

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

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 obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : Génie Des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Par

- **BENNENNI Saber**
- **MADACHE Mohamed Ridha**

Intitulé

*Contribution à l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de sauge sur la
corrosion de l'acier en milieu acide*

Soutenu le : 29 /06 / 2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M. BAHAH SALAH</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^{me}. MAGHRAOUI NADJAH</i>	<i>MAA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M^{me} MERZOUGUI MOUFIDA</i>	<i>MAB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2021/2022

THANKS

*In the end, I thank God Almighty, who has bestowed upon us the grace of reason and religion and His success first of all i want to express my deep gratitude for the trust she has given me my Graduation note supervisor **Mrs. MAGHRAOUI NADJAH** . I thank her for her support and its scientific supervision necessary and for their help appreciable, their availability, and their fruitful advice which made it easier for us for the accomplishment of this work, and WE ask God to protect him and prolong his life.*

I would like to thank all the members of the Process Engineering and Environment Laboratory May they receive the expression of my deep gratitude for the pleasant

I would also like to thank everyone who has helped me directly or indirectly for the completion of this thesis.

*****Thank You all*****

Dedication

To my dear parents for all their sacrifices, love, tenderness, support and prayers throughout my studies, for their constant encouragement and moral support,

To my dear brother: Layachi, Amer, Ayoub. for their support and encouragement, to my friends: Hamza, Daoud, Akrem, Mousa, To all my family for their support throughout my university career,

To the person who supported me, who motivated and encouraged me who will be my destiny all my hopes to be with him and did not abandon me, thank you for always being by my side and as a result of your continuous support I am very proud of you bibina .

Last but not least, I wanna thank me,

I wanna thank me for believing in me,

I wanna thank me for doing all this hard work

I wanna thank me for having no days off

I wanna thank me for, for never quitting

I wanna thank me for always being a giver

And tryna give more than I recieve

I wanna thank me for tryna do more right than wrong

I wanna thank me for just being me at all times.

SABER

Dedication

On the occasion of my graduation and my success, I dedicate to my distinguished professors, my father, my mother, my family, and all my friends who supported me. Thank you very much.

Receiving my graduation certificate with the success of our Lord Almighty and your help, encouragement and supplications for me, coming from the heart of my heart.

Sincere thanks and appreciation to the professors and doctors of the college for what they taught us what I had. Thank you, my friends and family.

I dedicate my graduation to personalities who helped me and took my hand to reach this place.

MUHAMMAD

Liste des abréviations

Cr: Chrome.

Fe: ion de Fer.

C: Carbone.

Fe²⁺: ion de Fer.

H₂SO₄: Acide sulfurique.

O: Oxygène.

m: Mètre.

cm: Centimètre.

g: Gramme.

mg: Milligramme.

L: Litre.

pH: Potentiel d'hydrogène.

E: Potentiel.

ΔE: Différence de potentiel.

Δi: Différence de courant.

R_p: Résistance de polarisation.

R_{p(inh)}: Résistance de polarisation du blanc.

β_a et β_c: Pentes de Tafel (anodique et cathodique).

i_{corr}: Densité de courant de corrosion.

Ag/Ag Cl: Electrode de référence Argent chlorure d'argent.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

E_{i=0}: Potentiel à courant nul.

mV: Millivolt.

mA: Milliampère.

Log: Logarithme décimal.

V_{corr}: Vitesse de corrosion.

t: Temps.

F: Constante de Faraday.

T : Température

M: Molarité.

Ox: Oxydant.

Red: Réducteur.

E₀: Potentiel de charge nulle.

n: Nombre de molécule.

B: Bases ; **A**: Acides ; **D**: durs, **M**: mous.

A : Absorbance.

nm: Nanomètre.

mm: Millimètre.

ml: Millilitre.

mmol: Milli mole.

λ_{max}: Longueur d'onde maximale.

UV: Ultraviolet.

CO₂: Dioxyde de carbone.

ISO: Organisation internationale de standardisation.

NACE: National Association of Corrosion Engineers.

H⁺ : Proton.

N. S. P: Azote, Soufre, Phosphore.

E% : Représente le pouvoir ou l'efficacité inhibitrice.

SIE: Spectrométrie d'Impédance Electrochimique.

C_i : Concentration de l'inhibiteur.

E_{el} : représente -l'énergie- électronique.

E_{vib} : l'énergie vibrationnelle.

E_{rot} : l'énergie rotationnelle.

E_{trans} : l'énergie de translation du système.

Liste des figures

Chapitre I : Notions fondamentales sur la Corrosion et les Aciers

Figure I. 1 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	6
Figure I. 2 : Conditions requises à la corrosion galvanique.....	6
Figure I. 3 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.....	7
Figure I. 4 : Schéma de la corrosion caverneuse développée sous joint sur l'acier inoxydable immergé en eau de mer artificielle à 50°C.	7
Figure I. 5 : Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) Formation d'une figure d'attaque.	8
Figure I. 6 : Corrosion sous contrainte.....	8

Chapitre II : Moyens de Protection Contre la Corrosion

Figure II.1 : Réaction Chimique de l'oxydation.....	15
Figure II. 2 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	16

Chapitre III : Caractérisations Et Méthodes D'études expérimentales

Figure III. 1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel....	24
Figure III. 2 : Courbe de polarisation linéaire.....	25
Figure III. 3 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.....	27
Figure III. 4 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.....	28

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Figure IV. 1: Feuilles de sauge.....	31
Figure IV. 2: Montage à reflux.....	32
Figure IV. 3: Filtration de l'extrait.....	32
Figure IV. 4: Montage expérimental.....	34

Figure IV. 5: Courbes des spectres d'ultra-violet de l'extrait de sauge dans l'eau distillée et dans un milieu acide sulfurique 0.5M.	35
Figure IV. 6: Courbe d'étalonnage des poly phénols.....	37
Figure IV. 7: Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier immergé dans 0.5M H ₂ SO ₄ à différentes concentrations de l'inhibiteur.....	38
Figure IV. 8: Courbes de polarisation l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H ₂ SO ₄ en absence et en présence l'inhibiteur à différentes concentrations.	39
Figure IV.9: Courbes de Nyquist de l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H ₂ SO ₄ , en absence et en présence de l'inhibiteur aux différentes concentrations.....	40
Figure IV. 10: Circuit équivalent	41
Figure IV. 11: Courbes de polarisation de l'acier dans 0.5M H ₂ SO ₄ avec 0.004 mg/ml de l'extrait à différentes températures.....	41
Figure IV. 12: Diagrammes d'Arrhenius de Ln V _{corr} contre 1/T pour l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H ₂ SO ₄ en présence d'extrait brut des feuilles de sauge à différentes températures...	42
Figure IV. 13: L'état de transition trace la vitesse de corrosion Ln (V _{corr} /T) en fonction 1/T dans le milieu acide et la d'extrait brut des feuilles de sauge à différentes températures.	43

Liste des tableaux

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Tableau IV. 1: Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de l'acier ordinaire en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.	39
Tableau IV. 2: Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de l'acier ordinaire en absence et en présence de l'inhibiteur à différente concentration ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.....	40
Tableau IV. 3: Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de dans 0.5M H ₂ SO ₄ avec 0.004 mg/ml de l'extrait à différentes températures.....	42
Tableau IV. 4: Paramètres thermodynamiques pour l'acier en présence d'extrait dans 0.5M H ₂ SO ₄	43

Table de Matières

Introduction Générale	2
-----------------------------	---

Chapitre I : Notions fondamentales sur la corrosion et les aciers

Introduction	4
I.1 La Corrosion :	4
I.2 Origine De La Corrosion :	4
I.3 Types De Corrosion :	5
I.4 Corrosion Chimique (Sèche) :	5
I.5 Corrosion Electrochimique (Humide) :	5
I.6 Corrosion Biochimique (Bactérienne) :	5
I.7 Principales Formes De Corrosion :	5
I.8 Corrosion Uniforme Ou Généralisée :	5
I.9 Corrosion Localisée :	5
I.10 Corrosion Par Piqûres :	6
I.11 Corrosion Galvanique Ou Bimétallique :	6
I.12 Corrosion Inter-Granulaire :	6
I.13 Corrosion Caverneuse :	7
I.14 Corrosion Erosion :	7
I.15 Corrosion Sous Contrainte :	8
I.16 Corrosion Par Frottement :	8
I.17 Corrosion Sélective :	8
I.18 Corrosion Fatigue :	8
Conclusion	9

Chapitre II : Moyens de Protection Contre la Corrosion

Introduction	11
II.1 Lutte Contre La Corrosion :	11
II.2 Moyens De Protection Contre La Corrosion :	11
II.2.1 Prévention Par Une Forme Adaptée De La Pièce :	11
II.2.2 Elimination Des Zones Humides :	11
II.2.3 Réduction De L'effet D'érosion Du Fluide Dans La Canalisation :	11

II.3	Protection Par Revêtements :.....	12
II.3.1	Revêtement Métallique :	12
II.3.1.1	Revêtements Anodiques :	12
II.3.1.2	Revêtements Cathodiques :	12
II.3.2	Revêtement Inorganiques Non Métalliques :	12
II.3.3	Revêtements organiques :	13
II.4	Protection Par Inhibiteurs De Corrosion :.....	13
II.4.1	Définition D'un Inhibiteur De Corrosion :	13
II.4.2	Fonctions Essentielles :	13
II.4.3	Classes D'inhibiteurs De Corrosion :	14
II.5	Présentation Des Classes D'inhibiteurs :	14
II.5.1	Selon La Nature Electrochimique :	14
II.5.1.1	Inhibiteurs Anodiques :	14
II.5.1.2	Inhibiteurs Cathodiques :	15
II.5.1.3	Inhibiteurs Mixtes Anodiques/Cathodiques :	16
II.5.2	Selon Leur Composition Chimique :	17
II.5.2.1	Inhibiteurs Organiques :	17
II.5.2.2	Inhibiteurs Inorganiques (Minéraux) :	17
II.5.3	Selon Leur mode d'action :	17
a).	Inhibiteurs d'adsorption :	17
b).	Inhibiteurs passivant :	18
II.6	Domaine D'application :	19
II.6.1	En Milieu Aqueux :	19
II.6.2	En Milieu Organique :	19
II.6.3	phases gazeuses :	19
II.7	Efficacité D'un Inhibiteur De Corrosion.....	19
II.8	Inhibiteurs verts :	19
	Conclusion.....	20

Chapitre III : Caractérisations Et Méthodes D'études expérimentales

Introduction.....	22
III.1 Méthodes D'évaluation De La Corrosion :	22
III.2 Méthodes Electrochimiques :	22
III.2.1 Méthodes Stationnaires :	23
III.2.1.1 Mesure Du Potentiel De Corrosion :	23

III.2.1.2 Méthode De Tafel :	23
III.2.1.3 Méthode de la résistance de polarisation (RP) :	24
III.2.2 Méthodes transitoires :	25
III.2.2.1 Spectrométrie d'impédance électrochimique :	26
III.2.3 Diagrammes d'impédance :	27
III.2.3.1 Diagramme de Nyquist :	27
III.2.3.2 Diagramme de Bode :	28
III.3 Etude thermodynamique :	28
III.4 Spectroscopie UV-vis :	29
Conclusion.....	29

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Introduction.....	31
VI.1 Présentation de plante :	31
VI.1.1 Préparation d'extrait brut de sauge :	31
VI.1.1.1 Produits et Equipements utilisés :	31
Produits :	31
Matériel :	31
VI.1.1.2 Protocole d'extraction :	32
VI.2 Techniques expérimentales d'étude de la corrosion :	33
VI.2.1 Dispositif expérimental et cellule électrochimique :	33
VI.2.1.1 Potentiostat :	33
VI.2.1.2 Cellule électrochimique :	33
VI.2.1.3 Micro –ordinateur :	33
VI.3 Préparation des échantillons :	34
VI.3.1 Préparation des solutions :	34
VI.3.2 Préparation d'électrode de travail :	34
VI.4 Caractérisation d'extrait par l'ultra-violet :	35
VI.5 Poly phénols :	36
VI.5.1 Dosage des poly phénols :	36
VI.5.2 Expression des résultats :	36
VI.5.3 Analyse Chimique :	36
VI.6 Etude de l'extrait de sauge, résultats et discussions :	37
VI.6.1 Suivi du Potentiel à l'abondant :	37

VI.6.2 Polarisation potentiodynamique :	38
VI.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique :	40
VI.6.4 Effet de température :	41
Conclusion.....	44
Conclusion Générale.....	47



Introduction

Générale



Introduction Générale

Introduction Générale

Le phénomène de la corrosion est aussi vieux que l'histoire des métaux, il a été considéré comme étant une menace qui les détruit. Donc la corrosion est connue depuis longtemps, est un phénomène de dégradation des métaux et d'alliage sous l'influence oxydante de leur environnement. Afin de lutter contre cette dégradation, diverses méthodes de protections ont été mises au point et qui ont toutes l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi les plus utilisées, la protection par inhibiteurs de corrosion qui a pris un essor considérable, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. En effet, l'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion dans différents milieux[1].

La protection contre la corrosion comprend une Panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Les inhibiteurs verts constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, l'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme le non toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants. la tendance actuelle est axée sur l'usage d'inhibiteurs verts ou amis de l'environnement. ce sont des substances non toxiques et aptes à assurer une bonne protection des métaux et alliages[2].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier FeE500 en milieu acide sulfurique (0,5M) et d'utiliser l'extrait de feuilles de sauge, comme un inhibiteur pour assurer sa protection en ce milieu.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est constitué de quatre chapitres incluant une partie bibliographique et une partie expérimentale :

Le premier chapitre présente des notions fondamentales sur la corrosion.

Le deuxième chapitre englobe les moyens de protection contre la corrosion.

Le troisième chapitre illustre les méthodes de caractérisations et études expérimentales.

Finalement un quatrième chapitre est consacré aux résultats et discussions.



Chapitre I : Notions

fondamentales sur la

Corrosion et les Aciers



Introduction

La corrosion peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Pour l'acier, la corrosion se traduit par la formation de rouille. Ce produit, composé d'oxydes plus ou moins hydratés, ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. cette corrosion est dite *aqueuse* et c'est la forme la plus fréquemment rencontrée en construction métallique.

I.1 Corrosion :

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant[3].

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant[4].

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.) [5-6]. Comme tous les matériaux, l'acier ordinaire tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin.

I.2 Origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes, elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, concentration, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [7-8].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant.

On peut distinguer trois types de corrosion. chimique, électrochimique ou biochimique.

I.3 Types De Corrosion :

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [9].

I.4 Corrosion Chimique (Sèche) :

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

I.5 Corrosion Electrochimique (Humide) :

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

I.6 Corrosion Biochimique (Bactérienne) :

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

I.7 Principales Formes De Corrosion :

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal.

I.8 Corrosion Uniforme Ou Généralisée :

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. la corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un Changement de coloration (ternissement).

I.9 Corrosion Localisée :

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

I.10 Corrosion Par Piqûres :

La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. cette forme de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [10].

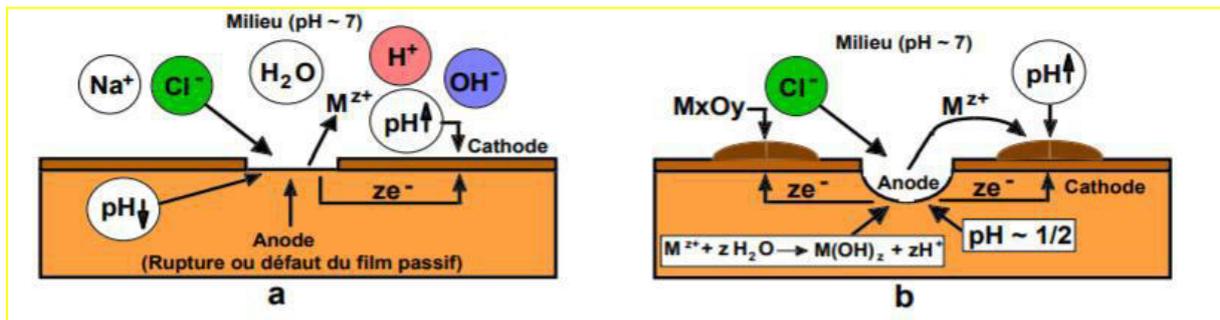


Figure I. 1 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

I.11 Corrosion Galvanique Ou Bimétallique :

C'est une des formes les plus courantes de la corrosion en milieu aqueux. Elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.

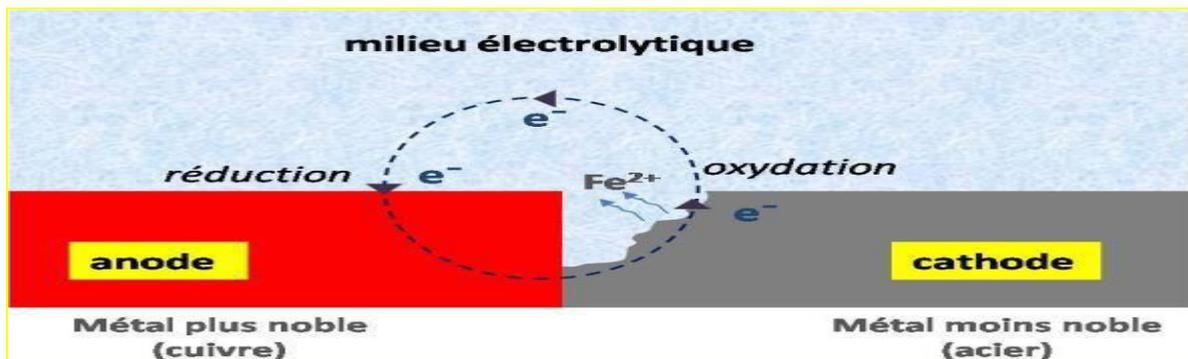


Figure I. 2 : Conditions requises à la corrosion galvanique.

I.12 Corrosion Inter-Granulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste aux joints de grains. ce phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) peut provoquer des fissures qui affaiblissent les

caractéristiques mécaniques du métal. certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit leur résistance mécanique [11].

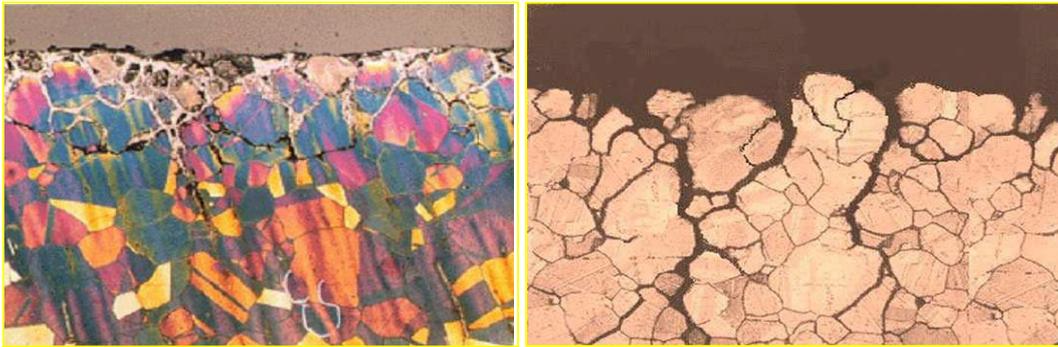


Figure I. 3 Corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.

I.13 Corrosion Caverneuse :

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous. c'est une attaque électrochimique par « aération différentielle » qui se prolonge par une des réactions secondaires [11-12].

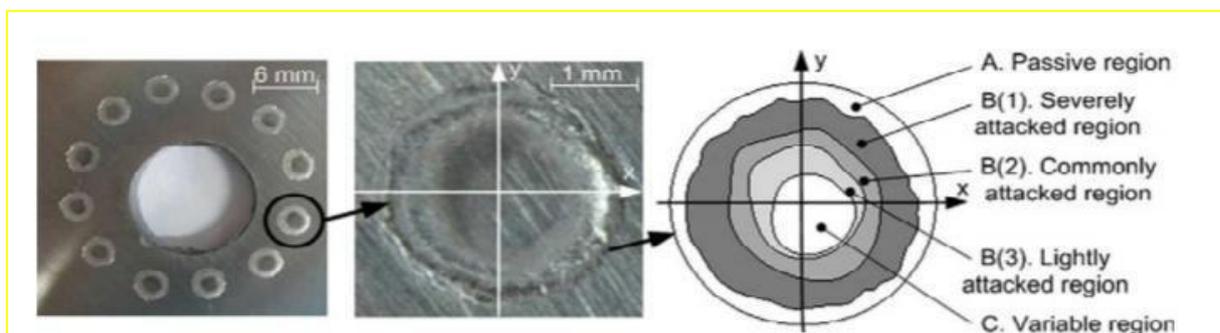
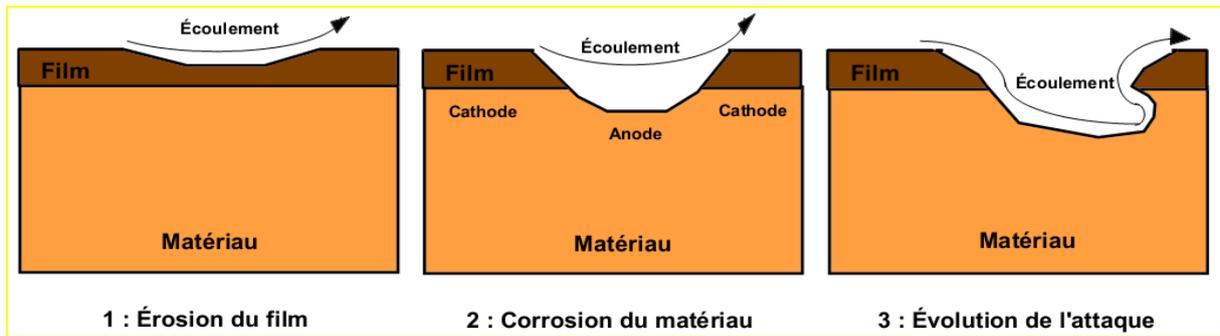


Figure I. 4 : Schéma de la corrosion caverneuse développée sous joint sur l'acier inoxydable immergé en eau de mer artificielle à 50°C.

I.14 Corrosion Erosion :

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide.

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. Il y a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous... ayant un aspect directionnel caractérisé.



. **Figure I. 5** : Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion :(1) érosion du film, (2) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (3) formation d'une figure d'attaque

I.15 Corrosion Sous Contrainte :

Une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.



Figure I. 6 : Corrosion sous contrainte.

I.16 Corrosion Par Frottement :

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces

I.17 Corrosion Sélective :

L'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

I.18 Corrosion Fatigue :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (Force de traction) et d'une réaction électrochimique. la corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

Conclusion

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de facteurs en matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec le quelle matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).



*Chapitre I I : Moyens de
Protection Contre la
Corrosion*



Introduction

Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de présenter la problématique du sujet traité. Dans un premier temps, une brève synthèse sur la lutte contre la corrosion par utilisation des inhibiteurs est représentée suivie d'une revue bibliographique sur les méthodes d'évaluation de la corrosion.

II.1 La Lutte Contre La Corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation[13].

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après :

- Prévention par une forme adaptée des pièces,
- Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- Protection par revêtements métallique ou organique (non métallique),
- Protection par inhibiteurs de corrosion,
- Protection électrochimique (protection cathodique),

II.2 Moyens De Protection Contre La Corrosion :**II.2.1 Prévention Par Une Forme Adaptée De La Pièce :**

Le fait de prévoir une forme particulière pour un objet, permet de réduire, voire éliminer les risques de corrosion éventuels.

II.2.2 Elimination Des Zones Humides :

De façon général la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité, cela dit en prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion.

II.2.3 Réduction De L'effet D'érosion Du Fluide Dans La Canalisation :

En général les canalisations utilisées dans le transport des hydrocarbures admettent un revêtement interne, permettant de protéger la conduite contre toute forme de corrosion interne. Sachant que ce revêtement est le seul moyen prévu à cet effet, il est important de le sauvegarder le plus longtemps possible. Or, dans les changements brusques, au niveau des coudes, il se produit une abrasion pouvant emporter ce revêtement, mettant ainsi la surface intérieure de la

conduite à nue. Pour éviter ce phénomène il est important d'éviter les coudes à angle droit, au profit d'une forme atténuant l'effet d'abrasion, permettant ainsi de réduire l'effet d'érosion.

II.3 Protection Par Revêtements :

II.3.1 Revêtement Métallique :

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques[14] :

II.3.1.1 Revêtements Anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm [14].

II.3.1.2 Revêtements Cathodiques :

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial. Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'emploi de potentiostat à cette fin ont été suggérés pour la première fois par Edeleanu[14].

II.3.2 Revêtement Inorganiques Non Métalliques :

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (phosphatation, anodisation et chromatisation), tandis que les couches étrangères au substrat sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat (émaillage, etc.), la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat.

II.3.3 Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées),
- Les revêtements polymériques,
- Les peintures et vernis,

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. la plupart des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures[14].

II.4 Protection Par Inhibiteurs De Corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte.

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel,

II.4.1 Définition D'un Inhibiteur De Corrosion :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par l'association nationale des ingénieurs de corrosion « National Association of Corrosion Engineers » (NACE) est la suivante :

Un inhibiteur est " *une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration*"[15].

Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement. L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion [16].

II.4.2 Fonctions Essentielles :

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu[17].

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration[18].

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux[18].

II.4.3 Classes D'inhibiteurs De Corrosion :

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent :

- Selon leur composition chimique :

- Inhibiteurs organiques;
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux);

- Selon leur mode d'action :

- Inhibiteurs d'adsorption.
- Inhibiteurs passivant (formant des films de passivation) :

- Selon la nature électrochimique du processus :

- Inhibiteurs anodiques.
- Inhibiteurs cathodiques.
- Inhibiteurs mixtes[13].

II.5 Présentation Des Classes D'inhibiteurs :

II.5.1 Selon La Nature Electrochimique :

II.5.1.1 Inhibiteurs Anodiques :

Les inhibiteurs anodiques forment un film protecteur sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal :

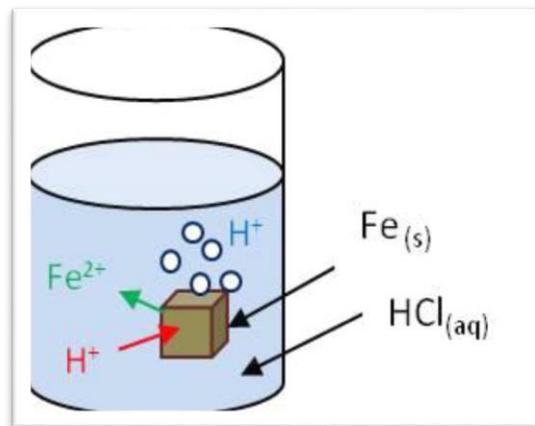
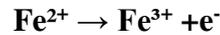




Figure II. 1 : Réaction Chimique de l'oxydation de fer.

Les inhibiteurs anodiques du fer sont classés en produits « oxydants » et « non oxydants » suivant leur capacité à accélérer ou non la réaction d'oxydation de l'ion ferreux en ion ferrique :



Comme décrit plus haut, la formation rapide de Fe^{3+} est essentielle à la formation de couches de passivation anodique stables. L'efficacité des inhibiteurs anodiques oxydants est indépendante de la concentration en oxygène dissous de l'eau à la surface, alors que les inhibiteurs anodiques non oxydants ont besoin d'une concentration correcte en oxygène. Si la vitesse de réaction est suffisamment rapide, l'inhibition anodique est produite par la formation d'une couche efficace de γ -**FeOOH**

Les inhibiteurs non oxydants agissent conjointement avec l'oxygène en catalysant l'oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène, ou en améliorant l'imperméabilité physique de la couche de γ -**FeOOH**, ou par les deux processus[13].

Exemples D'inhibiteurs Anodiques Oxydants :

- Chromates (CrO_4^{2-}).
- Nitrites (NO_2^-).

Exemples D'inhibiteurs Anodiques Non Oxydants :

- Phosphates (PO_4^{3-}).
- Benzoates ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^-$).
- Molybdates (MoO_4^{2-}).

II.5.1.2 Inhibiteurs Cathodiques :

La réduction cathodique de l'oxygène entraîne la production d'ions hydroxydes (OH^-). Les inhibiteurs cathodiques sont solubles au pH moyen de l'eau, mais ils forment une couche protectrice sur les surfaces cathodiques en produisant un composé insoluble à pH élevé et non conducteur électriquement[19].

Exemples d'inhibiteurs cathodiques :

- Ions Zinc (Zn^{2+}).
- Poly Phosphates (Conjointement Avec Ca^{2+}).

-Phosphonates (Conjointement Avec Ca^{2+}).

Les inhibiteurs cathodiques sont en général utilisés pour renforcer l'action d'autres types d'inhibiteurs.

II.5.1.3 Inhibiteurs Mixtes Anodiques/Cathodiques :

Les formulations commerciales utilisées en traitement d'eau comprennent à la fois des inhibiteurs anodiques et cathodiques, car pour deux raisons l'association des deux types réduit le dosage global nécessaire par rapport à l'emploi d'un seul inhibiteur :- les circuits traités uniquement avec des inhibiteurs anodiques sont sensibles à une corrosion par piqûres si le traitement est interrompu, sous-dosé ou incorrect de manière générale. Cet emploi mixte a été établi dans les années 1950 lorsque l'utilisation de formulations zinc-chromates a commencé à se répandre. Le zinc est un inhibiteur purement cathodique tandis que les chromates fonctionnent comme un inhibiteur anodique. Lorsque les chromates étaient employés seuls, il fallait des doses de 400-600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ion chromate pour assurer une bonne inhibition de l'acier. L'emploi de zinc ($\sim 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Zn^{2+}) en association avec des chromates permet d'appliquer des doses de chromate limité à 20-30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [19].

Autres exemples d'inhibiteurs mixtes :

- Phosphates-zinc.
- Phosphonates-zinc.
- Phosphates-poly phosphates.
- Phosphates-phosphonates.

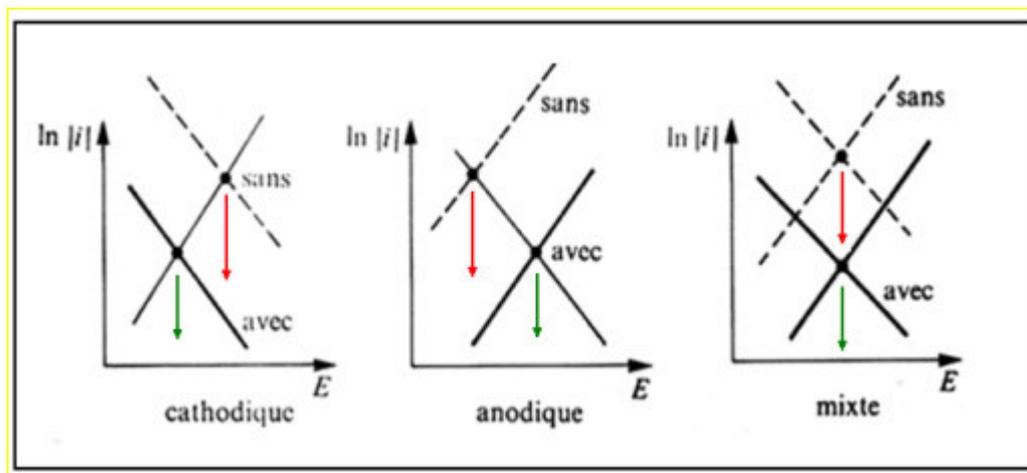


Figure II. 2: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [20], [21].

II.5.2 Selon Leur Composition Chimique :

II.5.2.1 Inhibiteurs Organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées.

L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité [13].

II.5.2.2 Les Inhibiteurs Inorganiques (Minéraux) :

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement[13].

II.5.3 Selon Leur mode d'action :

a). Inhibiteurs d'adsorption :

Ils se basent sur deux types de liaisons : liaison électrostatique (physisorption) et liaison chimique (chimisorption)[22]. Le blocage de la surface est réalisé sans modifier l'énergie d'activation et les réactions élémentaires anodique et cathodique sur les parties non recouvertes. Un recouvrement neutre de la surface représente un recouvrement purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Dans ce cas le taux de recouvrement θ est :

$$\left[\theta = \frac{\gamma}{\gamma_s} \right] \quad \text{I-1}$$

Où : γ est le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice, γ_s est le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).

Dans d'autres cas le γ/γ_s blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques :

$$[\theta = \frac{\gamma}{\gamma_a} \cdot s \text{ Avec } \gamma_a, s < \gamma_s] \quad \text{I-2}$$

D'après les valeurs de θ , nous pouvons procéder à l'étude des isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice et calculer certaines grandeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

L'équation (ÉqI-3) indique que les constantes de vitesse chimique, des réactions de transfert de charge anodique et cathodique, ne dépendent pas du taux de recouvrement θ , et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées à la surface.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = B \cdot C_i \quad \text{I-4}$$

Où :

B : Constante d'équilibre d'adsorption.

θ : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

C_i : Concentration de l'inhibiteur.

b). Inhibiteurs passivant :

Ils forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité[22].

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivant comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

II.6 Domaine D'application :

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application[23].

II.6.1 En Milieu Aqueux :

Les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, pour éviter une attaque électrochimique 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 de refroidissement.

II.6.2 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 utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins.

II.6.3 Phases gazeuses :

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces). Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante[23].

II.7 L'efficacité D'un Inhibiteur De Corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

- le taux d'inhibition

$$\tau = \frac{u_0 - u}{u_0}, [\%] \quad \text{I-5}$$

- le coefficient d'inhibition

$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad \text{I-6}$$

Où

u_0 : Mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur.

u : Mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

II.8 Inhibiteurs verts :

Sachant que les inhibiteurs verts font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion.

Un grand nombre, de composés organiques, a été étudié pour examiner leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Toutes ces recherches révèlent que les composés organiques, en particulier ceux

qui contiennent les atomes **N**, **S** et **O**, ont montré une efficacité d'inhibition significative, la plupart de ces composés sont non seulement couteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme des agents anticorrosifs. De nombreuses substances écologiques inhibitrices de la corrosion ont été développées, allant des terres rares [24-25]aux composés organiques [26].

Conclusion

Afin d'identifier et d'étudier les propriétés dès l'inhibiteur contre le phénomène de corrosion de nombreuses méthodes permettent d'en savoir plus sur ces composés, leur interaction et effet sur la corrosion ainsi que leur influence par divers facteurs.



Chapitre I I I :
Caractérisation et
Méthodes D'études
expérimentales



Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail les méthodes expérimentales servies dans l'étude des inhibiteurs, sont présentées les méthodes d'étude de leur comportement électrochimique vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion aqueuse en milieu acide (H_2SO_4 0,5M).

Les meilleures combinaisons obtenues sont réévaluées par d'autres techniques électrochimiques à savoir : les méthodes stationnaires (suivi de potentiel de corrosion, courbes de polarisation).et la méthode transitoire (la spectroscopie d'impédance électrochimique).

III.1 Méthodes D'évaluation De La Corrosion :

Les méthodes d'études et d'évaluation de l'inhibition de la corrosion des métaux dans différents milieux les plus utilisées dans la littérature sont les suivantes :

- La méthode gravimétrique (ou perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- La voltampérométrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode thermique.

Dans le cas où l'inhibiteur utilisé est de nature organique ou extrait naturel de plantes ; ces techniques sont généralement complétées par d'autres méthodes de caractérisation et d'identification telle que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie en phase liquide de haute performance (HPLC) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). l'état de surface est généralement analysé par la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman.

III.2 Méthodes Electrochimiques :

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes informations quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps[27].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.

- Méthodes transitoires.

III.2.1 Méthodes Stationnaires :

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique, elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

III.2.1.1 Mesure Du Potentiel De Corrosion :

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte, potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion. Il correspond à la différence de potentiel entre la solution et le métal. ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution[28].

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit d'un côté, des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, etc., et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire d'autre côté. Elle renseigne aussi, sur la nature du mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens d'évolution du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, pas ou peu de variation est observée.

III.2.1.2 Méthode De Tafel :

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte comme , la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), et les pentes de Tafel.

L'équation de **Buttler –Volmer** peut être simplifiée [29].

Pour la branche anodique ($E > E_{corr}$) :

$$\begin{aligned} \text{➤ } i_a &= i_{corr} \exp \left[\frac{2.3(E - E_{corr})}{b_a} \right] \\ \text{➤ } E - E_{corr} &= a + b \log(i) \\ \text{➤ } \eta_a &= a + b \log(i) \quad 0-1 \end{aligned}$$

Où

η_a : surtension anodique.

a : l'ordonnée à l'origine.

b : la pente.

Pour la branche cathodique ($E < E_{corr}$)

- $i_c = -i_{corr} \exp\left[\frac{-2.3(E-E_{corr})}{b_c}\right]$
- $E - E_{corr} = a' + b' \log(i')$
- $\eta_c = a' + b' \log(i')$ 0-2

Les équations (1) et (2) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\log(i) = f(E)$] doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel ».

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

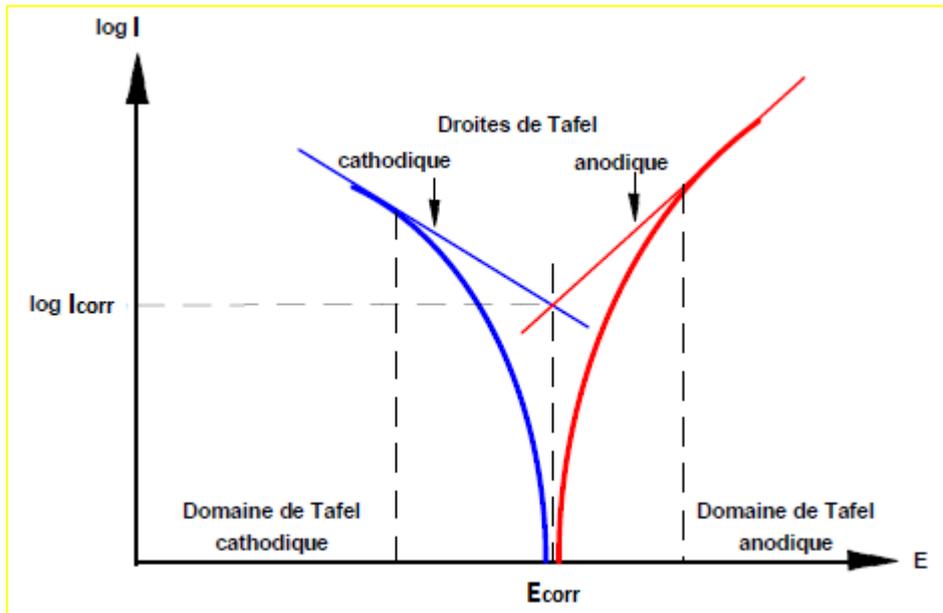


Figure III. 1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

III.2.1.3 Méthode de la résistance de polarisation (RP) :

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal dans la région où cette courbe est linéaire (voir la Figure III.2), Si les mesures sont faites au voisinage du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary[29] :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i'} = RP = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times i_{corr}(\beta_a + \beta_c)}$$

Chapitre III : Caractérisations Et Méthodes D'études expérimentales

β_a et β_c étant les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique. La pente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ de la portion linéaire de la courbe de polarisation peut être déterminée expérimentalement. Elle a les dimensions d'une résistance, d'où le nom donné à la méthode. Plus la valeur de $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ est élevée, et plus la valeur de i est faible.

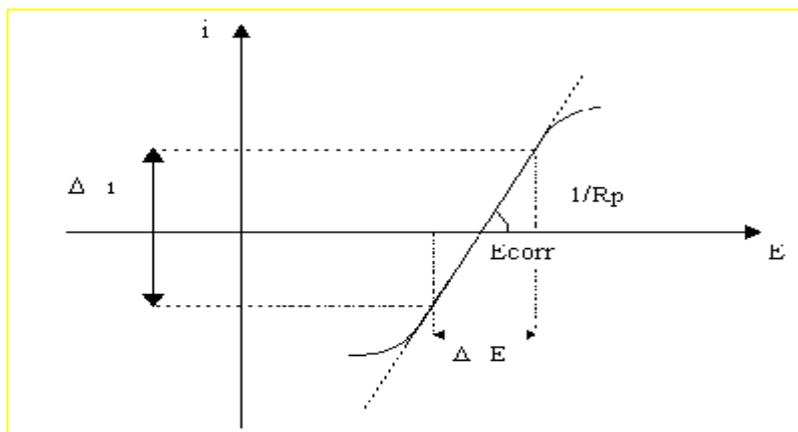


Figure III. 3 : Courbe de polarisation linéaire.

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion [27]. Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion ($i_{corr.}$), le potentiel de corrosion ($e_{corr.}$), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

III.2.2 Méthodes transitoires :

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

III.2.2.1 Spectrométrie d'impédance électrochimique :

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps[30].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, etc.), l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps[31].

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut-être imposé et le potentiel enregistré. Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant - tension.

En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t)$$

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

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

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \Phi)$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe et qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)}$$

$$\text{Et } Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1}.$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, Φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2$$

Et $\Phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r$ ou $Z_r = |Z| \cos \phi$ et $Z_j = |Z| \sin \Phi$.

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) = |\Delta E| \exp(j\omega t) / |\Delta I| \exp(j(\omega t + \Phi)) = |Z| \exp(j\Phi)$$

Dans l'équation, $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance et Φ l'angle de déphasage[30].

III.2.3 Diagrammes d'impédance :

Il existe deux types de diagrammes

III.2.3.1 Diagramme de Nyquist :

C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \omega$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \omega$ et cela pour différentes fréquences. La figure () indique un demi-cercle qui coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspond à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$ [30].

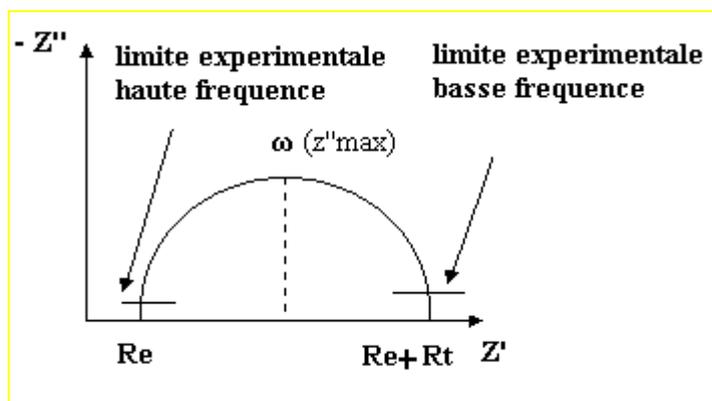


Figure III. 4 : Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.

La fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire permet d'atteindre C_d en appliquant la relation :

$$\omega Z_{\max} = \frac{1}{c_d R_t}$$

Cette même fréquence donne aussi la valeur de R_t Par la relation :

$$R_t = 2|Z_{\max}| \tan \omega$$

La résistance de transfert de charge R_t , est identique à la résistance de polarisation R_p .

Le diamètre du demi-cercle donne la résistance de polarisation. A partir de l'équation de STERN-GEARY on obtient au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion.

III.2.3.2 Diagramme de Bode :

En abscisses est porté le logarithme décimal de la pulsation et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part. La figure (Figure III. 5) obtenue permet d'atteindre R_e et $(R_e + R_t)$ et par extrapolation de sa partie linéaire médiane $1/C_d$. L'autre courbe $\omega = f(\log \omega)$ présente un maximum qui permet le calcul de C_d [32].

Cette représentation donne les mêmes renseignements que la représentation de Nyquist mais offre l'avantage de raccourcir la durée des mesures effectuées dans le domaine des basses fréquences.

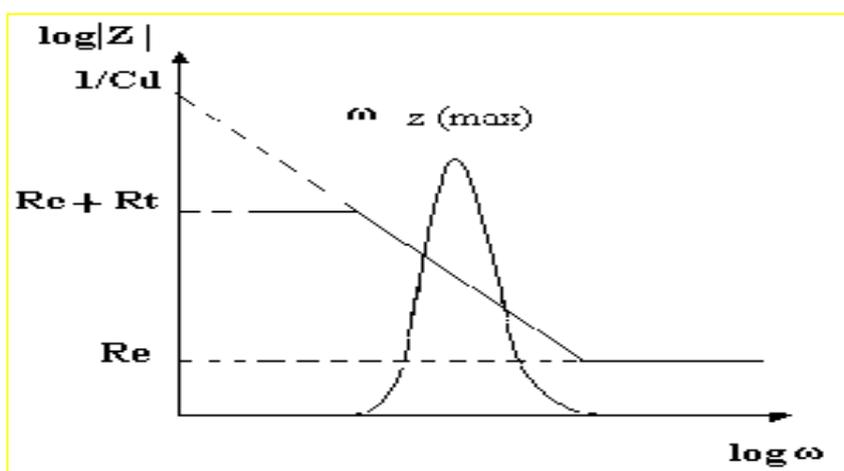


Figure III. 6 : Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation.

III.3 Etude thermodynamique :

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications. On a ainsi étudié l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur et ses dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier en différents milieux dans l'intervalle 25-55°C [33].

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. Lors de décapages acides, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides. Or ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées, qui sont supérieures dans le cas de l'acier à 60°C dans les solutions d'acide chlorhydrique et à 90°C dans les solutions d'acide sulfurique [34].

Chapitre III : Caractérisations Et Méthodes D'études expérimentales

La température constitue, en effet, l'un des facteurs qui peut modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et celui des substrats dans un milieu agressif donné. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur et conduirait à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier[35].

III.4 Spectroscopie UV-vis :

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique. L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié[36].

Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{\text{él}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}}$$

$E_{\text{él}}$; représente -l'énergie- électronique,

E_{vib} ; l'énergie vibrationnelle,

E_{rot} ; l'énergie rotationnelle

E_{trans} ; l'énergie de translation du système[36].

Conclusion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion permettent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.



Chapitre IV : Résultats et Discussions



Introduction

VI.1 Présentation de plante :

La sauge officinale (*Salvia officinalis*) est un sous-arbrisseau de la famille des Lamiacées, souvent cultivé dans les jardins comme plante condimentaire et officinale ou tout simplement pour la beauté de son feuillage et de ses fleurs. On l'appelle aussi herbe sacrée ou thé d'Europe[37].



Figure IV. 1: Feuilles de sauge.

La plante est originaire du Maghreb, des Balkans et de l'Europe de l'Ouest et a été introduite dans d'autres régions comme l'Europe de l'Est.

C'est un arbuste vivace, sans feuillage persistant, ses tiges sont ligneuses, ses feuilles sont grises, et ses fleurs sont bleues à violettes. la sauge a une longue histoire d'utilisations médicinales et culinaires, et à l'ère moderne, elle a été cultivée comme plante ornementale pour le jardin[38].

VI.1.1 Préparation d'extrait brut de sauge :

VI.1.1.1 Produits et Equipements utilisés :

Produits :

- Feuilles de sauge.
- Eau distillée.

Matériel :

- Montage à reflux.
- Chronomètre.

- Papier filtrant.
- Etuve.
- Balance électrique.

VI.1.1.2 Protocole d'extraction :

- Rinçage des feuilles de sauge par l'eau distillée.
- Séchage à l'air libre pendant une nuit.
- Ecrasement des feuilles séchées.
- Une masse de 30 g de feuilles écrasées est mise dans 200 ml d'eau distillée dans un ballon mono-col.
- L'extraction est réalisée dans un montage à reflux pendant 3 heures à la température d'ébullition de l'eau.

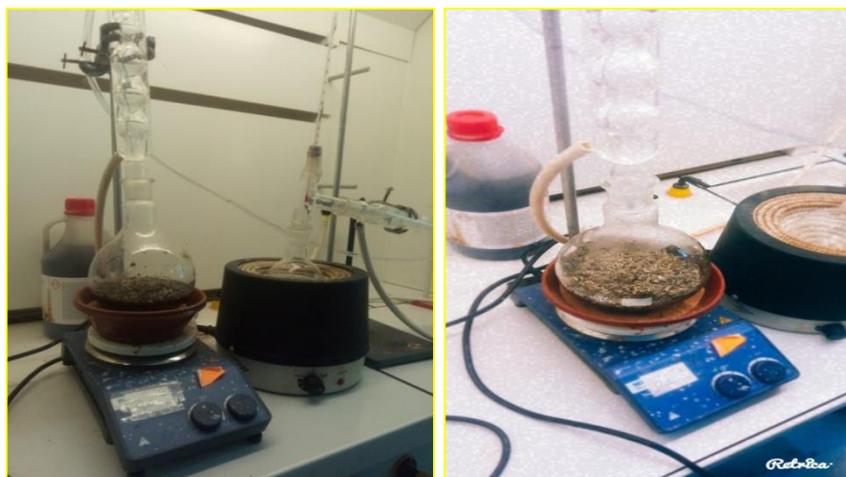


Figure IV. 2: Montage à reflux.

- Filtration pour séparer l'extrait liquide



Figure IV. 3: Filtration de l'extrait.

- Séchage du filtrat obtenu dans l'étuve, et récupération de 2.365 g de la masse sèche du résidu.

VI.2 Techniques expérimentales d'étude de la corrosion :

VI.2.1 Dispositif expérimental et cellule électrochimique :

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques est composé de :

VI.2.1.1 Potentiostat :

Un potentiostat de type SP- 300 qui présente en mode flottant, une résolution et une précision extrêmement élevées dans les mesures de potentiel et du courant. Il permet d'imposer les potentiels à l'électrode de travail en fournissant un courant entre la surface à étudier et la contre électrode, Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le contrôle choisi (potentiostat ou galvanostat) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique.

VI.2.1.2 Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique est une cellule à trois électrodes en verre d'une capacité de 75 mL :

- **L'électrode de travail** : est en acier de nuance **Fe E500** sous forme de tige cylindrique de 6 mm de diamètre.
- **L'électrode auxiliaire ou contre électrode** : est constitué d'une plaque de platine circulaire de 1 cm² de surface.
- **L'électrode de référence** : est une électrode à calomel saturé (**ECS**).

VI.2.1.3 Un micro –ordinateur :

Contient d'un logiciel **EC-LABDEMO** qui permet au potentiostat de faire une communication efficace entre eux pour mesure des paramètres potentiocinétiques d'être indiquées et faire l'enregistrement automatique des différentes courbes potentiodynamiques.

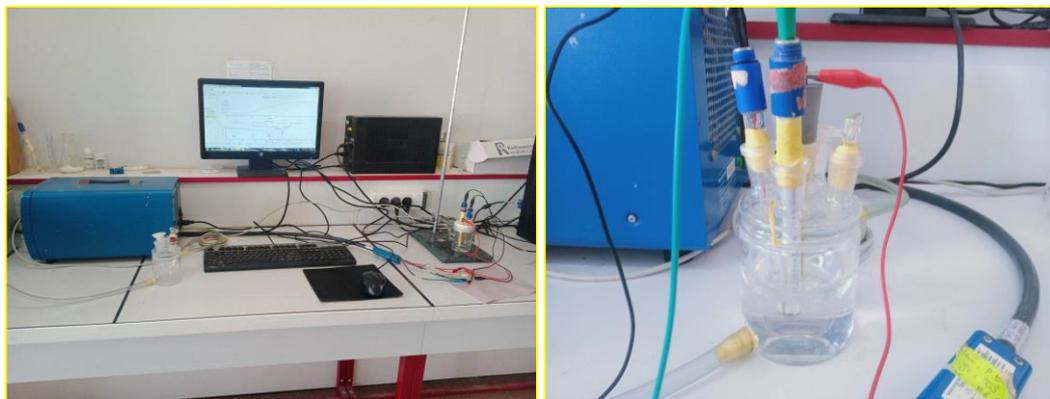


Figure IV. 4: Montage expérimental et Cellule électrochimique.

VI.3 Préparation des échantillons :

VI.3.1 Préparation des solutions :

Tous les essais effectués sont réalisés dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 0.5 M préparée à partir d'une solution concentrée de 98% de pureté. L'inhibiteur étudié est dissous dans 25 mL de la solution de H_2SO_4 0.5 M. le milieu d'essai est laissé à l'air libre, et la température des essais est celle du milieu ambiant.

VI.3.2 Préparation d'électrode de travail :

Afin d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier rond à béton destiné à la construction de nuance Fe E 500, l'électrode de ce type d'acier est préparée selon le protocole ci-après :

- Couper une tige en acier à des petites tiges cylindriques de longueur de 10 cm et de 6 mm de diamètre.
- Pose d'une membrane Téflon avec une longueur isolante permettant de la confiner en laissant une surface d'étude circulaire.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles. L'électrode de travail, est soumise à chaque essai, a un prétraitement qui consiste à :

Un polissage mécanique et manuel de la surface de l'électrode sur papier abrasif à différentes granulométrie (400, 800, 1200,2000) pour rendre la surface, lisse, plane, et brillante.

- Un rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Un dégraissage chimique à l'acétone pour éliminer les impuretés organiques sur la surface.

- Un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'acétone.
- Un séchage à l'air libre de l'électrode

VI.4 Caractérisation d'extrait par l'ultra-violet :

Les courbes de la spectroscopie U-V sont tracés à l'aide d'un spectrophotomètre UV de marque SHIMADZU U-V 1900 i, avec une concentration de 0.002 mg d'inhibiteur dans 100 ml l'eau distillée, aussi bien même concentration dans un milieu d'acide sulfurique.

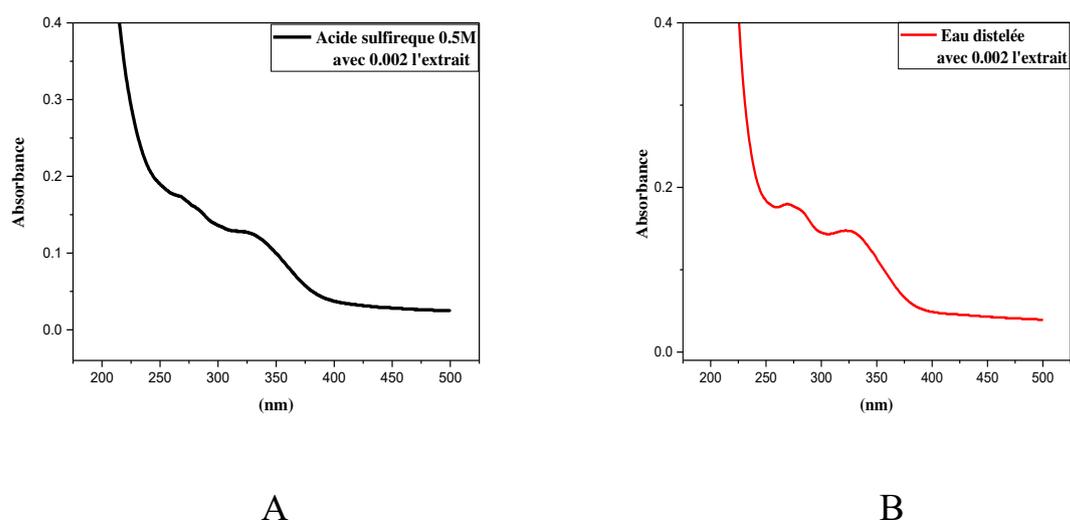


Figure IV. 5: Courbes spectrales électroniques de l'extrait de sauge dans l'eau distillée et dans un milieu acide sulfurique 0.5M.

Selon la figure précédente, on remarque que le spectre UV de l'extrait de la feuille de sauge dans l'eau distillée présente une bande d'absorption à 275 nm, et une autre bande à 330 nm situées dans l'intervalle d'absorption maximale des classes de poly phénols communs[39].

L'apparition de la transition de $n \rightarrow \sigma^*$ à 275 nm permet de déduire que l'extrait contient des composés contenant des atomes O et N.

Les mêmes bandes d'absorption ont apparues dans le spectre enregistré dans le milieu d'acide sulfurique 0.5 M prouve la stabilité de l'extrait brut de sauge dans le milieu d'étude choisi.

VI.5 Poly phénols :

Les poly phénols, dénommés aussi composés phénoliques, sont des molécules spécifiques du règne végétal et qui appartiennent à leur métabolisme secondaire [40], [41] On les trouve dans les plantes, depuis les racines jusqu'aux fruits. Leurs fonctions ne sont pas strictement indispensables à la vie du végétal, cependant ces substances jouent un rôle majeur dans les interactions de la plante avec son environnement [42].

VI.5.1 Dosage des poly phénols :

On a utilisé la méthode de Folin-Ciocalteu. Ce dernier est constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMO_{12}O_{40}$). Il est réduit par les phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. La coloration produite est proportionnelle à la quantité de poly phénols présent dans les extraits végétaux, L'absorbance est mesurée à 765 nm en utilisant le spectrophotomètre **UV 1900 i** [43].

Le dosage des poly phénols est réalisé selon la méthode décrite par (**RIGHI TYMUS**)[44] :

Mélanger ;

- 0,2 mL de solution d'extrait,
- 1mL du réactif de folin-ciocalteu a 10 % (v/v),
- Incuber pendant 4 minutes à température ambiante,
- 0,8 mL d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) a 7,5 % (p/v),
- 2^{ème} incubation pendant 120 minutes à l'obscurité,
- La lecture est faite à 765nm,
- Le test à blanc contient : 0,2mL de méthanol, 1mL de folin-ciocalteu et 0,8mL de

Na_2CO_3 ,

Pour extrait, le test est réalisé en **triplicata**.

VI.5.2 Expression des résultats :

Les concentrations en composés phénoliques des extraits sont déterminées par extrapolation sur la courbe d'étalonnage de l'acide gallique. Les teneurs en poly phénols totaux dans les extraits sont exprimées en milligramme (mg) équivalent d'acide gallique par 1 gramme d'extrait (mg EAG/ g Extrait).

VI.5.3 Analyse Chimique :

Le dosage des poly phénols a été effectué par la méthode spectro-photométrique au réactif de Folin-Ciocalteu comme décrit dans la partie matérielle et méthodes.

Les résultats obtenus sont exprimés en mg équivalent acide gallique par gramme d'extrait (mg EAG/ g Extrait), en utilisant l'équation de la régression linéaire de la droite d'étalonnage tracée de l'acide gallique.

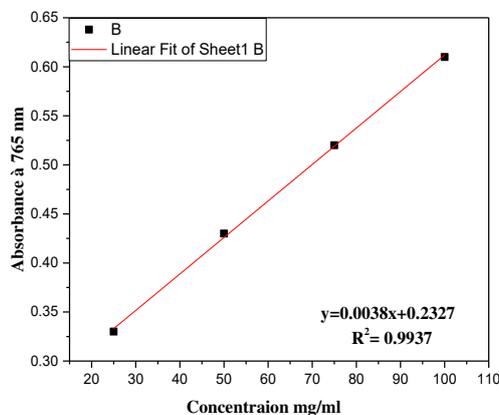


Figure IV. 6: courbe d'étalonnage des poly phénols.

La teneur en poly phénols totaux est égale à 48.5 pour l'extrait de feuille de sauge (mg EAG/ g Extrait).

VI.6 Etude de l'effet inhibiteur de l'extrait de sauge :

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet inhibiteur de l'extrait brut de feuilles de sauge sur le comportement à la corrosion de l'acier destiné à la construction de nuance **Fe E 500** en milieu (H_2SO_4 à 0.5M). L'étude a été faite par des méthodes électrochimiques stationnaires (la méthode potentiodynamique) et transitoires (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)).

VI.6.1 Suivi du Potentiel à l'abondant :

Avant l'étude du comportement de l'acier dans H_2SO_4 à 0.5M en absence et en présence de l'inhibiteur aux différentes concentrations. Il est important de suivre l'évolution de son potentiel d'abandon jusqu'à sa stabilité. Les valeurs de ce potentiel sont dépendantes des réactions qui se déroulent à la surface du métal. L'enregistrement de cette évolution est représentée sur la figure suivante :

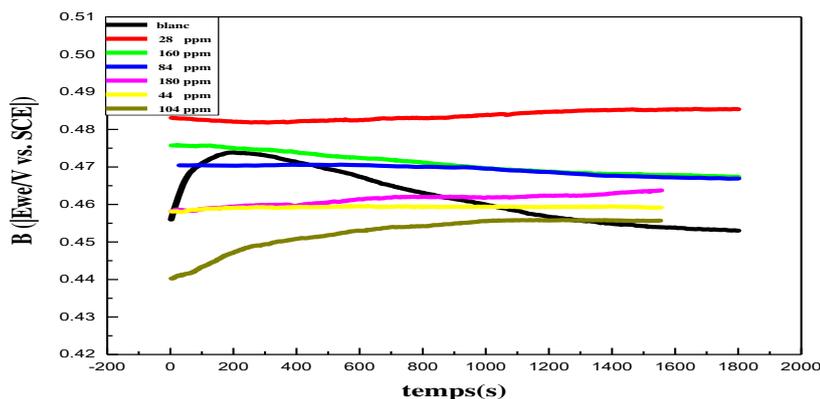


Figure IV. 7: Suivi du potentiel en circuit ouvert de l’acier immergé dans 0.5M H₂SO₄ à différentes concentrations de l’inhibiteur.

L’allure de l’évolution du potentiel pour l’essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l’échantillon avec la formation d’une couche d’oxyde produite de la corrosion au début d’immersion de l’électrode.

Le comportement à l’abondant en présence de différentes concentrations en inhibiteur montre un déplacement des valeurs de potentiels enregistrées.

Nous remarquons que la stabilité thermodynamique est atteinte après une demi-heure d’immersion pour toutes les concentrations.

VI.6.2 Polarisation potentiodynamique :

Les courbes de polarisation de l’acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H₂SO₄, en absence et en présence de l’inhibiteur, sont tracées à une vitesse de 0.125 mV/s.

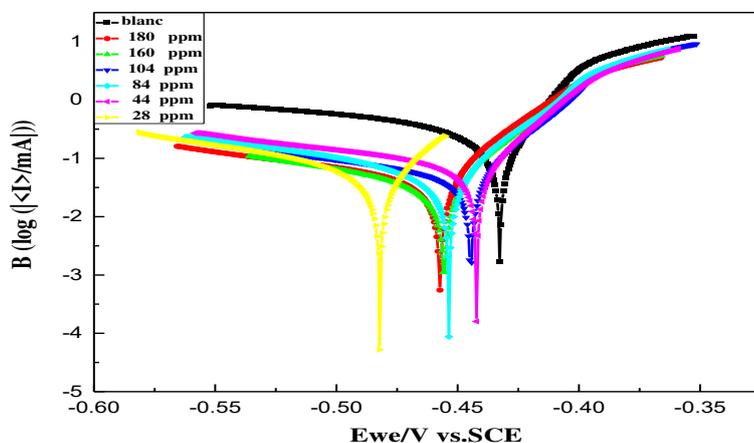


Figure IV. 8: Courbes de polarisation l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

D'après les courbes de polarisation **Figure IV.8** l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (extrait) a une influence remarquable sur le potentiel de corrosion, qui tend vers des valeurs plus négatives, ainsi que la diminution de la densité de courant.

Le pourcentage d'efficacité inhibitrice a été calculé par l'équation :

$$EI = \frac{icor(b) - icor(inh)}{icor(b)} \times 100$$

Les paramètres électrochimiques déduits à partir des courbes potentiodynamiques et les efficacités inhibitrices calculées sont regroupés dans le Tableau IV. 1.

Tableau IV. 2: Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de l'acier sur en absence et en présence de l'inhibiteur à différente concentration ainsi que les efficacités inhibitrices calculées.

Concentration n (ppm)	E _{cor} (Mv)	I _{cor} (mA.cm ⁻²)	β _c	β _a	θ	EI
Blanc	-432.57	317.66	268.8	40.5	0	0
28	-438.14	45.725	125.3	36.9	0.8560	85.60
44	-442.35	43.596	119.3	27.4	0.8627	86.27
84	-441.01	36.414	132.3	25.8	0.8825	88.25
104	-444.52	31.636	92.6	25	0.9004	90.04
160	-455.59	29.143	142.3	34	0.9082	90.82
180	-457.18	28.080	133.1	31.4	0.9116	91.16

A partir du **Tableau IV. 3**, nous remarquons que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur fait diminuer le potentiel de corrosion de - 432.57 à -457.18 mV/ECS, et la densité de courant de 317.66 à 28.080 mA.cm⁻² traduisant un changement de l'état de surface par la présence d'un film inhibiteur, ainsi qu'une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu' à 91.16% obtenue à 180 ppm. Alors que d'après l'allure des branches cathodiques, nous avons une diminution de l'adsorption des ions H⁺ sur la surface qui peuvent être due à la présence des molécules inhibitrices adsorbées bloquant ainsi les sites réactionnels disponibles.

VI.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

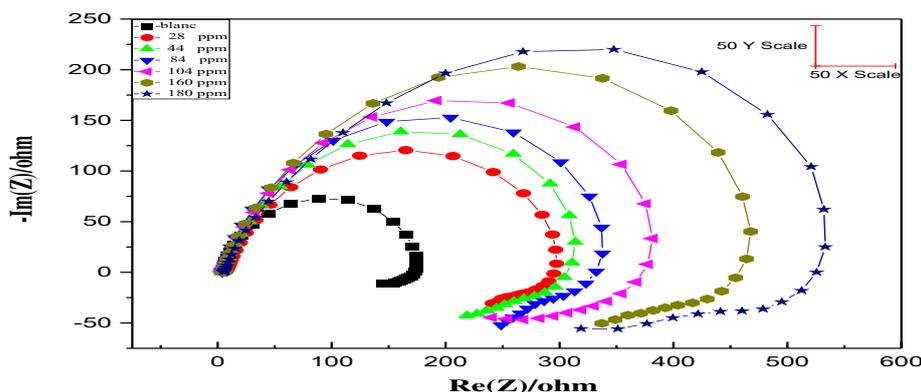


Figure IV. 9: Courbes de Nyquist de l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H₂SO₄, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

D'après la Figure IV.9 représentant les diagrammes de Nyquist de l'acier dans 0.5 M H₂SO₄ en absence et en présence de l'inhibiteur, nous avons constaté que les boucles capacitatives augmentent de taille avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

Le circuit équivalent de l'interface d'électrode déduit des courbes d'impédance est représenté dans la Figure IV.10. Les composants de ce circuit sont la résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et l'élément de phase (CPE) pour l'électrode utilisée, et L et R_L représentent l'inductance et la résistance inductive associée à la boucle inductive respectivement.[45] Pour chaque concentration, nous avons obtenu les paramètres électrochimiques cités dans le Tableau IV-2.

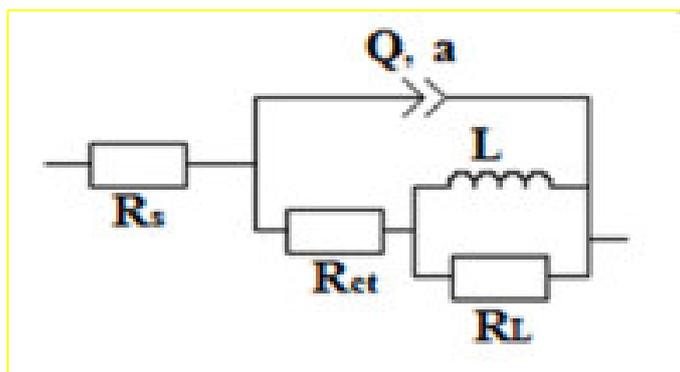


Figure IV.10 : Circuit équivalent.

Tableau IV. 4 : Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier dans le H₂SO₄ 0.5 M avec addition des différentes concentrations d'inhibiteurs.

Concentration (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl}	n_{dl}	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L	EI (%)
Blanc	4,75	154,1	62	0,89	19,67	12,64	-
28	8,72	254,7	53,01	0,86	52,46	37,38	39,49
44	5,50	258	100	0,81	72,61	31,01	40,27
84	5,90	270	66,66	0,91	77,01	36,9	42,92
104	6,81	295,6	79,38	0,89	99,97	53,43	47,86
160	6,17	401,08	86,81	0,85	100	63,25	61,57
180	8,04	439,8	98,86	0,81	139,1	65,53	64,96

L'efficacité inhibitrice de l'extrait de sauge est calculée par la formule :

$$EI = \frac{R_{tc}(inh) - R_{tc}(b)}{R_{tc}(inh)} \times 100$$

Selon les paramètres électrochimiques portés dans le tableau, nous constatons toujours une augmentation de la résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

VI.6.4 Effet de température :

Afin de déterminer l'effet de cette variable sur le pouvoir inhibiteur de l'extrait de sauge sur l'acier, nous avons effectué une caractérisation électrochimique à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C et 55°C).

Etude de l'effet de la température mesuré par spectroscopie

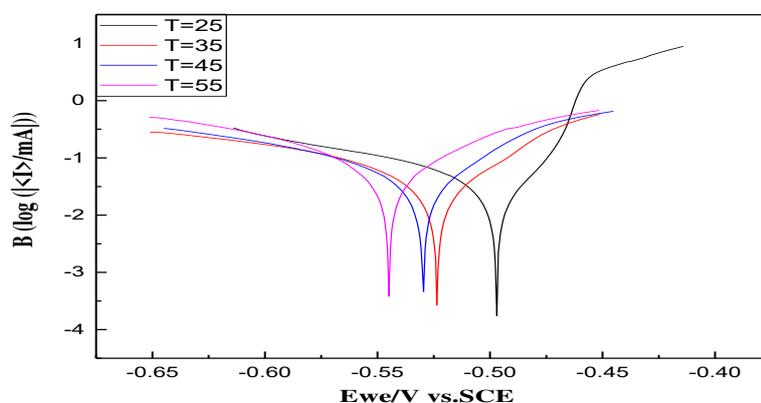


Figure IV. 11 : Courbes de polarisation de l'acier dans 0.5M H₂SO₄ avec 0.004 mg/ml de l'extrait à différentes températures.

Tableau IV. 5: Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de dans 0.5M H₂SO₄ avec 0.004 mg/ml de l'extrait à différentes températures.

Température en Kelvin	E _{cor}	I _{cor}	β _c	β _a	V _{cor}
298	-499,70	54,51	183,1	58,4	5,09
308	-523,36	81,11	229,8	84,0	7,58
318	-529,64	124,45	275,3	112,2	11,63
328	-544,51	140,73	186,6	135,0	13,15

La relation entre la vitesse de corrosion V_{corr} et la température T peut être exprimée dans l'équation d'Arrhenius.[44] Les valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour le processus de corrosion en présence de solution inhibitrice, obtenues par régression linéaire de Ln V_{corr} vs 1/T montrent dans l'équation :

$$\ln(V_{corr}) = \frac{-E_a}{2.303RT} + \ln K$$

Où E_a est l'énergie d'activation effective apparente, T est la température absolue, R est la constante générale du gaz et k est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

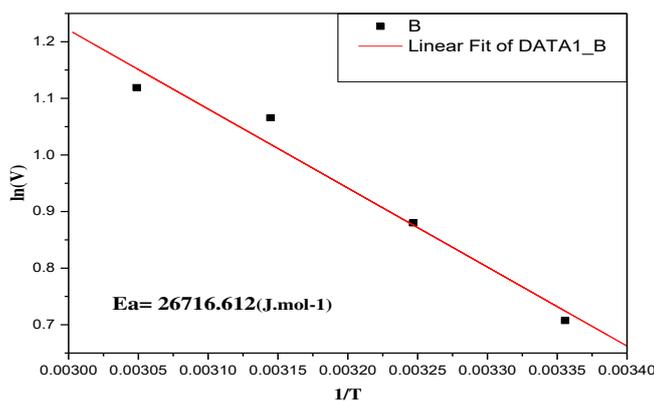


Figure IV. 102 : Diagrammes d'Arrhenius de Ln V_{corr} contre 1/T pour l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H₂SO₄ en présence d'extrait brut des feuilles de sauge à différentes températures.

Pour ΔS l'entropie d'activation et ΔH est l'enthalpie d'activation, obtenues par l'équation [46] :

$$\ln \left(\frac{v}{T} \right) = \left(\ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S}{2.303} \right) - \frac{\Delta H}{2.303 RT}$$

Où h est la constante de la plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔS l'entropie d'activation et ΔH est l'enthalpie d'activation.

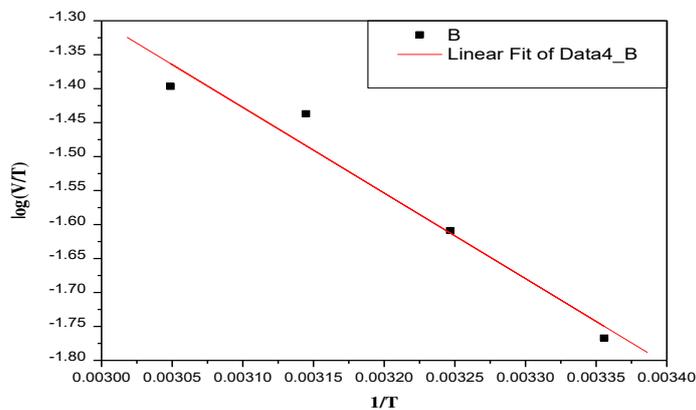


Figure IV. 113 : L'état de transition trace la vitesse de corrosion $\ln (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction $1/T$ dans le milieu acide et la d'extrait brut des feuilles de sauge à différentes températures.

Tableau IV. 6: Paramètres thermodynamiques pour l'acier en présence d'extrait dans 0.5M H_2SO_4 .

Paramètres	Ea (KJ.mol-1)	$-\Delta H$ (KJ.mol-1.K)	$-\Delta S$ (KJ.mol-1.K)
Valeur	26.716	24.119	6.682



Conclusion générale



Conclusion Générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice d'extrait brut des feuilles de sauge sur la corrosion de l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H₂SO₄ d'acide sulfurique. L'étude que nous avons menée a été effectuée en faisant appel aux méthodes techniques électrochimiques (transitoires, stationnaires), pour évaluer le pouvoir inhibiteur de notre extrait, les paramètres suivants ont été étudiés : polarisation courbes et diagrammes d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus de l'inhibition de la corrosion de l'acier de nuance Fe E 500 dans 0.5M H₂SO₄, en absence et en présence de l'extrait brut des feuilles de sauge sont comme suit :

- ✓ L'activité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de feuille de sauge brut est atteint une valeur maximale de 91,16 % à une concentration de 180 ppm.
- ✓ Les mesures de polarisation potentiodynamique montrent que cet inhibiteur est type mixte.
- ✓ L'efficacité de l'inhibiteur, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de 64,96% à la même concentration de 180 ppm.



Références Bibliographiques



Références Bibliographiques

- [1] P. A. S. PE, « Fundamentals of corrosion: Mechanisms, causes, and preventative methods », 2009.
- [2] S. A. Abd. « El-Maksoud , A », *Fouda Mater Chem Phys*, n° 93, p. 84, 2005.
- [3] A. Ostovari, S. M. Hoseinieh, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, et S. J. Hashemi, « Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid) », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 9, p. 1935-1949, sept. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.05.024.
- [4] J. Stöckigt, Y. Sheludko, M. Unger, I. Gerasimenko, H. Warzecha, et D. Stöckigt, « High-performance liquid chromatographic, capillary electrophoretic and capillary electrophoretic–electrospray ionisation mass spectrometric analysis of selected alkaloid groups », *J. Chromatogr. A*, vol. 967, n° 1, p. 85-113, 2002.
- [5] M. A. Fusco, Y. Ay, A. H. Casey, M. A. Bourham, et A. L. Winfrey, « Corrosion of single layer thin film protective coatings on steel substrates for high level waste containers », *Prog. Nucl. Energy*, vol. 89, p. 159-169, 2016.
- [6] S. S. Rajahram, T. J. Harvey, et R. J. K. Wood, « Erosion–corrosion resistance of engineering materials in various test conditions », *Wear*, vol. 267, n° 1-4, p. 244-254, 2009.
- [7] W. Mekhaznia, « Adsorption et inhibition de la corrosion d'un composé organique contenant du soufre sur un acier doux dans des solutions de HCl et de H₂SO₄ », PhD Thesis, Université Laarbi Tebessi Tebessa, 2017.
- [8] S. K. Laiadhi Feriel, « Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (extrait d'oignon) sur la corrosion de l'acier C45 en milieu acide ».
- [9] N. Belhadj, « Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques bases de Schiff vis à vis de la corrosion d'un acier destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton. », PhD Thesis, 2018.
- [10] G. Bellanger, « Inhibition of localized corrosion for stainless steels in low-level radioactive water containing chloride », *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 6, p. 1379-1403, 2006.
- [11] I. E. Zerzour et N. Gherraf, « Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M. », 2020.
- [12] [9] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion.
- [13] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », PhD Thesis, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [14] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. EPFL Press, 2007.

Références Bibliographiques

- [15] C. C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*. National Association of Corrosion Engineers, 1973.
- [16] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel S.-C. Production, *Manuel de traitement des eaux d'injection*. Editions TECHNIP, 1973.
- [17] N. C. Debnath, « Importance of Surface Preparation for Corrosion Protection of Automobiles », *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 03, n° 01, p. 94-105, 2013, doi: 10.4236/jseamat.2013.31A014.
- [18] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », These de doctorat, Lyon, INSA, 2005.
- [19] *Mémento technique de l'eau - Tomes 1 et 2 - Degrémont SA - 10ème... - Librairie Eyrolles*. Consulté le: 14 juin 2022.
- [20] B. Houda et D. Ahlem, « Protection de l'acier contre les effets de salinité Cl⁻ », PhD Thesis, Faculté des Sciences et Technologies, 2020.
- [21] A. Chibani, « Etude du pouvoir des inhibiteurs amines sur la corrosion des aciers en milieu acide. », PhD Thesis,
- [22] A. Gouzy et G. Ducos, « La connaissance des éléments traces métalliques: un défi pour la gestion de l'environnement », *Air Pur*, n° 75, p. 6-10, 2008.
- [23] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [24] M. A. Arenas, A. Conde, et J. J. De Damborenea, « Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate », *Corros. Sci.*, vol. 44, n° 3, p. 511-520, 2002.
- [25] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, et M. A. Rodriguez-Chacon, « Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review », *Corros. Sci.*, vol. 40, n° 11, p. 1803-1819, 1998.
- [26] E. Cano, P. Pinilla, J. L. Polo, et J. M. Bastidas, « Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution », *Mater. Corros.*, vol. 54, n° 4, p. 222-228, 2003.
- [27] F. Bentiss, « Hétérocycles pentaatomiques: Synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes », PhD Thesis, 2006.
- [28] B. Normand, C. Cabrillac, J. Crousier, et J. RAMEAU, « Méthodes électrochimiques classiques de caractérisation. Présentation et recommandations pour l'analyse de la corrosion des métaux: Essais de corrosion », *Rev. Métallurgie Paris*, vol. 99, n° 9, 2002.
- [29] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière », *Deux. Ecole Maghrébine Corros. Alger*, 1993.

Références Bibliographiques

- [30] M. BOUAOUD, « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable », PhD Thesis, 2015.
- [31] M. Lebrini, « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », PhD Thesis, Lille 1, 2005.
- [32] H. Hamitouche, « étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines », *Mém. Magister*, 2005.
- [33] J. Aljourani, K. Raeissi, et M. A. Golozar, « Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 8, p. 1836-1843, 2009.
- [34] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, et M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 1, p. 33-58, 2003.
- [35] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.-P. Millet, et B. Normand, « Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: characterization by electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 19, p. 4011-4018, 2006.
- [36] « Introduction à la spectroscopie UV-Visible », *CultureSciences-Chimie*. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible> (consulté le 15 juin 2022).
- [37] O. Benkhighe, L. Zidane, M. Fadli, H. Elyacoubi, A. Rochdi, et A. Douira, « Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région de Mechraâ Bel Ksiri (Région du Gharb du Maroc) », *Acta Botánica Barcinonensia*, p. 191-216, 2010.
- [38] F. LAGHOUATI, L. HARRATH, et N. E. CHAREF, « Enquête sur l'utilisation de la sauge dans le traitement des maladies infectieuses », PhD Thesis, Université laarbi tebessi tebessa, 2020.
- [39] J. B. Pridham, *Methods in Polyphenol Chemistry: Proceedings of the Plant Phenolics Group Symposium, Oxford, April 1963*. Elsevier, 2013.
- [40] B. Monpon, B. Lemair, P. Mengal, et M. Surbled, « Extracyon des polyphénols: de laboratoire à la production industrielle. In «polyphénols 96» », *Ed Inra Bordx. Fr.*, 1996.
- [41] Z. He, W. Xia, et J. Chen, « Isolation and structure elucidation of phenolic compounds in Chinese olive (*Canarium album* L.) fruit », *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 226, n° 5, p. 1191-1196, 2008.
- [42] G. Richter, « Les composés phénoliques métabolisme des végétaux (physiologie et biochimie) », *Ed. Dunod*, p. 331-9, 1993.

Références Bibliographiques

- [43] V. L. Singleton et J. A. Rossi, « Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents », *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 16, n° 3, p. 144-158, 1965.
- [44] N. Righi *et al.*, « Thymus algeriensis Bioss & Reut: Relationship of phenolic compounds composition with in vitro/in vivo antioxidant and antibacterial activity », *Food Res. Int.*, vol. 136, p. 109500, 2020.
- [45] B. E. Ibrahim, J. V. Nardeli, et L. Guo, « An Overview of Corrosion », *Sustain. Corros. Inhib. Fundam. Methodol. Ind. Appl.*, p. 1-19, 2021.
- [46] A. Belakhdar, H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, H. Lahbib, et Y. B. Amor, « Corrosion inhibition performance of Rosmarinus officinalis methanolic extract on carbon steel XC48 in acidic medium (2M HCl) », *Mater. Biomater. Sci.*, vol. 3, n° 2, p. 046-053, 2020.

ملخص:

المانع هو مركب طبيعي يعمل على الحماية من التآكل ، وقد تم تنفيذ هذا العمل بهدف دراسة السير مستخلص اوراق المريمية الخام كمثبط للتآكل الصلب من نوع Fe E 500 في H_2SO_4 0.5 وسط حامض و بتقييم القوة المثبطة لمستخلصنا تمت دراسة المتغيرات التالية: منحنيات الاستقطاب ومخططات الممانعة الكهروكيميائية وتأثير درجة الحرارة.

أظهرت النتائج التجريبية أن الفعالية المتبذلة تزداد مع زيادة التركيز.

الكلمات المفتاحية: حديد، تآكل، مانع، اوراق المريمية.

Résumé:

L'inhibiteur est un composé naturel qui agit pour protéger contre la corrosion, ce travail a été réalisé dans le but d'étudier l'effet de l'extrait brut de feuille de sauge comme inhibiteur de corrosion pour l'acier de type Fe E 500 en milieu acide H_2SO_4 . 0,5M et pour évaluer le pouvoir inhibiteur de notre extrait les variables suivantes ont été étudiées : Courbes de polarisation et diagrammes d'impédance électrochimique et effet de la température.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'activité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration.

Mots-clés: Acier, Corrosion, Inhibiteur, Feuille de sauge.

Abstract:

Inhibitor is a natural compound that acts to protect against corrosion, the aim of this works to study the effect of raw sage leaf extract as a corrosion inhibitor for steel type Fe E 500 in H_2SO_4 . 0.5 M in acid medium to evaluate the inhibiting power of our extract the following variables were studied: Polarization curves ,electrochemical impedance diagrams and effect of temperature.

Experimental results showed that the inhibitory activity increases with increasing concentration.

Key words: Steel, Corrosion, Inhibitor, Suage Lcaf.