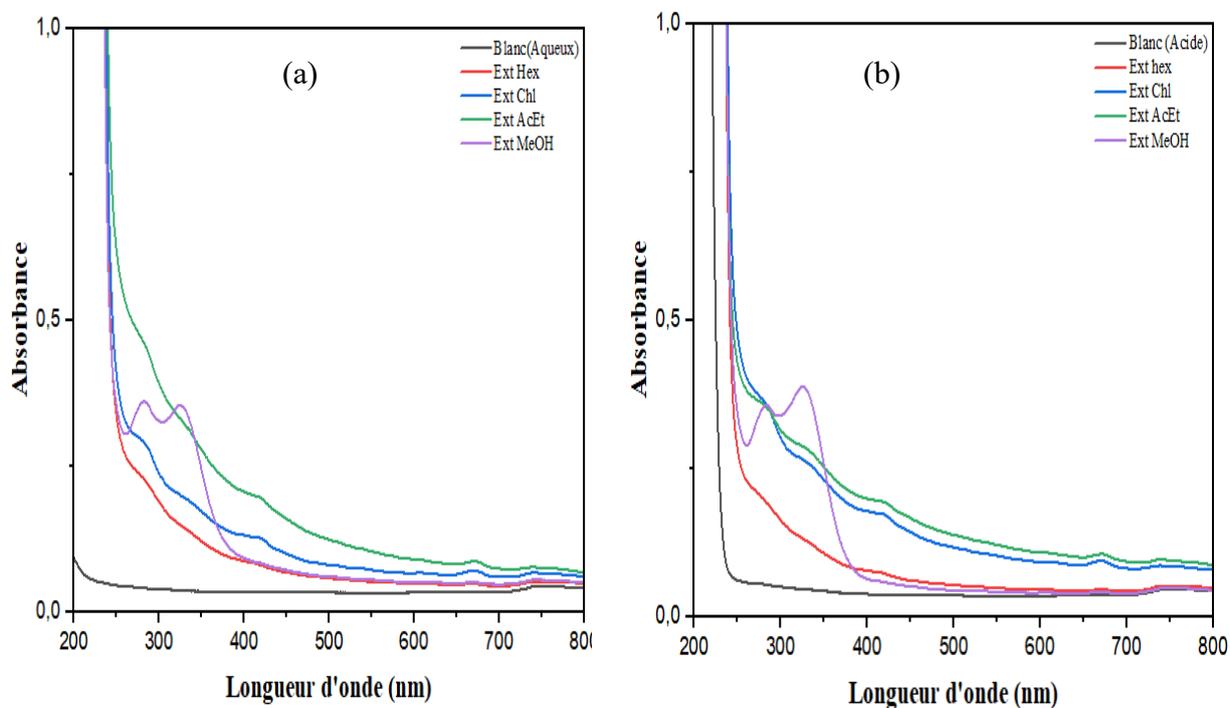


Figure IV.2 : Domaines d'absorption de l'UV-visible et l'infrarouge.

### IV.2.1. Analyse par UV-VIS :

Les courbes de la spectroscopie UV-visible sont tracées à l'aide d'un spectrophotomètre UV de marque shimadzu UV 1900i, avec une concentration de 0,061g/l dans les milieux aqueux et acide (0,5M) (Figures IV.3).



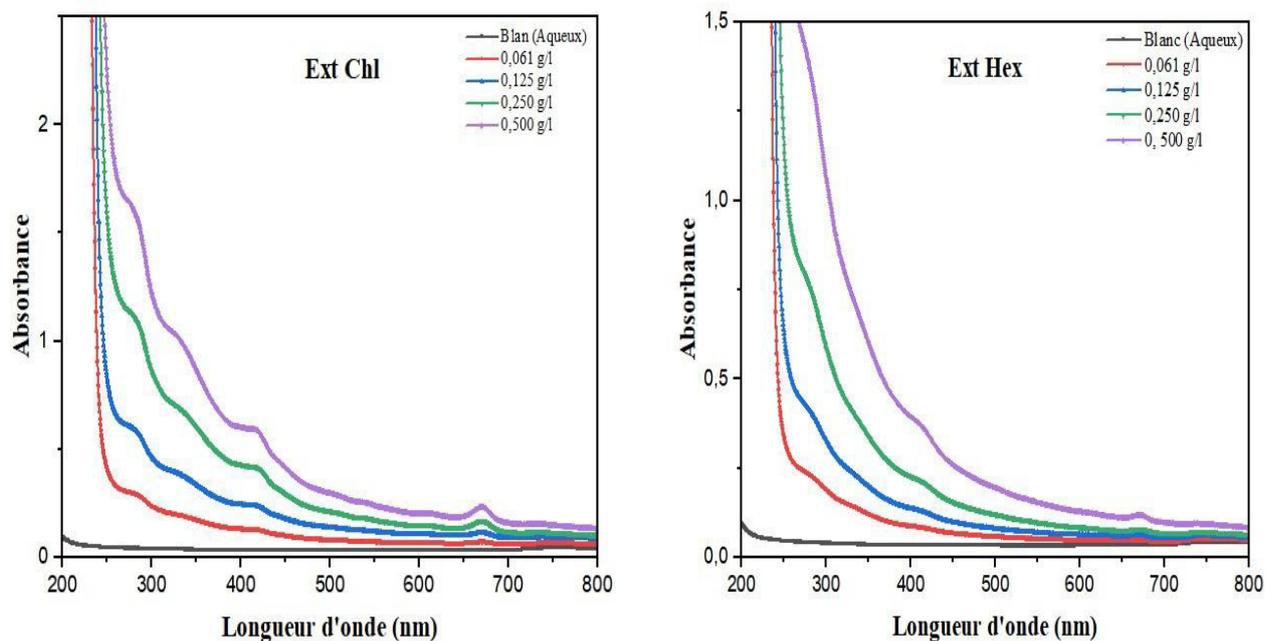
Figures IV.3 : Spectres d'UV-visible des extraits de *R. officinalis* 0,061g/l dans l'eau(a) et dans un milieu acide sulfurique 0,5M(b).

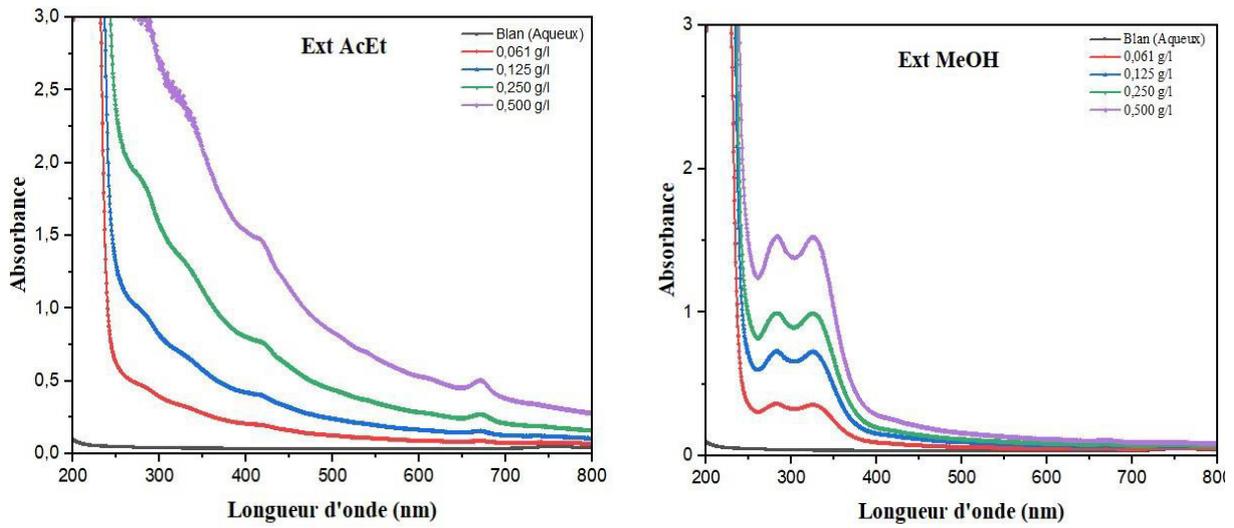
Il est à noter que le spectre UV-Visible de l'extrait de *R. officinalis* n'a pas changé d'allure en milieu acide indiquant sa stabilité dans le milieu d'étude.

Nous constatons pour les quatre spectres obtenus on même concentration, quatre bandes d'absorptions aux environ de 283 nm, 326 nm, 415 et à 670 nm, ce qui signifie que l'extraction par différents solvant nous a conduit à extraire de mêmes composés, mais à des intensités différentes (**Figures IV.3**).

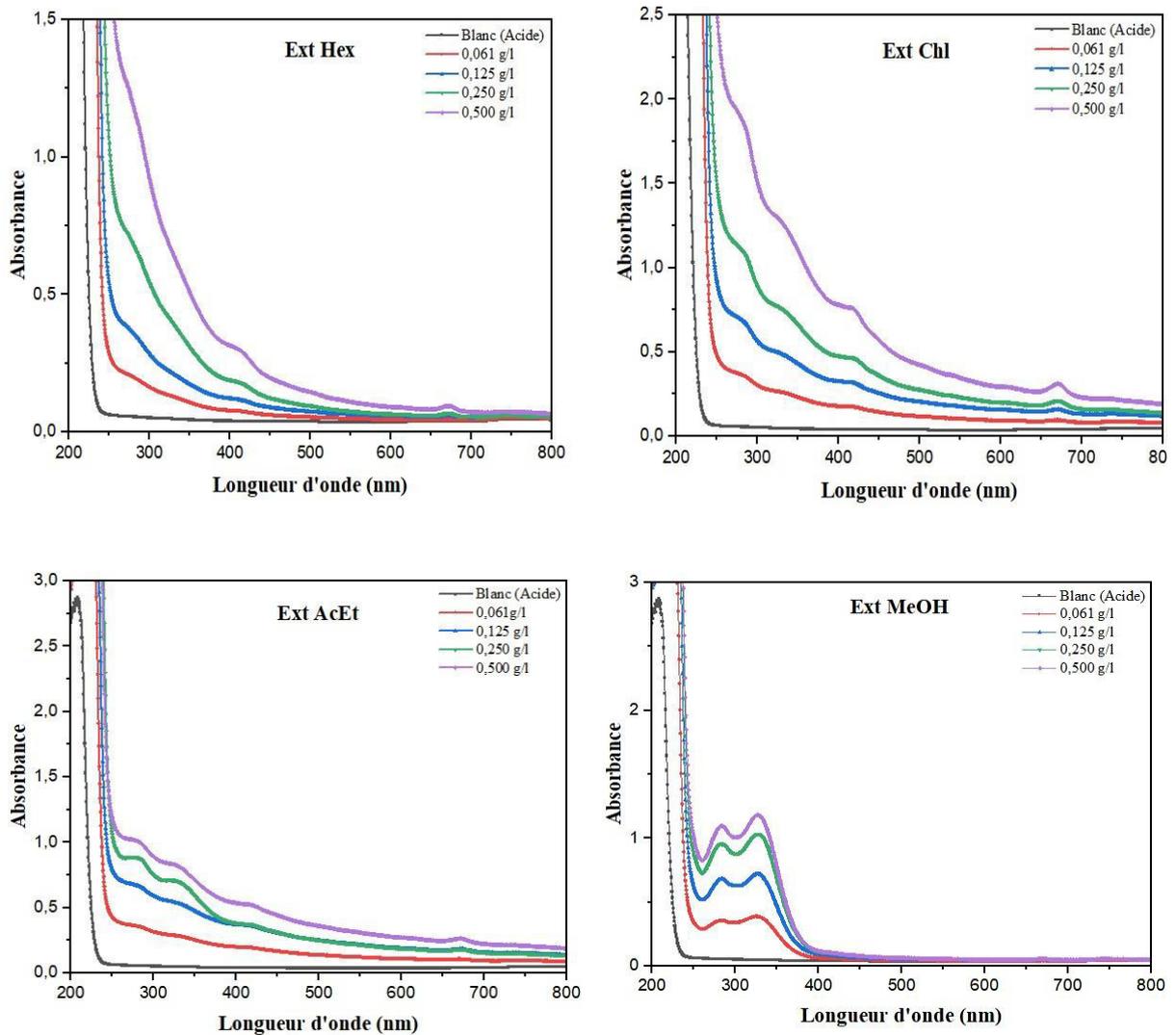
UV<sub>max</sub> 283 et 326 nm correspond pratiquement à des transitions électroniques des deux types ( $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) à une fonction (C=O et C=C) respectivement, en raison du fragment flavonoïde dans les extraits et caractéristiques des composés phénoliques [66]. Les bandes à 415 nm et 670 nm, respectivement (**Figures IV.3**), sont attribuées à la couleur des feuilles, probablement des chlorophylles sont des substances colorantes [67].

D'après les (**Figures IV.4, IV.5**) représentent les spectres d'absorption des extraits de plante étudiée, après avoir varié la concentration des extraits et les milieux étudiés, on constate une superposition des spectres les uns sur les autres pour les différents extraits et les milieux.





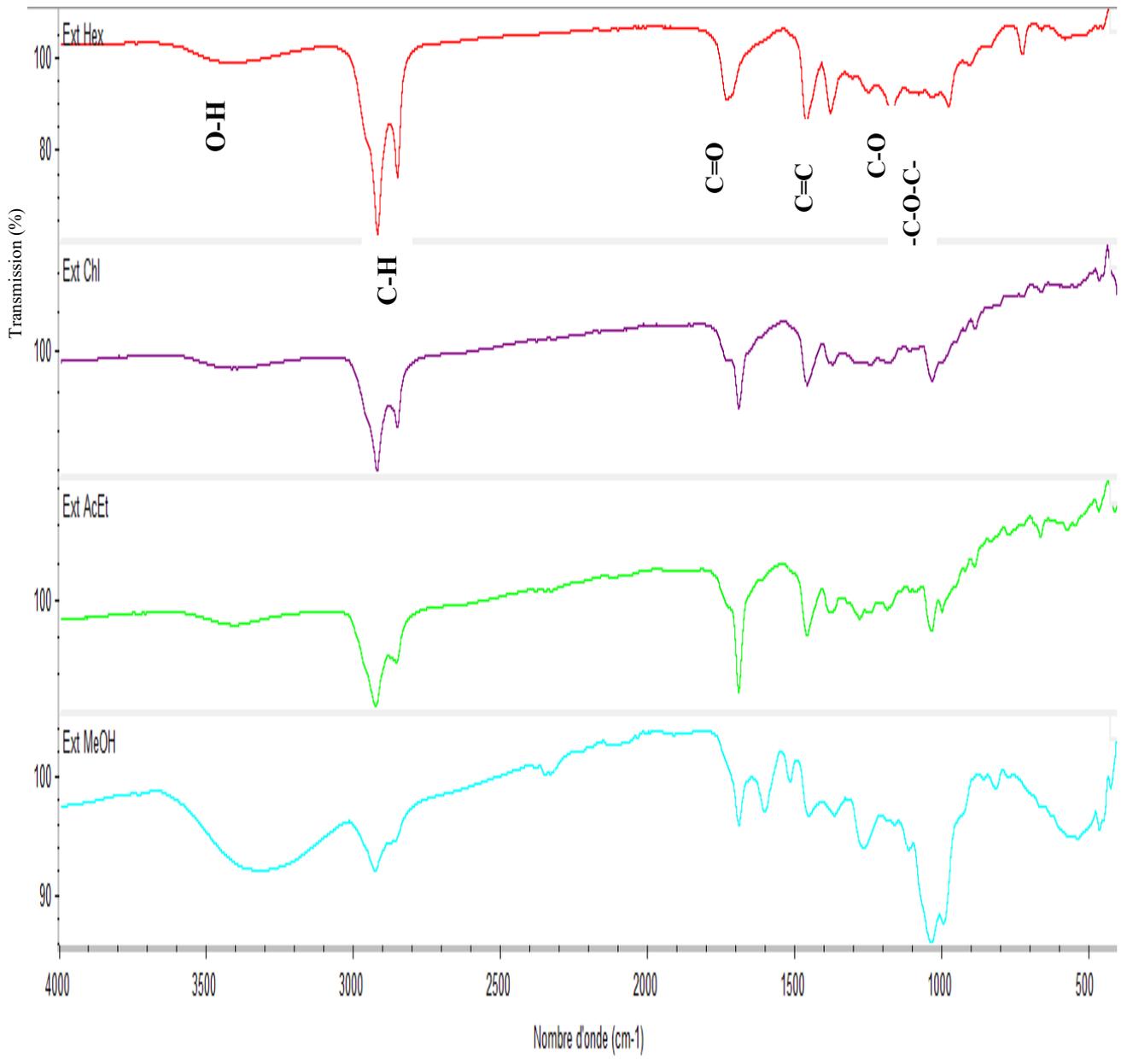
Figures IV.4 Spectres d'UV-Vis des extraits de *R.officinalis* dans le milieu Aqueux



Figures IV.5 : Spectres d'UV-Vis des extraits de *R.officinalis* dans le milieu Acide sulfurique 0,5 M.

**IV.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge :**

Les spectres IR des s'extraits de *R.officinalis* ont été obtenus à l'aide du JASCO-4200 (FT-IR) dans la région de 4 000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . La (Figures IV.6) montre les différents spectres infrarouges des différents groupes présents dans les différents extraits.



**Figures IV.6 :** Spectres infrarouge des extraits de *R.officinalis*.

Les différents groupements observés sont regroupés dans le **Tableau IV.1** suivant :

**Tableau IV.1** : Groupement fonctionnelles de différents extraits de *R.officinalis* de spectre FT-IR.

Nombres d'ondes	Groupement correspondant	Intensité d'Ext Hex	Intensité d'Ext Chl	Intensité d'Ext AcEt	Intensité d'ExtMeOH	Fonction ou liaison
3200-3500	O-H	Large et plus faible	large et faible	large et faible	Forte et large	Phénols
2850-3000	C-H	Intense	Faible	Faible	Très faible	Alcane
1680-1730	C=O	Intense	Intense	Intense	Intense	Carbonyle
1450-1600	C=C	Intense	Intense	Intense	Intense	Alcène
1100-1360	C-O	Intense	moyenne	Moyenne	Intense	Ester.Ether
1030-1080	-C-O-C-	Intense	Faible	Faible	Intense	Ester
900-1000	C-H	Faible	Faible	Faible	Faible	C=CH <sub>2</sub>
660-770	C-H	Intense	Faible	Faible	Faible	Aromatique

L'observation générale de ces spectre permet de remarquer la présence des plusieurs pics d'absorption dont les plus important sont :

- La présence de vibration entre [3200 et 3500] cm<sup>-1</sup> est liée à la présence d'une liaison groupe hydroxyle (**O-H**),
- Entre [1680 et 1730] cm<sup>-1</sup> un pic net est attribué au groupe carbone-oxygène ou carbonyle (**C=O**),
- Une bande intense située entre [1450 et 1600] cm<sup>-1</sup> cette bande attribuée à la liaison (**C=C**) d'un alcène,
- Entre [1100 et 1360] cm<sup>-1</sup> un pic net est associé à la présence d'une simple liaison (**C-O**) [68],
- On note l'apparition de vibrations entre [1030 et 1080] cm<sup>-1</sup> associées à la présence d'une liaison acide carboxylique (**C-O**) [69],
- Les bandes faibles entre [900 et 1000] cm<sup>-1</sup> pourraient être en raison de la flexion (**C-H**) et des groupes terminaux (**C=CH<sub>2</sub>**) respectivement [70],

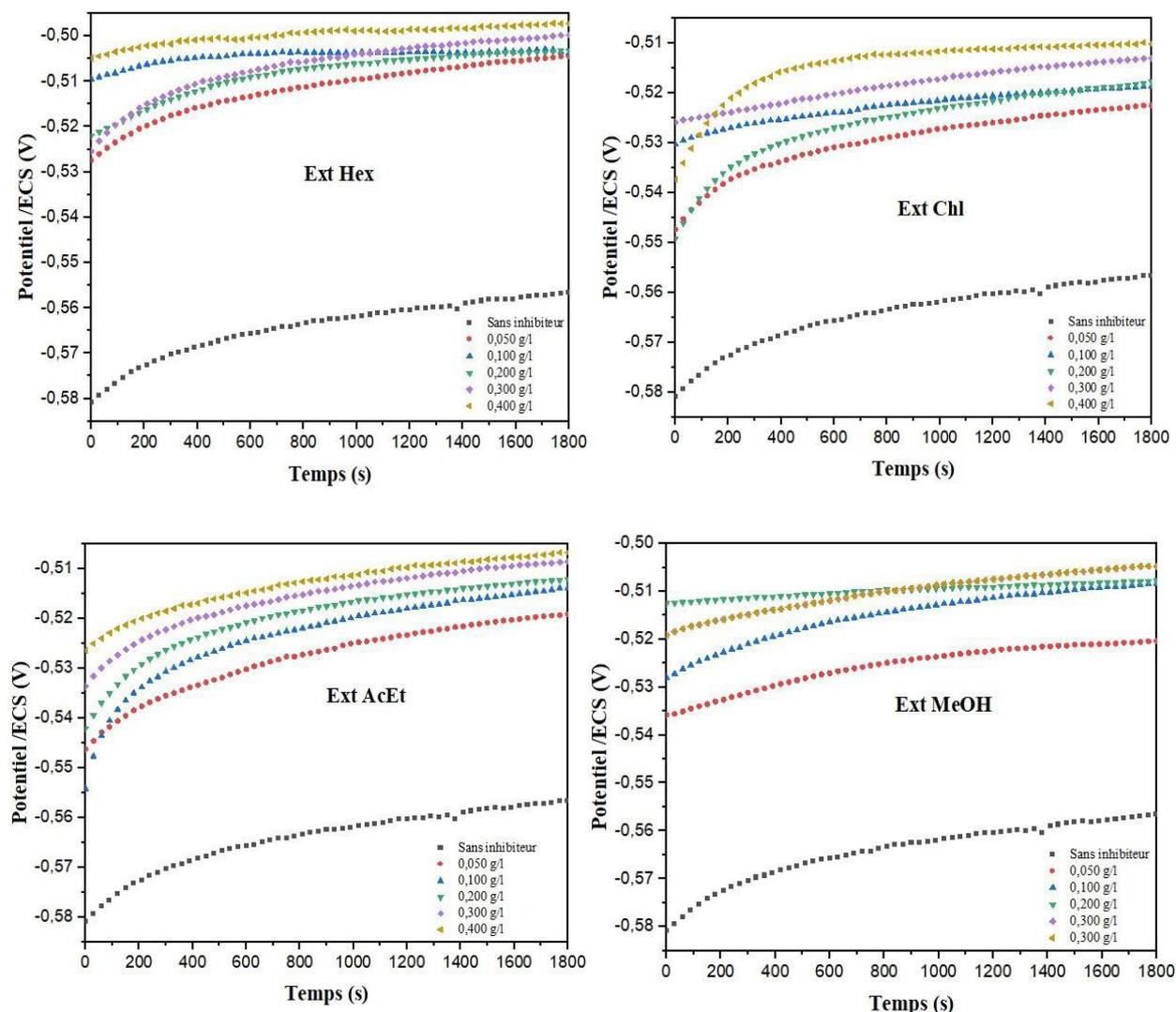
• Les bandes faibles entre [660 et 770]  $\text{cm}^{-1}$  cette bande attribuée à la liaison (C-H) aromatique. Les composés les plus importants présents dans les Extrait de *Rosmarinus officinalis* sont l'acide rosmarinique, l'acide carnosique et le carnosol, qui sont principalement responsables de la présence d'antioxydants, d'inflammation et d'anti-cancérigènes [70].

### IV.3. Méthodes électrochimiques :

#### IV.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (P.C.O) :

Le potentiel libre ou potentiel de corrosion de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5M) en absence et en présence de différentes concentrations des extraits de plante étudiée a été suivi en fonction du temps d'immersion.

Les courbes obtenues pour une durée d'immersion de 1800s et pour différentes concentrations en inhibiteur sont représentées sur la (Figure IV.7)



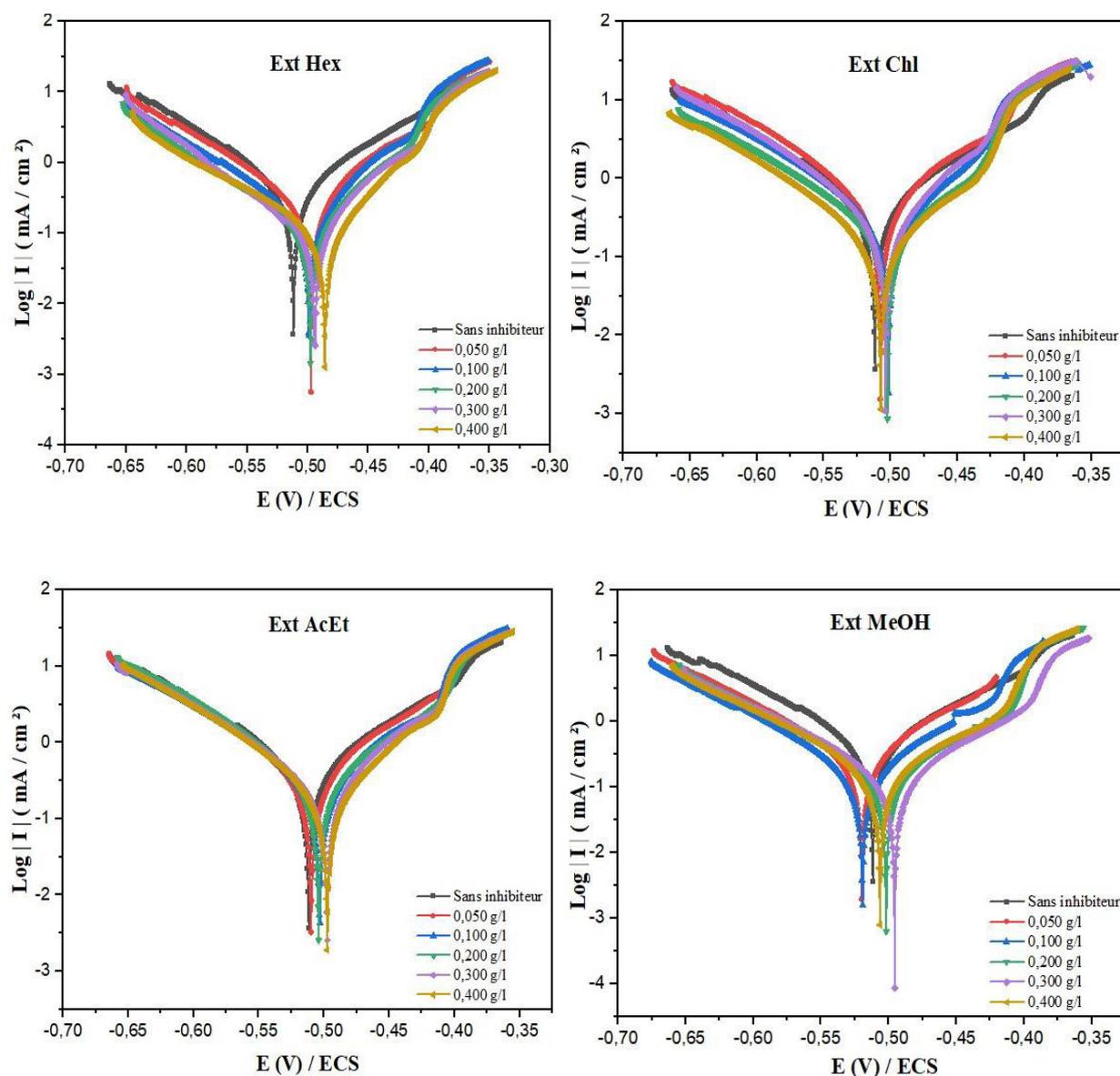
**Figure IV.7 :** Variation de potentiel libre de l'acierXC48 dans une solution acide sulfurique 0,5M avec différentes Concentrations d'extraits de *R.officinalis* en fonction du temps d'immersion.

D'après la (Figure IV.7), Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, nous observons un déplacement marqué du potentiel vers des valeurs plus positives (anodiquement). Ce déplacement du potentiel de corrosion peut-être expliqué par l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier XC48 [71].

Toutefois les valeurs obtenues de potentiel sont dépendantes de la concentration.

### IV.3.2. Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier XC48 en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M à température ambiante, en l'absence et en présence de différentes concentrations des extraits de *R.officinalis* sont présentées dans la (Figures IV.8) ci-dessous.



Figures IV.8 : Les courbes de Tafel de l'acier XC48 dans  $H_2SO_4$  0,5M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits de *R.officinalis*.

On observe que la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ) diminue significativement avec l'augmentation de la concentration des extraits.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodiques et anodiques ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ), l'efficacité inhibitrice  $EI_p$  (%) pour différentes concentrations des extraits en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M sont présentées dans le **tableau IV.2**.

L'efficacité inhibitrice  $EI$  (%) est donnée par l'équation (II.7).

$$EI (\%) = \frac{I_{\text{corr}} - I^{\circ} \text{corr}}{I_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

Où :  $I_{\text{corr}}$  et  $I^{\circ} \text{corr}$  sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

**Tableau IV.2** : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M sans et avec différentes concentrations en inhibiteur.

Concentration (g/l)	$E_{\text{corr}}$ (mv/ECS)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)
<b>Blanc</b>	-511,392	577,392	115,6	112,4	-
<b>Ext Hex</b>					
<b>0,050</b>	-497,287	294,069	73,4	108,6	49,07
<b>0,100</b>	-499,09	180,162	65,4	94,8	68,80
<b>0,200</b>	-497,692	147,185	74,0	110,7	74,51
<b>0,300</b>	-494,174	138,143	68,5	112,5	76,07
<b>0,400</b>	-485,885	125,017	67,8	120,2	78,35
<b>Ext Chl</b>					
<b>0,050</b>	-507,693	474,021	79,6	91,1	17,90
<b>0,100</b>	-501,608	315,571	87,1	96,6	45,35
<b>0,200</b>	-502,36	280,494	111,3	112,9	51,42
<b>0,300</b>	-503,936	260,189	69,5	78,7	54,94
<b>0,400</b>	-507,547	194,0	101,0	100,4	66,40
<b>Ext AcEt</b>					
<b>0,050</b>	-509,759	479,326	110,5	106,7	16,98
<b>0,100</b>	-504,227	330,182	95,5	92,1	42,81
<b>0,200</b>	-496,226	223,596	66,2	76,8	61,27
<b>0,300</b>	-502,939	201,912	64,9	77,4	65,03
<b>0,400</b>	-497,89	190,634	65,1	79,7	66,98
<b>Ext MeOH</b>					
<b>0,050</b>	-520,002	322,907	89,8	106,2	44,07
<b>0,100</b>	-519,342	216,797	100,4	108,3	62,45
<b>0,200</b>	-501,919	206,84	108,8	109,9	64,18
<b>0,300</b>	-495,508	177,53	104,7	109,2	69,25
<b>0,400</b>	-506,75	106,844	73,3	77,3	81,50

L'observation du tableau ci-dessus montre qu'après l'ajout des inhibiteurs, la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ) diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de ces derniers. Tandis que le pourcentage de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de leur concentration pour atteindre une valeur maximale de 81.50 % à 0.4 g/l pour Ext MeOH ; 66.98 % à 0,400 g/l pour Ext AcEt , 66.40 % à 0,400 g/l pour Ext Chl et 78.35 % à 0,400 g/l pour Ext Hex .Cela peut être expliqué par la présence des hétéroatomes tels que N et O qui ont tendance de s'adsorber sur l'acier grâce au mécanisme d'interaction donneur-accepteur pour former une barrière de protection qui empêche le métal de subir la corrosion [72].

Les pentes de Tafel  $\beta_c$  et  $\beta_a$  changent lors de l'addition de ces inhibiteurs. L'allure et les déplacements des potentiels de corrosion montrent que notre inhibiteur est considéré anodique dans les extraits d'hexane, chloroforme et l'acétate d'éthyle et mixte dans le cas d'extrait de méthanol, ce qui signifie que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur les sites anodiques et cathodiques [73].

#### IV.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les essais ont été effectués dans la gamme de fréquence 100 KHz-10 mHz, à circuit ouvert et en utilisant un signal sinusoïdal d'amplitude 10 mV associé à un logiciel EC-Lab. (11.50). Les concentrations des inhibiteurs utilisées dans cette technique sont les mêmes que celles utilisées dans la technique des courbes de polarisation. Le diamètre du demi-cercle du tracé de Nyquist correspond à la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ). L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier XC48 est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation (II.6).

$$E \% = \frac{R_{tc} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}} \times 100$$

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier XC48 en milieu  $H_2SO_4$  0,5M. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs Ext Hex ,Ext chl , Ext AcEt et Ext MeOH sont représentés sur les ( **Figures IV.9** ) .

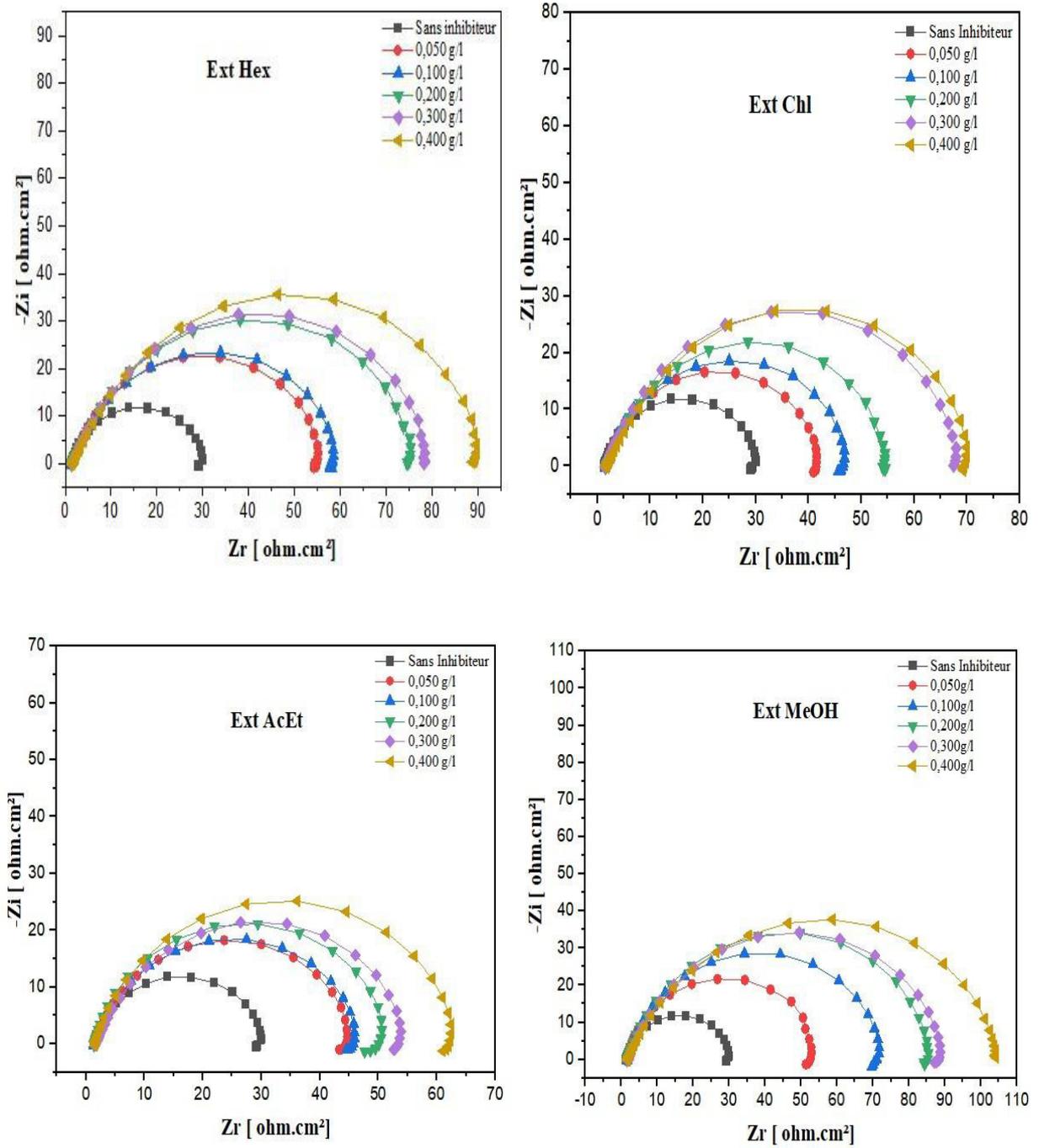


Figure IV.9 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 pour différentes concentrations des extraits en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M

Les diagrammes d'impédance obtenus présentent une seule boucle capacitive en l'absence et en présence des extraits, leur diamètre augmente à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Cette augmentation peut être due à l'adsorption d'Ext Hex, Ext Chl, Ext AcEt et Ext MeOH, formant un film d'inhibiteur résistant sur la surface métallique [74].

La création d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode peut conduire à une réduction de la capacité d'accroissement de la concentration des extraits [75]. La charge électronégative des hétéroatomes présents dans les extraits et la charge électropositive de la surface de l'acier XC48 peuvent être utilisées pour expliquer ce phénomène [76].

Dans les diagrammes de Nyquist présentés à la (**figure IV.4**), l'augmentation des contributions résistives aux fréquences les plus basses se traduit par l'accroissement du diamètre des demi-cercles, ce qui peut être observées en augmentant la concentration des extraits.

Les valeurs de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  comportant un CPE ont été calculées en utilisant l'équation (IV.3) et l'efficacité inhibitrice EI de corrosion de l'acier a été estimée par la relation (IV.4):

$$C_{dl} = \sqrt[n]{R_{tc}^{1-n} \cdot Q} \quad (IV.3)$$

Avec  $R_{tc}$  représente la résistance de transfert de charge,  $Q$  l'amplitude de CPE et  $n$  paramètre de déviation.

L'efficacité inhibitrice peut être calculée à partir de la relation

$$EI \text{ (\%)} = \frac{R_{tc} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}} \cdot 100 \quad (IV.4)$$

Où  $R_{tc}$  et  $R_{tc}^{\circ}$  sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avec et sans inhibiteur respectivement.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (EI %) pour différentes concentrations de l'extrait obtenues par l'impédance electrochimique sont réunies dans le **Tableau-IV.3**.

**Tableau IV.3:** Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier XC48 à obtenus à différentes concentrations d'inhibiteurs en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M

Concentratin (g/l)	R <sub>s</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	Q (μF cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>tc</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	Cdl (μF.cm <sup>-2</sup> )	EI (%)
<b>Blanc</b>	1,33	0,001020	0,851	28,08	547,03	-
<b>Ext Hex</b>						
<b>0,050</b>	1,466	0,000807	0,833	55,28	432,17	49,20
<b>0,100</b>	1,327	0,000891	0,807	59,35	441,23	52,69
<b>0,200</b>	1,492	0,000887	0,788	77,66	432,41	63,84
<b>0,300</b>	1,520	0,000901	0,787	80,72	443,37	65,21
<b>0,400</b>	1,449	0,000842	0,751	93,79	362,72	70,06
<b>Ext Chl</b>						
<b>0,050</b>	1,534	0,000708	0,844	40,88	367,24	31,31
<b>0,100</b>	1,479	0,000801	0,835	45,97	416,70	38,92
<b>0,200</b>	1,725	0,001125	0,806	54,96	575,46	48,91
<b>0,300</b>	1,529	0,001008	0,794	69,31	505,79	59,49
<b>0,400</b>	1,808	0,000744	0,778	95,51	350,16	70,60
<b>Ext AcEt</b>						
<b>0,050</b>	1,635	0,000543	0,8630	43,42	299,46	35,33
<b>0,100</b>	1,411	0,000377	0,8843	48,60	223,13	42,22
<b>0,200</b>	1,383	0,000679	0,8412	45,08	351,53	37,71
<b>0,300</b>	1,675	0,000864	0,8075	53,54	415,25	47,55
<b>0,400</b>	1,549	0,000348	0,8543	61,37	180,52	54,24
<b>Ext MeOH</b>						
<b>0,050</b>	1,429	0,000459	0,8697	52,08	262,48	46,08
<b>0,100</b>	1,648	0,000275	0,8541	70,37	140,17	60,10
<b>0,200</b>	1,626	0,000376	0,8364	84,55	191,23	66,79
<b>0,300</b>	2,030	0,000304	0,8152	87,86	133,67	68,04
<b>0,400</b>	1,682	0,000437	0,7586	105,4	164,21	73,36

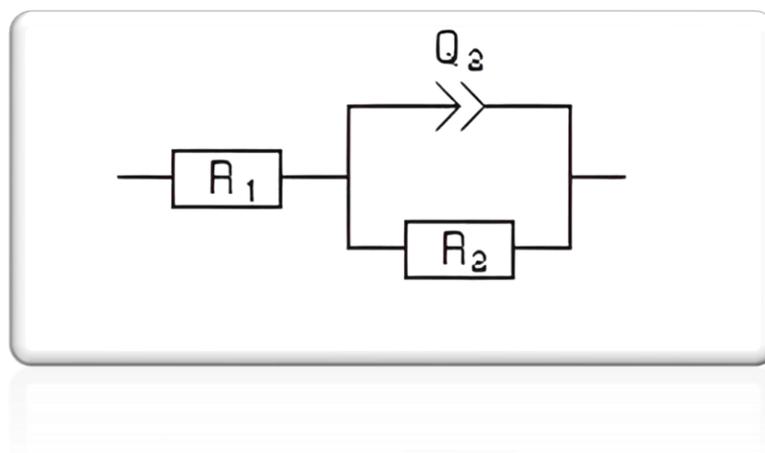
À partir de ce tableau nous pouvons faire les remarques suivantes :

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de **70.06 %** pour l'Ext Hex, **70,60 %** pour l'Ext Chl, **54,24 %** pour l'Ext Hex et **73,36 %** pour l'Ext MeOH respectivement à la concentration de 0,004 g/l. ces comportements confirment en plus que ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide sulfurique. La résistance de transfert de charge augmente avec la concentration de l'inhibiteur.

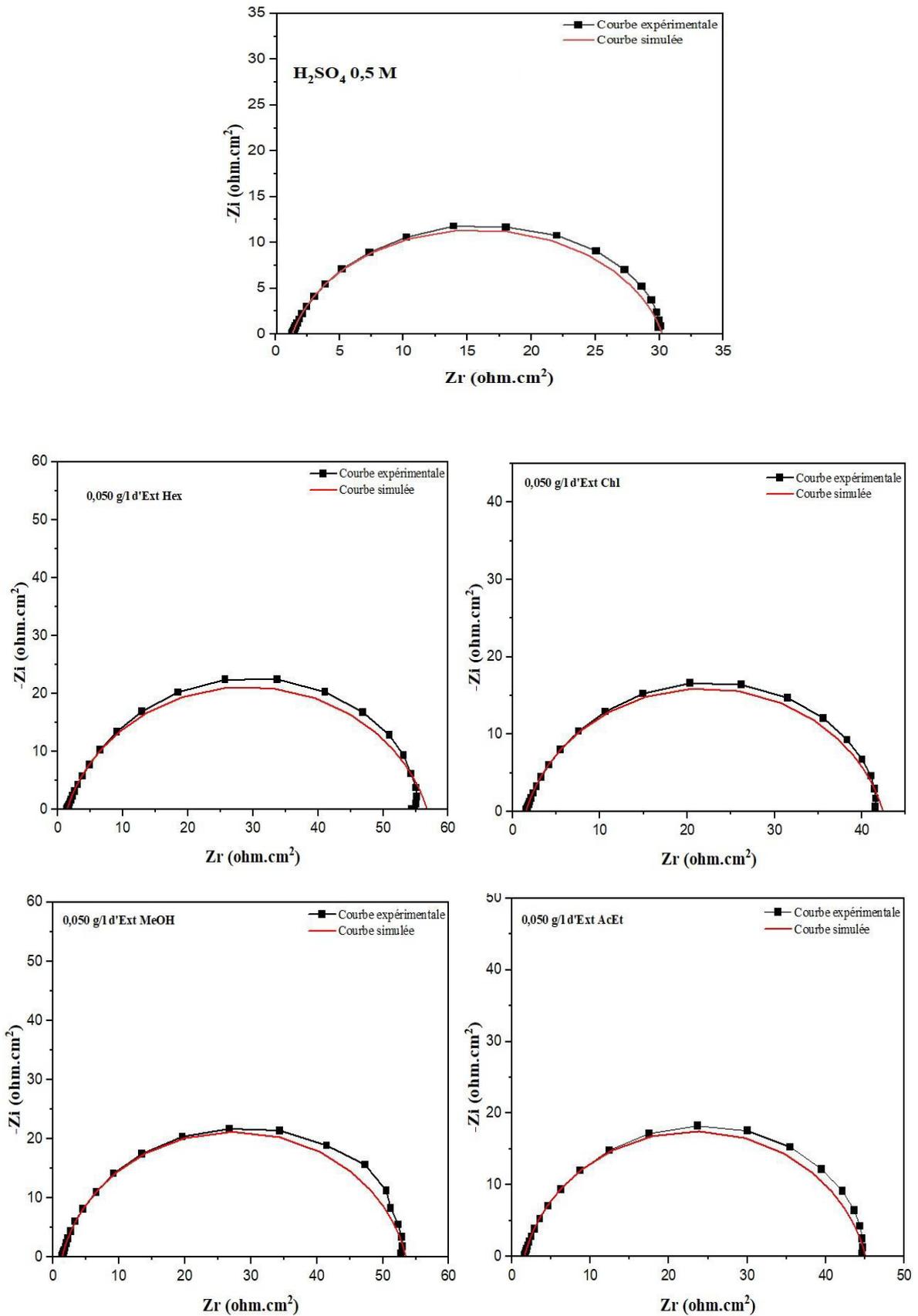
Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec ceux obtenus par polarisation potentiodynamique.

#### IV.3.4. Simulation du circuit électrique équivalent :

Les graphiques SIE doivent être ajustés avec des circuits électriques équivalents pour étudier en profondeur le type d'inhibition de la corrosion. Il est évident, d'après les spectres d'impédance de (**figure IV.10**) l'interface acier/acide peut être approximée par un circuit équivalent avec une seule constante de temps. Nous avons choisi le circuit équivalent basé sur des tests de simulation avec le logiciel ZSimDemo 3.30d. Ce circuit est composé de la résistance de transfert de charge ( $R_2 = R_{tc}$ ), la résistance de l'électrolyte ( $R_1 = R_e$ ) et  $Q_2$  l'élément à phase constante (CPE : constant phase élément). Ce circuit s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques.



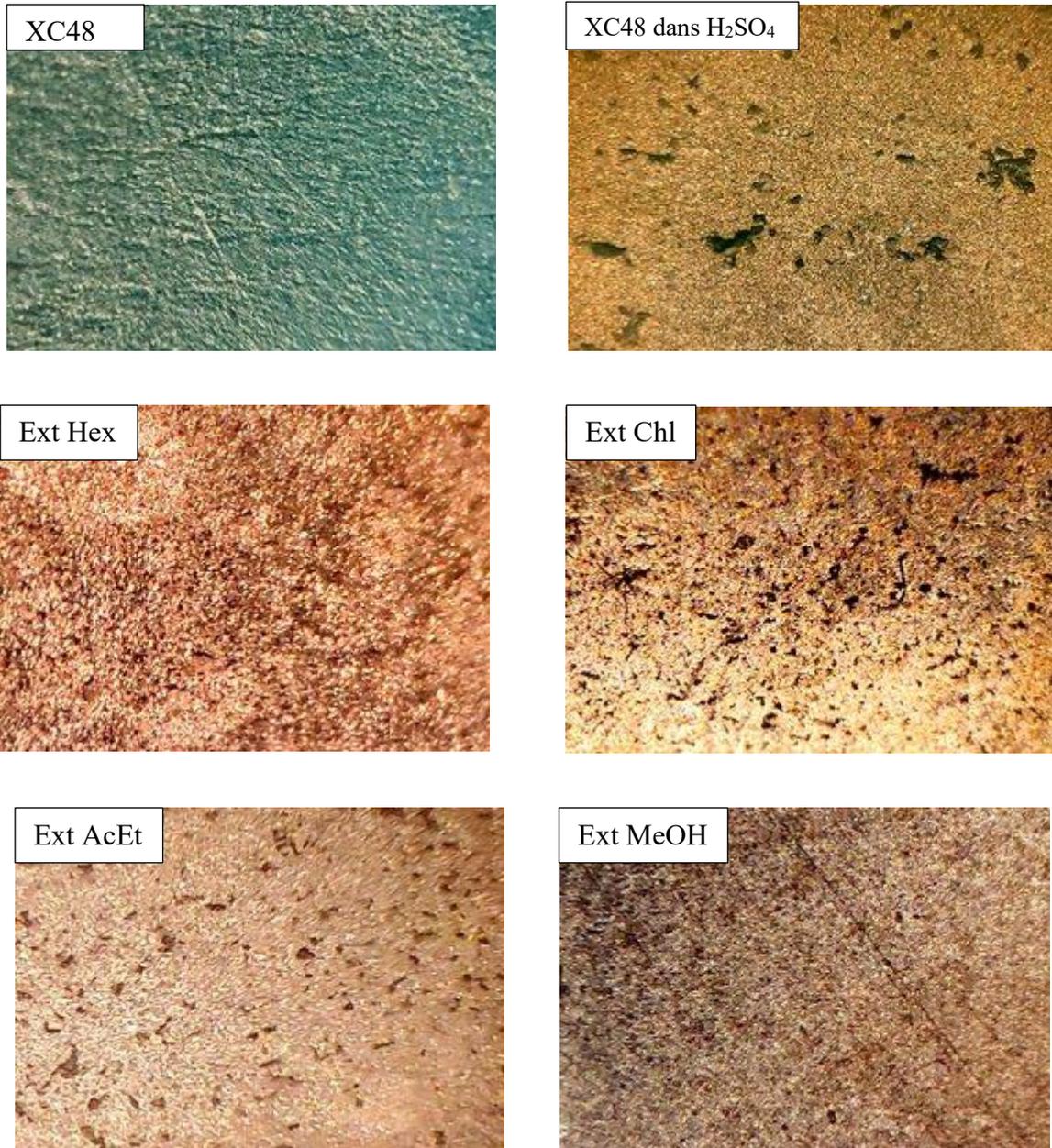
**Figure IV.10 :** Circuit électrique équivalent de l'interface acier XC48 /solution  $H_2SO_4$  0,5M en absence ou en présence d'inhibiteur des extraits.



**Figure.IV.11** : Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier XC48 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M sans et avec de concentration (0,050 g/l) des extraits de *R. officinalis*.

**IV.4. Etude de la morphologie de la surface :**

Après 24 h d'immersion dans  $H_2SO_4$  à 0,5 M en absence et en présence de nos inhibiteur à (0,400 g /l).L'examen de la morphologie de la surface a été effectué à l'aide d'un microscope binoculaire type (ST-40-2L).



**Figure IV.12 :** Images de l'acierxcXC48, prises par microscope binoculaire, après 24 heures d'immersion dans  $H_2SO_4$  à 0,5 M, sans et avec de concentration (0,400 g/l) des extraits de *R.officinalis*.

La (**figure IV.12**) montre clairement que l'acier subit une corrosion sur la surface après 24 h d'immersion pour à milieu  $H_2SO_4$  à 0,5 M en absence d'inhibiteur, nous observons l'apparition de piqûres de différentes tailles et des zones grises correspondant aux pellicules d'oxyde de fer. Par contre, en présence d'inhibiteur nous constatons l'absence des piqûres à la surface de l'échantillon ; ce qui indique que la surface est couverte par un film protecteur.

# Conclusion et Perspectives

### Conclusion et perspectives

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'effet inhibiteur de quelques extraits de la plante *Rosmarinus officinalis* été préparés en utilisant des solvants à polarité croissante (l'hexane, le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le méthanol) sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide  $H_2SO_4$  à 0,5 M.

Pour atteindre ces objectifs nous avons effectué au niveau du laboratoire des caractérisations de ces extraits par spectroscopie (Ultra-violet et FT-IR) et une série de mesures électrochimiques : évolution du potentiel libre, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimiques.

Cette étude a été complétée par l'analyse de surface de notre acier par microscopie binoculaire. Ceci, nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- ✓ On peut conclure qu'en termes de rendement l'extrait de méthanol donne le meilleur rendement, suivi par l'extrait de Chloroforme, puis l'extrait d'acétate d'éthyle et en fin l'extrait de l'Hexane.
- ✓ La caractérisation des extraits permet de révéler la présence des transitions électroniques caractéristiques des groupes fonctionnels contenant des atomes à caractère inhibiteur qui peuvent se fixer sur la surface du métal ;
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Elle atteint des valeurs maximales de 78.35, 66.40, 66.98 et 81.50 % pour Ext Hex, Ext Chl, Ext AcEt et Ext MeOH, respectivement .
- ✓ Les diagrammes d'impédance de Nyquist des extraits étudiés sont constitués d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ).
- ✓ Les analyses de la surface de l'acier par microscopie binoculaire ont confirmé la formation d'une couche protectrice lors de l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier. Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail :
- ✓ L'identification précise des constituants de chaque extrait, par HPLC et par CG-MS.
- ✓ Caractérisation du film inhibiteur par : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS), Diffraction des rayons X (DRX), Analyse dispersive des rayons X (EDX).
- ✓ Les recherches peuvent être concentrées sur la formulation des mélanges des extraits efficaces (l'effet de synergie) dans les conditions réelles du fonctionnement.
- ✓ Etude de l'effet de la température ; Etude de l'effet hydrodynamique

# Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Z. A. El Caid, D. B. Left, M. Zertoubi, *Journal of Molecular Structure*. **2024**, 1300, 137218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137218>.
- [2] O. Amel, *Effets Des Inhibiteurs Verts Sur La Corrosion Des Aciers Ordinaires Dans Deux Milieux Acides*, PhD Thesis, Université Badji Mokhtar De Annaba **2019**.
- [3] N. Saigaa, *Etude de La Résistance à La Corrosion d'un Acier Au Carbone Par Des Extraits de Plante et de Leur Effet Biologique*, PhD Thesis, Université Echahid Cheikh Larbi-Tebessi-Tébessa **2024**.
- [4] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surfaces Des Métaux*, Vol. 12, PPUR Presses Polytechniques **2003**.
- [5] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, *Journal of alloys and compounds*. **2001**, 323, 855–858.
- [6] <https://di.univ-blida.dz/jspui/handle/123456789/6661>
- [7] H. Tas, *Petit Guide de La Flore de Kabylie et d'ailleurs*, Les Editions Du Net **2023**.
- [8] G. L. G. Heuze, *Les Plantes Industrielles* **1891**.
- [9] M. L. Crouch, *Details about Rosemary (Rosmarinus Officinalis): How to Grow It, Use It Medicinally, Culinarily and Scientific Studies Explaining How It Works to Treat Specific Ailments*, BookBaby **2023**.
- [10] F. A. Bekkara, L. Bousmaha, S. T. Bendiab, J. B. Boti, J. Casanova, *Biologie & Santé*. **2007**, 7 (1).
- [11] M. A. Thorsen, K. S. Hildebrandt, *Journal of Chromatography A*. **2003**, 995 (1–2), 119–125.
- [12] P. Quezel, S. Santa, *CNRS, Paris*. **1963**, 2.
- [13] J.-C. Rameau, D. Mansion, G. Dumé, C. Gauberville, *Flore Forestière Française Tome 3, Région Méditerranéenne: Guide Écologique Illustré*, Vol. 3, CNPF-IDF **2008**.
- [14] H. Panda, *Inc., New Delhi, India*. **2009**.
- [15] J. Leybros, P. Frémeaux, *Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur J*. **1990**, 1, 077.
- [16] J. Leybros, P. Frémeaux, *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*. **1990**, 2, J2780. 1-J2780. 21.
- [17] A. Groubert, *Techniques d'extraction Végétale* **1984**.
- [18] B. B. Amor, *Maitrise de l'aptitude Technologique de La Matière Végétale Dans Les Opérations d'extraction de Principes Actifs: Texturation Par Détente Instantanée Contrôlée (DIC)*, Université De La Rochelle **2008**.
- [19] J. Vercauteren, C. Chèze, J. Triaud, *Polyphenols 96: 18th International Conference on Polyphenols, Bordeaux (France), July 15-18, 1996*, Institut National De La Recherche Agronomique **1998**.
- [20] [https://moodle.univ-medea.dz/pluginfile.php/64884/mod\\_resource/content/1/Chapitre%20III.pdf](https://moodle.univ-medea.dz/pluginfile.php/64884/mod_resource/content/1/Chapitre%20III.pdf)
- [21] S. M. Mounir, K. Allaf, *Dakar: P3A-UCAD-ESP*. **2007**, 7.
- [22] MARFART, Pierre. Modification du produit liées à la congélation. Génie industriel alimentaire, 1996, 192-203.
- [23] R. Audubert, *Les ions en solution, interactions et décharges (2). Cinétique électrochimique*, FeniXX **1955**.
- [24] B. Grosogeat, P. Colon, *Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*. **2009**.
- [25] D. Landolt, *Traité Des Matériaux: Corrosion et Chimie de Surfaces Des Métaux. Vol. Correct 245 12*, Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes **1997**.
- [26] B. Grosogeat, P. Colon, *Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*. **2009**.
- [27] M. Koudelka, J. Sanchez, J. Augustyński, *Journal of the Electrochemical Society*. **1982**, 129 (6), 1186.
- [28] D. Nadir, R. Rabah, *LivreEdition*. **2004**, 1, 4278.
- [29] J. P. Millet, *Durabilité et Corrosion (Cours Master Science et Technologie Des Matériaux)*, Pitesti **2008**.
- [30] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel S.-C. Production, *Corrosion et Inhibition Des Puits et Collectes*, Technip **1981**.
- [31] O. BELAHSEN, *Comportement à La Corrosion Électrochimique de l'acier 32CrMoV13 Nitruré Par Procédé Plasma*, Université De Annaba-Badji Mokhtar **2008**.
- [32] R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*, Editions TECHNIP **2009**.
- [33] J.-J. Lamoureux, *Précis de corrosion*, Masson. **1994**.
- [34] MEHIBIL, R. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda, 2008.
- [35] C. Rochemaix, *Oxydoréduction - Électrochimie, Thermodynamique et Cinétique*, ELLIPSES **2021**.
- [36] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, EPFL Press **2003**.
- [37] S. Harouaka, *Influence de La Température et de l'agitation Du Liquide de Refroidissement Sur La Tenue à La Corrosion Des Alliages d'aluminium Utilisés Dans l'industrie Automobile*, PhD Thesis, Université Du 20 Août 1955 Skikda **2013**.

## Références bibliographiques

- [38] N. Bouamama, S. Madene, *Université Abderrahmane MIRA Bejaia*. **2015**.
- [39] R. François, *Corrosion et Dégradation Des Matériaux Métalliques: Compréhension Des Phénomènes et Applications Dans l'industrie Pétrolière et Des Procédés*, Éd. Technip **2009**.
- [40] D. Feron, C. Guerre, D. G. Briceno, **2018**.
- [41] J. Philibert, P. Combrade, Y. Bréchet, A. Vignes, *Métallurgie: du minerai au matériau*, Dunod **2002**.
- [42] ZAKARIAE, Bensouda. Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire 2018.
- [43] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, EPFL Press **2003**.
- [44] "Endommagement par corrosion sous contrainte de tuyauteries connectées au circuit primaire principal de réacteurs d'EDF," <https://www.irsn.fr/actualites/endommagement-par-corrosion-sous-contrainte-tuyauteries-connectees-circuit-primaire> (Accessed on June 11, 2024), **n.d.**
- [45] S. Audisio, G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, EPFL Press **2010**.
- [46] Mol, Arjan. "Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals 2016.
- [47] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.-P. Millet, B. Normand, *Electrochimica Acta*. **2005**, 51 (6), 1076–1084.
- [48] K. Aramaki, *Corrosion Science*. **2001**, 43 (11), 2201–2215.
- [49] I. M. Zin, S. B. Lyon, V. I. Pokhmurskii, *Corrosion Science*. **2003**, 45 (4), 777–788.
- [50] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, John Wiley & Sons **2012**.
- [51] RATIBA, Mehibel. "Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium 2008.
- [52] N. M'Hiri, *Tunis: Université de Lorraine*. **2015**.
- [53] W. MEKHAZNA, *Adsorption et Inhibition de La Corrosion d'un Composé Organique contenant Du Soufre Sur Un Acier Doux dans Des Solutions de HCl et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Université Laarbi Tebessi Tebessa **2017**.
- [54] V. Ghetta, J. Fouletier, P. Taxil, *Sels fondus à haute température*, EPFL Press **2009**.
- [55] "Figure 10 : Représentation schématique d'un système de corrosion...," [https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-dun-systeme-de-corrosion-echelle-semi-log\\_fig5\\_330225278](https://www.researchgate.net/figure/Representation-schematique-dun-systeme-de-corrosion-echelle-semi-log_fig5_330225278) (Accessed on May 14, 2024), **n.d.**
- [56] H. Hamani, *Synthèse, Caractérisation et Étude Du Pouvoir Inhibiteur de Nouvelles Molécules Bases de Schiff. Setif: Université Ferhat Abbas–Setif*, These De Doctorat **2015**.
- [57] "THÈSE DE DOCTORAT. Présentée par. Malika SERGHINI IDRISSE. Discipline : Chimie- Physique Spécialité : Matériaux et Environnement - PDF Free Download," <https://docplayer.fr/88101220-These-de-doctorat-presentee-par-malika-serghini-idrissi-discipline-chimie-physique-specialite-materiaux-et-environnement.html> (Accessed on June 11, 2024), **n.d.**
- [58] D. Landolt, *Traité Des Matériaux: Corrosion et Chimie de Surfaces Des Métaux. Vol. Correct 245 12*, Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes **1997**.
- [59] P. Quezel, S. Santa, *Centre national de la recherche scientifique, Paris, France*. **1963**, 2, 19–23.
- [60] K. R. Markham, *Techniques of Flavonoid Identification*. **1982**.
- [61] R. Bettahar, *Mémoire de Master. Université de Mostaganem (Algérie)*. **2015**.
- [62] "CONCEPTION DE SURFACES VERSATILES PAR PLASMA OXYGENE," <http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Plasma/spectro1.html> (Accessed on May 15, 2024), **n.d.**
- [63] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2017**, 70, 331–344. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.026>.
- [64] N. Kheyar, D. Meridja, K. Belhamel, **2013**.
- [65] R. Hamitouche, A. Benakli, *Synthèse et Caractérisation Physico-Chimiques D'un Antiépileptique" Phénytoïne"*, PhD Thesis, UMMTO **2017**.
- [66] M. M. Sahoo, O. Perach, A. Shachter, I. Gonda, A. Porwal, N. Dudai, I. Herrmann, *Industrial Crops and Products*. **2022**, 187, 115292.
- [67] M. N. Criado, M. J. Motilva, M. Goni, M. P. Romero, *Food chemistry*. **2007**, 100 (2), 748–755.
- [68] A. Belakhdar, H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, H. Lahbib, Y. B. Amor, A. Erto, M. Balsamo, Y. Benguerba, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2020**, 606, 125458.
- [69] K. J. Mintz, M. Bartoli, M. Rovere, Y. Zhou, S. D. Hettiarachchi, S. Paudyal, J. Chen, J. B. Domena, P. Y. Liyanage, R. Sampson, *Carbon*. **2021**, 173, 433–447.
- [70] B. A. A. Jahdaly, *Arabian Journal of Chemistry*. **2023**, 16 (1), 104411. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104411>.

- [71] M. El Faydy, F. Benhiba, A. Berisha, Y. Kerroum, C. Jama, B. Lakhrissi, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, *Journal of Molecular Liquids*. **2020**, *317*, 113973.
- [72] A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M. W. Jawich, I. B. Obot, *Journal of Molecular Liquids*. **2018**, *250*, 50–62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.160>.
- [73] Z. Sanaei, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2019**, *69*, 18–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.013>.
- [74] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, *Desalination*. **2009**, *237* (1), 175–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.031>.
- [75] M. A. Hegazy, *Corrosion Science*. **2009**, *51* (11), 2610–2618. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.046>.
- [76] T. Arslan, F. Kandemirli, E. E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, *Corrosion Science*. **2009**, *51* (1), 35–47.

**Résumé :**

Le but de ce travail est l'étude de l'influence de la concentration des extraits de *Rosmarinus officinalis*, utilisé comme inhibiteur sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans le milieu  $H_2SO_4$  0.5 M. Pour évaluer le pouvoir inhibiteur de notre extraits, les extraits ont été préparés en utilisant des solvants à polarité croissante (l'hexane, le chloroforme, l'acétate d'éthyle et le méthanol). Ont été caractérisées en utilisant plusieurs techniques : optiques (UV-Visible et FTIR) et morphologiques (microscopie). Ensuite, nous avons eu recours aux techniques électrochimiques stationnaire et transitoire. Les résultats ont montré que ces extraits réduisent la vitesse de corrosion de l'acier XC48 et que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits utilisés comme inhibiteurs verts. Le meilleur rendement et les meilleures efficacités ont été obtenus dans le cas de l'extrait méthanolique. L'étude au microscope a confirmé que l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 par ces inhibiteurs se fait par l'adsorption des molécules d'extrait sur la surface du métal. Le milieu  $H_2SO_4$  0.5 M entraîne une corrosion généralisée de l'acier XC48, tandis que l'acier est soumis à une attaque de type par piqûres localisée.

**Mots clés :** Acier XC48, *Rosmarinus officinalis*, Extraits, Corrosion, Inhibiteur.

**Abstract :**

This work aims to study the influence of the concentration of *Rosmarinus officinalis* extracts, used as an inhibitor, on the efficiency of this extracts in inhibiting the corrosion of the steel XC48 en 0.5 M  $H_2SO_4$ . To evaluate the inhibitory power of our extracts, the extracts were prepared using solvents with increasing polarity (hexane, chloroform, ethyl acetate and methanol). Then, we used stationary and transient electrochemical techniques. The results showed that these extracts reduce the corrosion rate of XC48 steel and the inhibition efficiency increases with increasing concentration of the extracts used as green inhibitors. The best yeild and the best effciciency wer obtained in the case of méthanolic extract. The microscopic study confirmed that the inhibition of corrosion of XC48 steel by these inhibitors is done by the adsorption of extract molecules on the surface of the metal. The  $H_2SO_4$  0.5 M medium leads to widespread corrosion of the XC48 steel, while the steel is subjected to localized pitting-type attack.

**Keywords :** XC48 steel, *Rosmarinus officinalis*, Extracts, Corrosion, Inhibitor.

## ملخص:

ان الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير تركيز مستخلصات (*Rosmarinus officinalis*)، المستخدمة كمثبط، على فعالية تثبيط تآكل الفولاذ (XC48) في وسط حمض الكبريت 0.5 مول / لتر. لتقييم القوة المثبطة لمستخلصاتنا، تم تحضير المستخلصات باستخدام مذيبات ذات قطبية متزايدة (الهكسان، الكلوروفورم، أسيتات الإيثيل والميثانول). وقد تميزت باستخدام عدة تقنيات: الطيفية (الطيفية فوق البنفسجية والمرئية والمطيافية تحت الحمراء) والمورفولوجيا (المجهر). ثم لجأنا إلى تقنيات كهروكيميائية الثابتة والمتعددة. وقد أظهرت النتائج أن هذه المستخلصات تقلل من معدل تآكل الفولاذ (XC48) وأن فعالية التثبيط تزداد مع زيادة تركيز المستخلصات المستخدمة كمثبطات خضراء. أفضل مردود وأفضل فعالية تم الحصول عليها في حالة المستخلص الميثانولي. أكدت الدراسة المجهرية أن تثبيط تآكل الفولاذ (XC48) بواسطة هذه المثبطات يتم عن طريق ادمصاص جزيئات المستخلص على سطح المعدن. وتركيز 0.5 مول / لتر لحمض الكبريت يؤدي إلى التآكل العام للفولاذ (XC48)، في حين يتعرض لهجوم موضعي من نوع التنقر.

**الكلمات الرئيسية:** الفولاذ (XC48)، اكليل الجبل (*Rosmarinus officinalis*)، مستخلص، التآكل، المضبطات.