

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE 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 :

- **BELAKHDAR Sabrina**
- **FHAIMA Charihane**

Intitulé

Étude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide par l'huile essentielle de graine de figue de barbarie

Soutenu le : 29 /06 / 2022

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>Mr. BAHLOUL Ahmed</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mr. AYECHÉ Riad</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mlle. BELAKHDAR Amina</i>	<i>Dr</i>	<i>Co-encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>Mr. KARCE Houssam Eddine</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2021/2022

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail au symbole d'affection et d'amour " **ma mère** " que Dieu
la protège.*

*A toi **mon père**, l'homme que j'aime et je le respecte .Il le plus cher au monde.*

*A mes frères : **Ahmed et Abdennour.***

*A mes sœurs : **Amina et Hadjer.***

A toute ma famille.

*A toutes mes amies surtout : **Houda, Charihane, Amel, Houda, Hadjer.***

A TOUTE MA PROMOTION DE GENIE DE PROCEDER DE L'ANNEE

20121/20122.

A tous ceux que j'aime

Et à tous ceux qui m'aiment

SABRINA

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail au symbole d'affection et d'amour " ma mère " que Dieu
la protège.*

A toi mon père, l'homme que j'aime et je le respecte .Il le plus cher au monde.

A mes frères : Ramzi et Riad.

A mes sœurs : Mouna et Amani.

A mon mari : Lounisse.

A toute ma famille.

A toutes mes amies surtout : Sabrina, Houda, Siham, Khaoula, Houda

*A TOUTE MA PROMOTION DE GENIE DE PROCEDER DE L'ANNEE
20121/20122.*

A tous ceux que j'aime

Et à tous ceux qui m'aiment

Charifane

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier **ALLAH** le tout puissant, qui nous a aidée et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude, et qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Le grand merci à noter encadreur Dr. **RIAD AYECHÉ** pour sa gentillesse et sa grande générosité envers durant toute la période de la réalisation de notre mémoire, pour ses nombreux conseils ainsi que pour son soutien moral qui permis d'arriver à ces résultats.

Nous lui somme très reconnaissance de nous avoir fait confiance tout au long de ce travail

(Que dieu vous protège in^{ch}ALLAH)

Nous remercions également à Dr. **AMINA BELAKHDAR** et Dr. **MAGHRAWI NADJAHÉ** et Dr. **HAMZA BAHLOUL** pour le suivi continuél tout le long de la réalisation de ce mémoire, pour tout le savoir qu'ils ont su nous transmettre, Ils n'ont pas cessé de nous donner conseils et remarques.

Nous remercions Mr **BAHLOUL AHMED** pour nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Nous tenons également remercier Mr **KARS HOUSSAM EDDINE** d'avoir accepté d'être l'examineur de ce modeste travail.

Nous tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement les ingénieurs de laboratoire : Mr (s); Soliman, Fouad, Khalil, Madame Habbiche Farida, et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Nous remercions aussi à tous les enseignants du Filière de génie de procéder qui ont attribué à ma formation.

À travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin nous tiens à exprimer nous reconnaissances à tous nos amis et collègues

TABLE DE MATIERE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction	1
I.2. Définition de la corrosion :	1
I.3. Les type de corrosion :	1
I.3.1. Corrosion électrochimique (humide) :	1
I.3.2. Corrosion chimique (sèche)	2
I.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....	2
I.4. Mécanisme de la corrosion électrochimique (humide)	2
I.5. Différentes formes de corrosion	3
I.5.1. Corrosion uniforme (généralisée).....	3
I.5.2. Corrosion localisé.....	3
I.5.2.1. La corrosion galvanique (corrosion bimétallique)	4
I.5.2.2. Corrosion par piqûre.....	5
I.5.2.3. La corrosion sélective.....	6
I.5.2.4. La corrosion inter granulaire	6
I.5.2.5. La corrosion érosion.....	7
I.5.2.6. La corrosion sous contrainte	7
I.5.2.7. La corrosion caverneuse.....	8
I.5.2.8. La corrosion fatigue	8
I.6. Aspect thermodynamique de la corrosion	8
I.6.1. Equation de Nernst.....	8
I.6.2. Diagramme de Pourbaix.....	10
I.7. Aspect électrochimique de la corrosion	11
I.7.1 Equation de BUTLER-VOLMER.....	11
Conclusion	15

CHAPITRE II : les inhibiteurs de corrosion

II.1. Introduction.....	16
II.2. Les moyens de la protection	16
II.2.1. Protection électrochimique	16
II.2.2. Protection par revêtements.....	17
II.2.3 Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	17
II.3. Propriétés des inhibiteurs	18
II.4. Domaines d'utilisations	19
II.5. Les classes d'inhibiteurs	19
II.5.1. Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur	20
II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques	20
II.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)	21
II.5.2. Classement par mécanisme d'action électrochimique.....	21
II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques	21
II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	22
II.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes	22
II.5.3. Classement par le domaine d'application	23
II.5.4. classements par mecanisme reactionnel	23
II.5.4.1. Inhibiteurs d'adsorption	24
II.5.4.2. Inhibiteurs passivant	24
II.5.4.3. Inhibiteurs de précipitation	24
II.6. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles	24
II.6.1. Les applications de la corrosion par les substances naturelles	25
II.7.Principe d'extraction d'huile de figuier de barbarie	26
Conclusion :	27

CHAPITRE III : Techniques et conditions expérimentales

III.1. Introduction	28
III.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	28
III.2.1. Méthode de la perte de masse	28
III.2.2. Méthodes électrochimiques	28
III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps	28
III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel	29
III.2.2.2.1. Droites de Tafel	30
III.2.2.2.2. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary)	32
III.2.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique	32
III.2.2.3.1. Principe de la méthode	33
III.2.2.3.2. Représentation de l'impédance :	34
Conclusion	37

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Introduction	38
IV.1 Matériels et technique	38
IV.1.1 Inhibiteurs testés.....	38
IV.1.2. Matériau utilisé.....	38
IV.2. Les conditions expérimentales	39
IV.2.1. Les mesures électrochimiques.....	39
IV.2.2 Etude gravimétrique	40
IV.3. Etude électrochimique.....	41
IV.3.1. Les courbes de polarisations.....	41
IV.3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	44
IV. 4. Etude gravimétrique	47
IV.4.1. Effet de concentration d'huile de figue de barbarie	47
IV.4.2 Etude gravimétrique de l'influence de la température	48
IV.4.3 Paramètres thermodynamiques d'activation	49
IV.5. Isotherme d'adsorption.....	52
Conclusion générale	59

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	3
Figure I.2 : Corrosion localisée	4
Figure I.3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion	4
Figure I.4 : Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze.	5
Figure I.5 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable	5
Figure I.6 : Les deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre.....	6
Figure I.7 : Corrosion sélective	6
Figure I.8 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl	6
Figure I.9 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente	7
Figure I.10 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion	7
Figure I.11 : Fissures de CSC	7
Figure I.12 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse	8
Figure I.13 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C.....	11
Figure II.1 : Métal au contact d'un milieu agressif.....	18
Figure II.2 : Classification des inhibiteurs.....	19
Figure II.3 : Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique.....	22
Figure II.4 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique	22
Figure II.5 : Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle	23
Figure II.6 : (a) : pulpe du fruit du <i>figuier de barbarie</i> parsemée de plusieurs graines,	27
Figure III.1 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$	29
Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$	30
Figure III.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de tafel	31
Figure III.4 : Courbe de la résistance de polarisation.....	32
Figure III.5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	33
Figure III.6 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.....	33
Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.....	35
Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation	35
Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie	36

Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie	36
Figure IV.1 : Dispositif des mesures électrochimiques	39
Figure IV .2 : (a) Cellule électrochimique thermodynamique.....	40
Figure IV.3 : les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M,.....	42
avec et sans différentes concentrations d'inhibiteur.....	42
Figure IV.4 : l'évolution de la résistance de polarisation.....	44
Figure IV.5 : diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.....	45
Figure IV.6 : Le circuit équivalent	45
Figure IV.7 : la résistance de polarisation en fonction de concentration	47
Figure IV.8 : représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température	50
Figure IV.9 : Diagrammes d'Arrhenius de Ln w _{corr} en fonction de 1000/T pour XC48 en 0,5 M H ₂ SO ₄ en l'absence et en présence de figue de barbarie à différentes températures.....	51
Figure IV. 10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5M en présence l'inhibiteur	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Principaux résultats de recherche bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion verts	26
Tableau IV.1 : les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations	43
Tableau IV.2 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ avant et pour addition de différentes concentrations d'inhibiteur.....	46
Tableau IV. 3. Les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour des différents temps d'immersion.....	48
Tableau IV. 4 : les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids après un différent températures.....	49
Tableau IV.5 : les paramètres thermodynamiques	51

E :	Potentiel
I :	Densité du courant
E_{corr} :	Potentiel de corrosion
I_{corr} :	Courant de corrosion
SIE :	Spectroscopie d'impédance électrochimique
R_{pl} :	Résistance de polarisation
R_s :	Résistance de solution
R_t :	Résistance de transfert de charge
CPE :	Élément à phase constant
η :	Surtension
E% :	Efficacité
W :	Vitesse de corrosion
Δm :	Perte de masse
K :	Constant d'équilibre d'adsorption/désorption
ΔG° :	Energie libre standard d'adsorption
B_a :	La pente de Tafel anodique
B_c :	La pente de Tafel cathodique
Θ	Taux de recouvrement
Q_{dl} :	Capacité de la double couche
TC :	Transfert de charge
L :	Inductance
Ppm :	Partie par million
E_a :	Energie d'activation
ΔH_{ads} :	Entropie d'adsorption
ΔS_{ads} :	Enthalpie d'adsorption

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale :

L'utilisation des solutions acides est largement répandue dans le monde de l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide des matériaux métalliques, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination des dépôts localisés (la rouille, dépôts bactériens ...) [1-2], d'autres-part les solutions acides trouvent un énorme usage dans de nombreux procédés industriels. Cependant, les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relations plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées...etc.

La corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Cette dernière consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion.

En matière de protection, 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 [3].

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide (H_2SO_4) 0,5M et d'utiliser l'huile de *figue de barbarie* comme un inhibiteur de protection en ce milieu.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres incluant une partie bibliographique et une partie expérimentale.

Chapitre I : Généralités sur la corrosion, leur forme, leur types etc...

Chapitre II : Rappels théoriques sur Les inhibiteurs de corrosion, leurs propriétés, modes d'action etc....

Chapitre III : Les différentes techniques d'analyses utilisées pour réaliser ce travail.

Chapitre IV : Les résultats et leurs discussions.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

GENERALE

-
- [1] H.-L. Wang, H.-B. Fan, et J.-S. Zheng, « Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, n° 3, p. 655-661, janv. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(02)00123-2.
- [2] S. A. Abd El-Maksoud et A. S. Fouda, « Some pyridine derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 93, n° 1, p. 84-90, sept. 2005, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.020.
- [3] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 2003.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LA
CORROSION

I.1. Introduction :

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion relève essentiellement de l'électrochimie. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique (physico-chimie). La dégradation des matériaux métalliques lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère agressive nécessite de les remplacer ou de les protéger. Car il existe une règle clairement établie dans le domaine de la corrosion : on ne peut stopper les phénomènes de corrosion, au mieux, ils peuvent être ralentis [1].

I.2. Définition de la corrosion :

La corrosion que l'on peut définir d'une manière simple comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant est par contre, un phénomène très complexe, lié au milieu d'attaque, à la nature du métal, aux conditions d'emploi, au temps[2].

La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de ce métal qui le transforme en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver dans un solide ionique (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humique ou aqueux). Il est cependant possible que la corrosion en milieu humide puisse dans certains cas donner naissance à la formation d'oxydes solides. On traduit de façon générale la corrosion d'un métal par la demi-équation red.



La quantité annuelle de fer corrodé correspond environ au quart de la production mondiale. Nous verrons quelles sont les techniques envisageables pour pallier à ce problème. Les phénomènes de corrosion sont complexes. Ils dépendent du métal envisagé (notamment de son état de surface) mais aussi très largement de l'environnement dans lequel il est placé (humidité, pH, concentration des ions et gaz présents, présence de bactéries, température...). Nous nous intéresserons surtout à la corrosion humide.

I.3. Les type de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

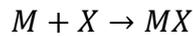
I.3.1. Corrosion électrochimique (humide) :

Le phénomène de corrosion le plus important est la corrosion électrochimique et elle se manifeste lorsqu'il existe une dissymétrie de composition soit dans le métal ou dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant circule entre l'anode et la cathode dans le réactif et les zones qui constituent l'anode sont attaquées.

Contrairement à la corrosion chimique, elle se traduit par un échange d'électrons à l'interface métal-solution[4].

I.3.2. Corrosion chimique (sèche) :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse ou liquide.



Lorsque le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit corrosion sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non-aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique [4].

I.3.3. Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [3].

I.4. Mécanisme de la corrosion électrochimique (humide) :

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction :



Où *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

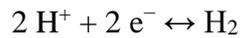
La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu [5] :

Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions M^{n+} .

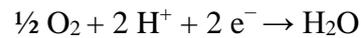


Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

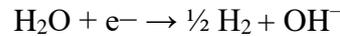
- En milieu acide et désaéré :



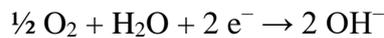
- En milieu acide et aéré :



- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I.5. Différentes formes de corrosion :

Généralement on classe les différentes formes de corrosion suivant :

I.5.1. Corrosion uniforme (généralisée) :

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins[6].



Figure I.1 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.

I.4.2. Corrosion localisé :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories[3-5].

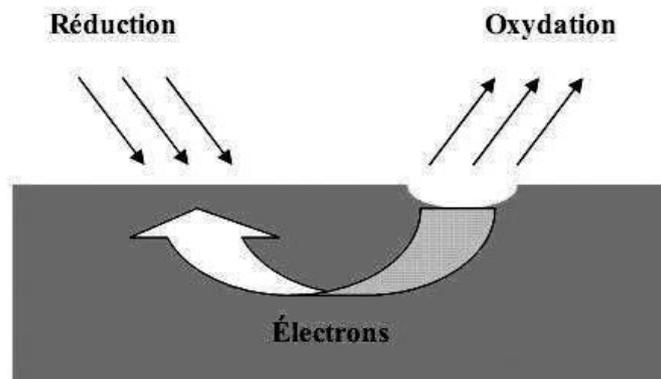


Figure I.2 : Corrosion localisée.

I.5.2.1. La corrosion galvanique (corrosion bimétallique) :

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [7].

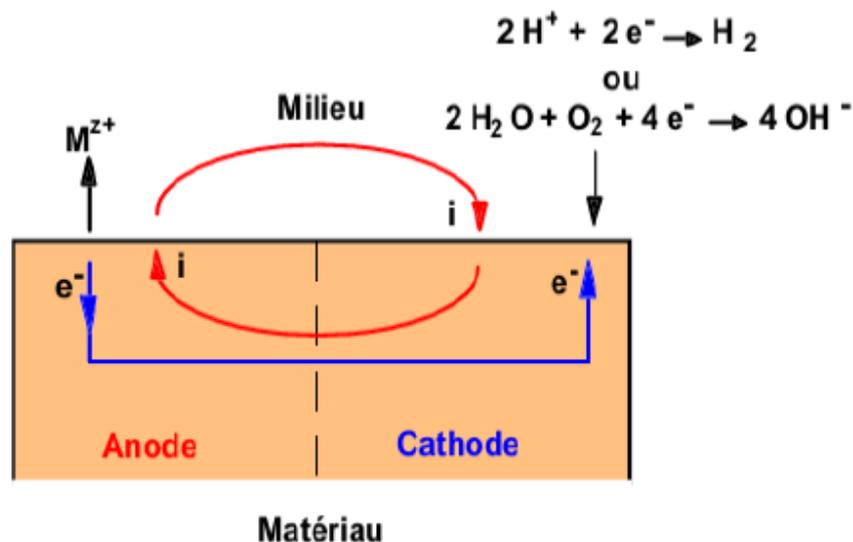


Figure I.3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion.

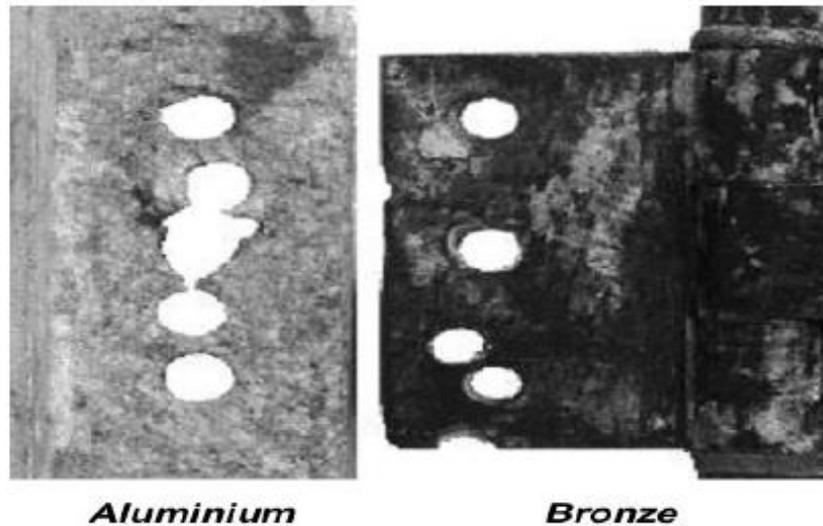


Figure I.4 : Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze.

I.5.2.2. Corrosion par piqûre :

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl. La quantité de métal corrodé est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.



Figure I.5 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.

On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [7].

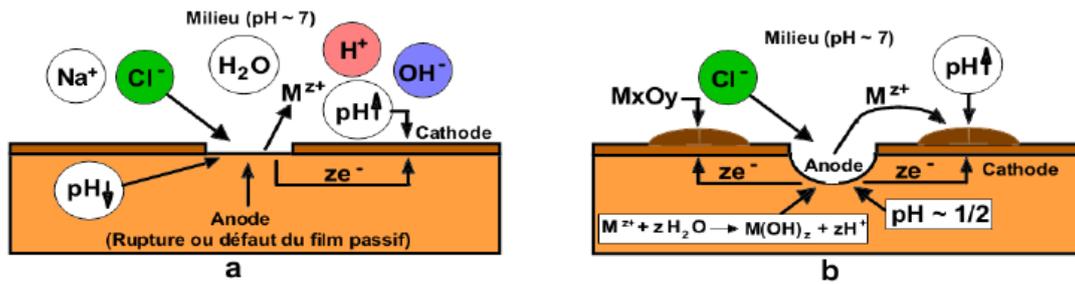


Figure I.6 : Les deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre.

I.5.2.3. La corrosion sélective :

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse[8].



Figure I.7 : Corrosion sélective.

I.5.2.4. La corrosion inter granulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [9].

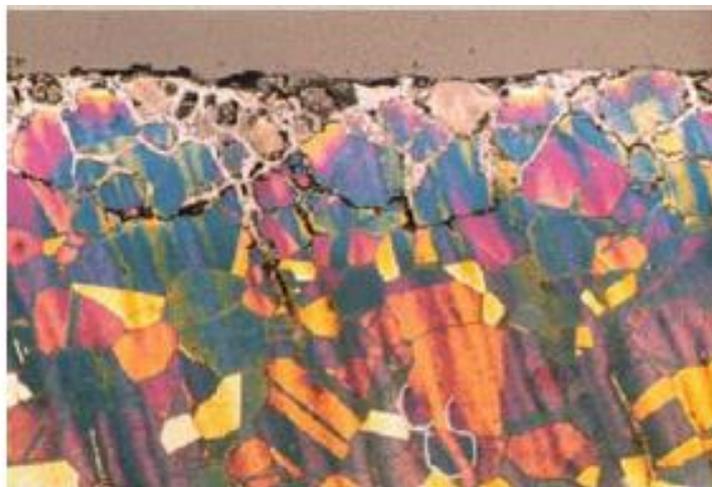


Figure I.8 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl.

I.5.2.5. La corrosion érosion :

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[8].



Figure I.9 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente.

Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

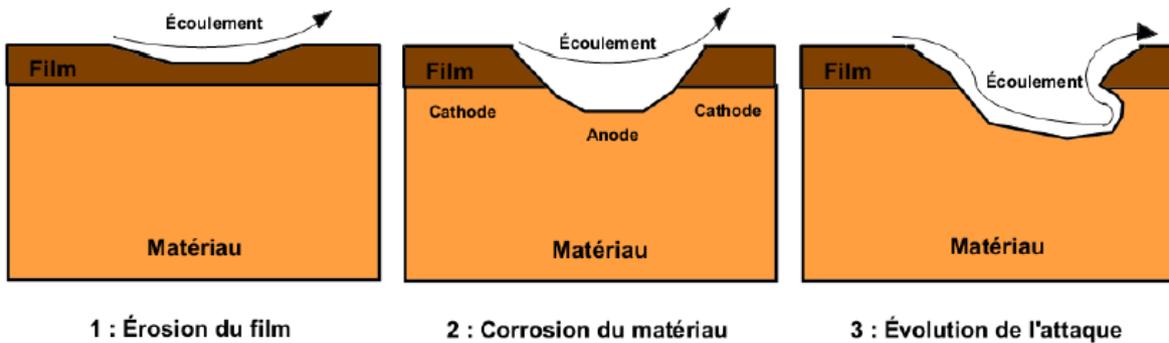


Figure I.10 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.

I.5.2.6. La corrosion sous contrainte (CSC):

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique[2].



Figure I.11 : Fissures de CSC.

I.5.2.7. La corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage[10].

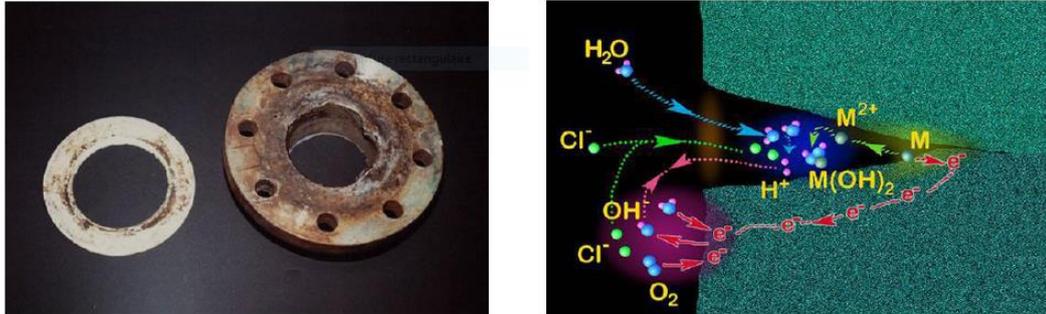


Figure I.12 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

I.5.2.8. La corrosion fatigue :

La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [11].

I.6. Aspect thermodynamique de la corrosion :

I.6.1. Equation de Nernst :

Les couples redox (aussi appelé couples oxydant/réducteur) se classent suivant leurs potentiel redox disponibles dans des tables de potentiel standards.

Ce dernier s'écrit toujours sous la forme $E_{\text{ox/red}}$ ce qui permet de retrouver facilement l'oxydant et le réducteur du couple. Son unité est le volt (V). L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel lorsque les deux espèces du couple sont présentes. Elle permet de réaliser de nombreux dosages électrochimiques.

En thermodynamique, on démontre que l'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction s'écrit [12]:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} \times [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \times [\text{Red}_2]^{n_1}} \quad (\text{I-1})$$

Avec :

$$\frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} \times [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} \times [\text{Red}_2]^{n_1}} = Q_r \quad (\text{I-2})$$

Q_r est le quotient de réaction.

D'autre part :

$$\Delta_r G = -nF \Delta E \quad (\text{I-3})$$

Donc :

$$-nF \Delta E = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (\text{I-4})$$

On en déduit que :

$$\Delta E = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (\text{I-5})$$

En posant que :

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} \quad (\text{I-6})$$

On obtain:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} \quad (\text{I-7})$$

On a $R = 8.31$, $F=96485$, $\ln=2.34 \log$ et si $T= 298 \text{ k}$

On peut déduire que : $RT / F \ln = 0.06 \log$, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}}$$

Ou :

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.06}{n} \log Q_r \quad (\text{I-8})$$

On posant $\Delta E = E_1 - E_2$ on peut alors écrire :

$$E = \left(E_1^\circ + \frac{0.06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]^{n_2}}{[Réd_1]^{n_2}} \right) - \left(E_2^\circ + \frac{0.06}{n_2} \log \frac{[Ox_2]^{n_1}}{[Réd_2]^{n_1}} \right) \quad (\text{I-9})$$

On en déduit l'expression du potentiel redox $E_{Ox/Réd}$ d'un couple Ox/Red dans le cas générale est :

$$E_{Ox/Réd} = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]^{v_1}}{[Réd]^{v_2}} \quad (\text{I-10})$$

Et plus généralement, avec les activités :

$$E_{Ox/Réd} = E^\circ_{Ox/Réd} + \frac{0.06}{n} \log \frac{a_{Ox}^{v_1}}{a_{Réd}^{v_2}} \quad (\text{I-11})$$

C'est la relation ou la loi de Nernst (à $T=298\text{k}$).

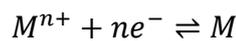
I.6.2. Diagramme de Pourbaix :

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes Potentiel–pH appelés aussi les diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst en fonction du pH.

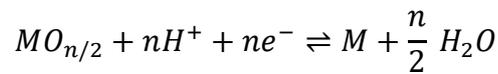
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles [13].

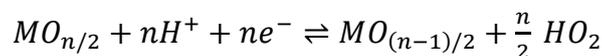
- Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



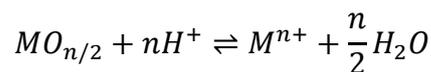
- Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde



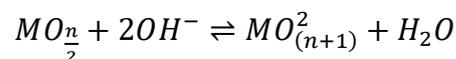
- Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



- Equilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous :



- Equilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous :



La figure présente un diagramme du système Fe-H₂O :

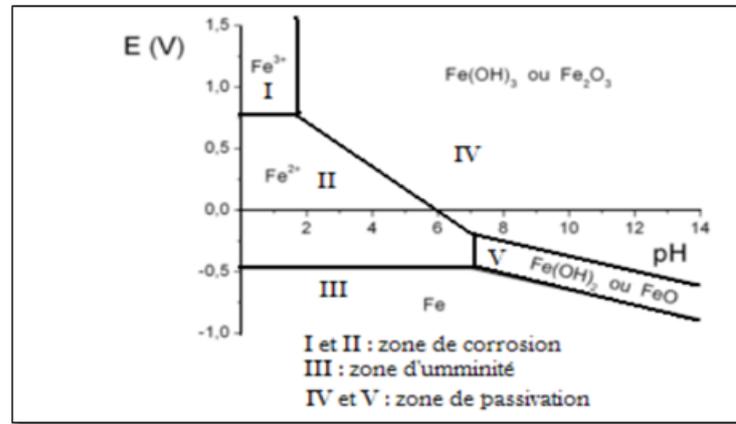


Figure I.13 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C.

Ce diagramme comporte trois zones distinctes [13] :

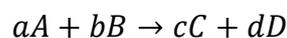
- Une zone, où la dissolution anodique du métal peut se dérouler : corrosion,
- Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est thermodynamiquement impossible
- Une zone de passivité : où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion susceptible de jouer un rôle protecteur. Dans le cas où cette protection est totalement (ou presque) efficace, ce domaine sera considéré comme zone de passivité, en d'autres termes, si la couche superficielle d'oxyde est parfaitement adhérente, continue et non poreuse.

I.7. Aspect électrochimique de la corrosion :

I.7.1 Equation de BUTLER-VOLMER :

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement [14].

La forme générale de toute réaction chimique :



La vitesse d'une réaction chimique :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{[D]}{dt} \quad (I-12)$$

L'unité de la vitesse sera alors le $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

La vitesse d'une réaction chimique peut être exprimée sous une autre forme, faisant intervenir un constant de vitesse K , ainsi que les concentrations de réactifs.

$$v = K[A]^\alpha [B]^\beta \quad (I-13)$$

α et β : Sont appelés « ordre partiel » de la réaction.

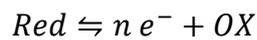
K : est la constante de vitesse de la réaction.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant [15].

$$j = n F v \quad (\text{I-14})$$

- j : densité de courant de transfert de charges (A.m^{-2}).
- n : valence du métal.
- F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}).
- v : vitesse de réaction ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

Si l'on applique cette formulation à la relation traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la dissociation d'un métal.



On définit une vitesse de réaction anodique v_a et une vitesse de réaction cathodique v_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants j_a et j_c (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues $v_a = v_c$ et $J_a = J_c$)[15-16].

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissant et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

Soit pour la réaction anodique :

$$v_a = k_{Red} C_{Red} \exp\left[\frac{(-\Delta G_a^*)}{RT}\right] \quad (\text{I-15})$$

Et pour la réaction cathodique :

$$v_c = k_{ox} C_{ox} \exp\left[\frac{(-\Delta G_c^*)}{RT}\right] \quad (\text{I-16})$$

- k_{Red} et k_{ox} sont des constantes.
- C_{Red} et C_{ox} les concentrations en espèces régissantes.
- R la constante des gaz parfaits.
- T la température (en K).
- ΔG^* : enthalpie libre d'activation.

$$\Delta G^* = -RT \ln k$$

- ΔG_a^* et ΔG_c^* les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique.

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔG_{ch}^* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel ΔE qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

Réaction partielle anodique :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a_{ch}}^* - \alpha nF \Delta E \quad (\text{I-17})$$

Réaction partielle cathodique :

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c_{ch}}^* + (1 - \alpha)nF \Delta E \quad (\text{I-18})$$

- ΔE représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution
- α le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique.

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta E > 0$, l'énergie de n moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité

$$\Delta W_e = nF \cdot \Delta E. \quad (\text{I-19})$$

Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha nF \Delta E$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1 - \alpha) nF \Delta E$.

Le cas particulier $\alpha = 1/2$ correspond à une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie ΔW_e fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle. En reportant les relations (I-12) et (I-13) dans les expressions des vitesses de réaction (I-10) et (I-11) et en utilisant l'expression de la densité de courant (I-9) on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$j_a = n F k_{Red} C_{Red} \exp[(-\Delta G_a^*)/RT] \exp[(\alpha nF \Delta E)/RT] \quad (\text{I-20})$$

$$j_c = nF k_{Ox} C_{Ox} \exp[(-\Delta G_c^*)/RT] \exp[-(1 - \alpha)nF \Delta E)/RT] \quad (\text{I-21})$$

La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par

$$v = v_a - v_c \quad (\text{I-22})$$

Ou encore, en termes de densité de courant d'échange :

$$j = j_a - j_c \quad (\text{I-23})$$

D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant. On a donc :

$$E = \Delta E - E_{ref} \quad (\text{I-24})$$

En utilisant les relations (13), (14) et (19) et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes k'_{Red} et k'_{ox} on obtient :

$$j = j_a - j_c \quad (\text{I-25})$$

$$j = n F k'_{Red} C_{Red} \exp[(\alpha n F E) / RT] - n F k'_{ox} C_{ox} \exp[-(1 - \alpha) n F E / RT] \quad (\text{I-26})$$

Avec:

$$k'_{Red} = k_i \exp(-\Delta G_i^* + \chi_i E_{ref}) / RT, \chi_{red} = -\alpha zF \text{ et } \chi_{ox} = (1 - \alpha) nF \quad (\text{I-27})$$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange J (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit

$$|j_a| = |j_c| = |j_0|.$$

- j_0 est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre.

Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst. En utilisant les expressions de :

$$j_0 = n F k'_{Red} C_{Red} \exp(\alpha n F E_{rev} / RT) = n F k'_{ox} C_{ox} \exp(-(1 - \alpha) n F E_{rev} / RT) \quad (\text{I-28})$$

Si l'on introduit l'expression de j_0 dans la relation (I-20) on obtient :

$$j = j_0 [\exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp(-(1 - \alpha) n F \eta / RT)] \quad (\text{I-39})$$

$$\eta = E - E_{rev} \quad (\text{I-30})$$

- η surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle

$$|j_a| = |j_c| = |j_0|, \text{ et } j = 0.$$

La relation (I-30) est l'équation de BUTLER-VOMMER de l'électrode.

Conclusion :

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques pour cela, différents traitements sont déjà connus et applicables pour éviter ce phénomène de manière saine et respectueuse de l'environnement. Dans ce chapitre on a présenté les notions les plus essentielles.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE I

Référence :

- [1] F. Balbaud, C. Desgranges, et C. Duhamel, *Corrosion et protection des matériaux à haute température*. Presses des MINES, 2011.
- [2] 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*. Editions TECHNIP, 1981.
- [3] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel C. des techniciens, *Circuits eau de mer*. Editions OPHRYS.
- [4] S. Bensaada, M. Bouziane, F. Mohammedi, B. Zergui, et A. Bouras, « EFFET DES INHIBITEURS DE CORROSION $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 ET $ZnCl_2 + Na_2MoO_4$ SUR LE COMPORTEMENT DE L'ACIER POUR ARMATURE A BETON EN MILIEU OXYDANT $NaCl$ », *LARHYSS J.*, vol. 10, n° 3, p. 49-60, juin 2013.
- [5] bouzid Messaoudi, *Etude du comportement anodique du manganèse: données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques*. Sétif: Université Ferhat Abbas faculté de technologie département de génie de procédés.
- [6] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [7] E. Bardal, *Corrosion and Protection*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [8] E. Bardal, Éd., « Different Forms of Corrosion Classified on the Basis of Appearance », in *Corrosion and Protection*, London: Springer, 2004, p. 89-191. doi: 10.1007/978-1-85233-845-9_7.
- [9] E. Ghali, V. S. Sastri, et M. Elboujdaini, *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*. John Wiley & Sons, 2007.
- [10] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [11] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. John Wiley & Sons, 2012.
- [12] J.-C. Legrand, *L'indispensable en Thermodynamique chimique : les applications*. Editions Bréal.
- [13] Cachau-Herreillat Danielle, *Des expériences de la famille Red-Ox: réussir, exploiter et commenter 55 manipulations de chimie : fiches pratiques / Danielle Cachau-Herreillat ; préface de Marc Laffitte*. Bruxelles: De Boeck, 2006.
- [14] A. Bazergui, *Résistance des matériaux*. Presses inter Polytechnique, 2002.
- [15] « Comportement des matériaux dans les milieux biologiques (TM volume 7) - Applications en médecine et biotechnologie - Rainer Schmidt (EAN13 : 9782880744038) », *EPFL Press*.
- [16] Pandey, *Handbook of Semiconductor Electrodeposition*. CRC Press, 1996.
- [17] N. Bizon, *Fuel Cell Renewable Hybrid Power Systems*. MDPI, 2021

CHAPITRE II :
LES INHIBITEUR DE
CORROSION

II.1. Introduction :

Il est délicat de situer exactement l'origine temporelle de l'inhibition. Le phénomène de corrosion a été déjà connu par les romains qui avaient mentionné quelque méthode de protection basées sur l'inhibition pour éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre elle. En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant l'inhibition de la corrosion. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

Les pertes provoquées par la corrosion ne se limitent pas uniquement aux gaspillages des ressources naturelles et financières, mais elles peuvent compromettre la sécurité humaine. Parmi les moyens de protection contre la corrosion qu'on a voulu étudier dans ce travail sont /les inhibiteurs de corrosion, qui sont définis comme étant des composés chimiques qu'on ajoute au milieu corrosif et dont leurs rôles et d'agir en créant une barrière entre le métal et le milieu corrosif, pour diminuer ou retarder la corrosion sans changement des caractéristiques physico-chimiques du métal. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. Quel que soit le mécanisme approprié par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs tels que[1-2]:

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif
- le renforcement d'une barrière préexistante
- la formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du métal.

II.2. Les moyens de la protection :

II.2.1. Protection électrochimique :

1. La protection cathodique :

La Protection Cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte Consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne Thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne Peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de - 850mV, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution Saturée. Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile Élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas [3-4].

2. Protection anodique :

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le Domaine actif ($E_{corr} < E_{passif}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans Le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est Très faible (équivalente à I_{pass}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu De courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit Être supérieure à la densité de courant de passivation [3-5].

II.2.2. Protection par revêtements :

a- Revêtements non métalliques :

- Peintures.
- Matières plastiques.

b- Revêtements métalliques :

- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse.
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.
- dépôt en phase vapeur.
- dépôt en phase chimique.

C- Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles :

- Les revêtements en bitume.
- Les revêtements polymériques.

Les peintures et vernis[6].

II.2.3 Protection par les inhibiteurs de corrosion :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la *National Association of Corrosion Engineers* est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'il est ajoutée à un environnement en faible concentration [9].

Parmi les différentes méthodes permettant d'éviter ou de prévenir la destruction ou la dégradation de la surface du métal, l'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes connue de protection contre la corrosion et l'une des plus utiles pour l'industrie. Cette méthode

présente l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré[7].

Historiquement, les inhibiteurs ont une grande acceptation dans les industries en raison d'excellentes propriétés anticorrosives. Cependant, beaucoup ont montrés des effets secondaires, qui endommagent l'environnement. Ainsi, la communauté scientifique a commencée à chercher des inhibiteurs respectueux à l'environnement[8].

Le choix de l'inhibiteur repose sur deux considérations : d'une part il peut être synthétisé facilement à partir des matières premières, d'autre part, il contient le nuage d'électrons sur le noyau aromatique ou les atomes électronégatifs tels que l'azote et l'oxygène dans les composés à chaînes relativement longue.

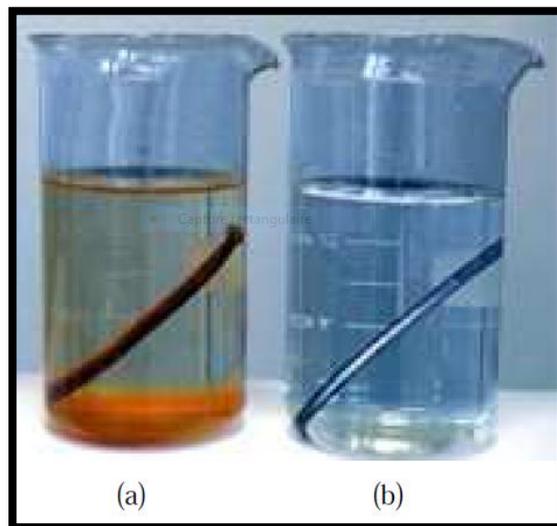


Figure II.1 : Métal au contact d'un milieu agressif
(a) sans inhibiteur de corrosion (b) avec inhibiteur de corrosion

II.3. Propriétés des inhibiteurs :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être stable aux températures d'utilisation.
- être efficace à faible concentration.

- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux[10].

II.4. Domaines d'utilisations :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de Chaudières, etc.).
- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc.
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection Anticorrosion des métaux.
- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est *à priori* plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [11-12-3].

II.5. Les classes d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion sont classés de plusieurs façons :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

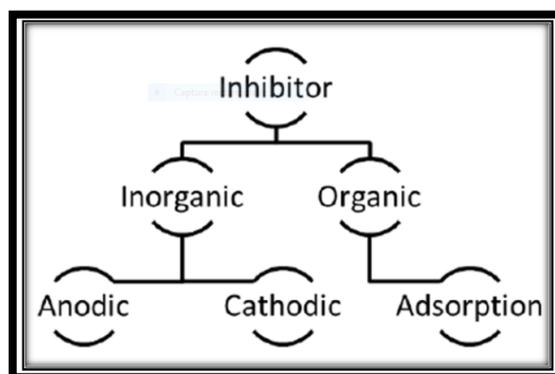


Figure II .2 : Classification des inhibiteurs.

II.5.1. Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur :

II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques :

Représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, ils sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...) [13]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont [10]:

- La fonction amine (-NH₂) : les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmant à la surface du métal et/ ou l'hydrophobisations de la surface du métal.
- La fonction thiol (-SH) : ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par cet inhibiteur.
- La fonction alcool (-OH) et la fonction carboxyle (-COOH) : ces composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Pour les fonctions (-OH), comme les alcools acétyléniques sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide. Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente.

Les grands domaines d'utilisation les inhibiteurs organiques [10] :

1) le traitement des eaux :

- Eaux sanitaires (potables).
- Eaux de refroidissement (industries, chimiques, automobiles...).
- Eaux chaudes et production de vapeur.

2) l'industrie pétrolière :

- Installations de forage, d'extraction, de raffinage, de transport et de stockage.

3) Autres domaines d'utilisation :

- Décapage acide ou détartrage acide d'installations métalliques.
- Additifs anticorrosion dans les peintures.

II.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) :

Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés en milieux neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait une inhibition efficace [6].

- Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.
- Et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} .

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

II.5.2. Classement par mécanisme d'action électrochimique :

La présence d'un inhibiteur de corrosion réduit la vitesse de corrosion en affectant la vitesse des réactions électrochimiques partielles impliquées. Selon la réaction partielle qui est le plus souvent ralentie, on distingue trois types d'inhibiteurs [10] :

- Les inhibiteurs anodiques.
- Les inhibiteurs cathodiques.
- Les inhibiteurs mixtes.

II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques augmentent la polarisation anodique ce qui déplace le potentiel de corrosion du matériau dans les plus positives afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur du matériau. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7Na_2$, C_6H_5COONa) 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 [6-14-10].

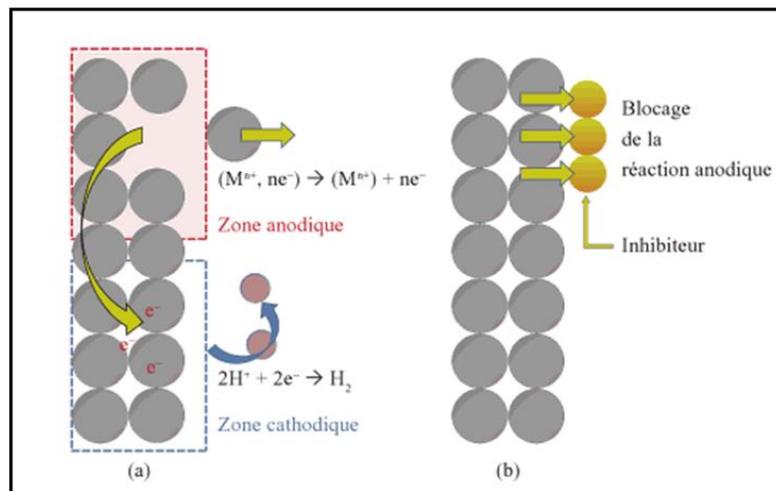


Figure II.3 : Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique :
(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles par d'augmenter la surtension cathodique et en diminuant la concentration d' O_2 dans le milieu corrosif [6-10].

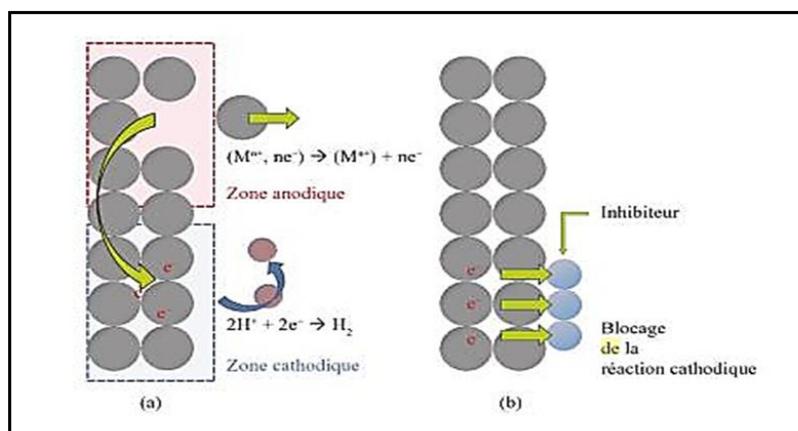


Figure II.4 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique :
(a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

II.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers

des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion[6-10].

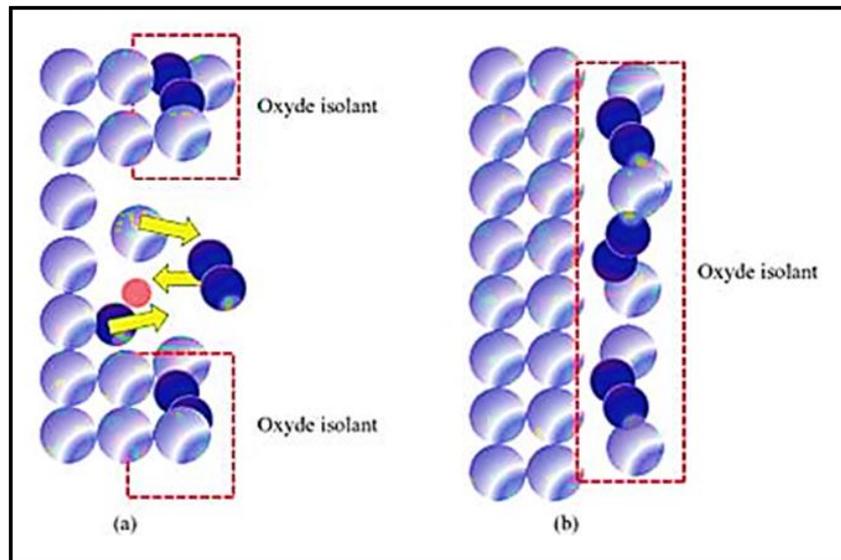


Figure II.5 : Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle.

II.5.3. Classement par le domaine d'application :

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, 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. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide; intéresserons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu[3].

II.5.4. Classements par mécanisme réactionnel :

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur Mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs :

- Par adsorption.
- Par passivation.
- Par précipitation.

II.5.4.1. Inhibiteurs d'adsorption :

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons[3-1].

II.5.4.2. Inhibiteurs passivant :

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation[1-3].

II.5.4.3. Inhibiteurs de précipitation :

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc[3-1].

II.6. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles :

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosive sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [15]. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [16]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas

biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages. Par conséquent, les inhibiteurs de corrosion toxiques synthétiques sont remplacés par des composés respectueux de l'environnement [17]. Ces composés sont des produits d'origine végétale naturels et non toxiques (par exemple, des extraits de certaines graines [18] et des feuilles [19] ou des composés synthétiques non toxiques, comme les colorants[20] et les composés médicamenteux[21]. Par ailleurs, l'utilisation des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs écologiques de corrosion pour divers matériaux métalliques (métaux et alliages) dans différents milieux agressifs n'a cessé de gagner de terrain. Diverses investigations ont été largement rapportées dans la littérature durant ces dernières années [15].

II.6.1. Les applications de la corrosion par les substances naturelles :

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 [22]. Le terme «inhibiteur vert» se réfère à des substances qui ont une biocompatibilité dans la nature. Les inhibiteurs tels que les extraits de plantes possèdent sans doute une biocompatibilité en raison de leur origine biologique. Les inhibiteurs de corrosion verts sont biodégradables et ne contiennent pas de métaux lourds ou d'autres composés toxiques. Certains groupes de recherche ont rapporté l'utilisation réussite des substances d'origine naturelle pour inhiber la corrosion des métaux dans un environnement acide et alcalin. Plusieurs auteurs ont porté un très grand intérêt à la corrosion de l'acier :

Tableau II.1 : Principaux résultats de recherche bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion verts.

Lutteur	L'extrait	Milieu	Acier	Efficacité	Réf
G. Gunasekaran et al	<i>Zenthoxylum alatum</i>	H ₂ SO ₄ (20, 50,88%)	Doux	88%	[23]
L.R. Chauha et G. Gunasekaran	<i>Zenthoxylum alatum</i>	HCl (5%)	Doux	95%	[24]
A. Ostovari et al	<i>hanna (Lawsonia inermis)</i>	HCl (1M)	Doux	92.06%	[25]
K. Sanjay	<i>Azadirachta indica</i>	HNO ₃ (0,5-2M)	Doux	80.07%	[26]
H.Cang et al	<i>Stevia rebaudiana</i>	H ₂ SO ₄ (0,5M)	Doux	90.06%	[27]
N.A.Odewunmi et al	<i>Les graines Pastèque</i>	HCl (1M)	Doux	83,67%	[28]
E.Alvarez et al	<i>Rollinia occidentalis</i>	HCl (1M)	Doux	85,7%	[29]
A.Deighani	<i>Feuilles d'eucalyptus</i>	HCl	Doux	88%	[30]
M. Bouklah et al	<i>L'Artemisia</i>	H ₂ SO ₄ (0,5M) / H ₃ PO ₄		95% / 99%	[31- 32]
A. Y. El-Etre	<i>La vanilline</i>	HCl (5M)		98,99%	[33]

Suite à l'étude bibliographique et compte tenu des différents travaux réalisés par d'autres chercheurs sur les inhibiteurs à base de plantes et au vu des résultats obtenus nous avons porté notre choix sur huile de *figuier de barbarie* et par leur richesse en éléments antioxydants, leur abondance dans la nature et leur coût assez faible.

II.7.Principe d'extraction d'huile de figuier de barbarie :

➤ Extraction par pression :

A partir d'un produit composé de solides et de liquides (Figure II.6), l'extraction par pression (ou pressage) permet de séparer les liquides en leur appliquant une pression extérieure. Le produit est supporté par une paroi ou une toile permettant le passage du liquide. Cependant, dans la plupart des cas, le pressage est moins coûteux que d'autres solutions alternatives. Il est, en particulier, considérablement plus efficace sur le plan énergétique, que l'extraction par solvant. L'huile obtenue par pression est dite de première pression. Le tourteau rejeté contient encore une partie plus au moins importante de l'huile résiduelle. Cette dernière peut être extraite par solvant ou par

pression après chauffage du tourteau, cette huile est communément appelée huile de seconde pression.



Figure II.6 : (a) : pulpe du fruit du *figuier de barbarie* parsemée de plusieurs graines, (b) : graines isolées du fruit du *figuier de barbarie*.

Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soit d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE II

- [1] A. Singh, *Corrosion Inhibitors*. BoD – Books on Demand, 2019.
- [2] C. Verma, C. M. Hussain, et E. E. Ebenso, *Organic Corrosion Inhibitors: Synthesis, Characterization, Mechanism, and Applications*. John Wiley & Sons, 2021.
- [3] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [4] C. syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, *Protection cathodique* (L... Editions OPHRYS.
- [5] W. von Baeckmann, W. Schwenk, et W. Prinz, *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*. Elsevier, 1997.
- [6] R. François, *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. Editions TECHNIP, 2009.
- [7] *Bulletin signalétique: Chimie appliquée: génie chimique, industries chimique et parachimique, eaux, pollution atmosphérique*. Centre de documentation du C.N.R.S., 1965.
- [8] P. A. S. P.E, *Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring*. CRC Press, 2006.
- [9] S. Sangeeta, *Governometrics and Technological Innovation for Public Policy Design and Precision*. IGI Global, 2014.
- [10] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [11] « C. Fiaud. Inhibiteurs de Corrosion, M160.Paris, Technique de l'Ingénieur 2000.
- [12] « J, Ledion. Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau,COR 1000,Édition Technique de l'Ingénieur ,Paris 2013 ..
- [13] « M. Aliofkhazraei, Developments in Corrosion Protection. BoD – Books on Demand, 2014.
- [14] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [15] Z. Sanaei, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, et B. Ramezanzadeh, « Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 69, p. 18-31, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2018.09.013.
- [16] P. B. Raja et M. G. Sethuraman, « Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review », *Mater. Lett.*, vol. 62, n° 1, p. 113-116, janv. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [17] R. Farahati, S. M. Mousavi-Khoshdel, A. Ghaffarinejad, et H. Behzadi, « Experimental and computational study of penicillamine drug and cysteine as water-soluble green corrosion inhibitors of mild steel », *Prog. Org. Coat.*, vol. 142, p. 105567, mai 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105567.
- [18] R. Haldhar, D. Prasad, I. Bahadur, O. Dagdag, et A. Berisha, « Evaluation of Gloriosa superba seeds extract as corrosion inhibition for low carbon steel in sulfuric acidic medium: A

combined experimental and computational studies », *J. Mol. Liq.*, vol. 323, p. 114958, févr. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114958.

[19] Q. Liu *et al.*, « A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste *Platanus acerifolia* leaves », *Constr. Build. Mater.*, vol. 260, p. 119695, nov. 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119695.

[20] E. E. Oguzie, « Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by methylene blue dye », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 8, p. 1076-1079, avr. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2004.12.009.

[21] C. Verma, D. S. Chauhan, et M. A. Quraishi, « Drugs as environmentally benign corrosion inhibitors for ferrous and nonferrous materials in acid environment: An overview », p. 12, 2017.

[22] J. U. Ani, I. O. Obi, K. G. Akpomie, S. I. Eze, et G. Nwatu, « Corrosion Inhibition Studies of Metals in Acid Media by Fibrous Plant Biomass Extracts and Density Functional Theory: A Mini-Review », *J. Nat. Fibers*, vol. 0, n° 0, p. 1-11, nov. 2020, doi: 10.1080/15440478.2020.1818345.

[23] G. Gunasekaran et L. R. Chauhan, « Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 25, p. 4387-4395, oct. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.04.030.

[24] L. R. Chauhan et G. Gunasekaran, « Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium », *Corros. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 1143-1161, mars 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.08.012.

[25] 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 (Lawsonic acid, 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.

[26] S. K. Sharma, A. Mudhoo, G. Jain, et J. Sharma, « Corrosion inhibition and adsorption properties of *Azadirachta indica* mature leaves extract as green inhibitor for mild steel in HNO₃ », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 3, n° 1, p. 7-15, mars 2010, doi: 10.1080/17518250903447100.

[27] H. Cang, W. Shi, J. Shao, et Q. Xu, « Study of *Stevia rebaudiana* Leaves as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulphuric Acid by Electrochemical Techniques », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 11, 2012.

[28] N. A. Odewunmi, S. A. Umoren, et Z. M. Gasem, « Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 1, p. 286-296, mars 2015, doi: 10.1016/j.jece.2014.10.014.

[29] P. E. Alvarez, M. V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S. A. Brandán, et C. A. Gervasi, « *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, p. 92-99, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.09.012.

[30] A. Dehghani, G. Bahlakeh, et B. Ramezanzadeh, « Green Eucalyptus leaf extract: A potent source of bio-active corrosion inhibitors for mild steel », *Bioelectrochemistry*, vol. 130, p. 107339, déc. 2019, doi: 10.1016/j.bioelechem.2019.107339.

-
- [31] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, et S. Kertit, « Thermodynamic characterisation of steel corrosion and inhibitor adsorption of pyridazine compounds in 0.5 M H₂SO₄ », *Mater. Lett.*, vol. 60, n° 15, p. 1901-1905, juill. 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.12.051.
- [32] « Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by artemisia oil », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 18, p. 6212-6217, juill. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.08.030.
- [33] A. Y. El-Etre, « Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin », *Corros. Sci.*, vol. 43, n° 6, p. 1031-1039, juin 2001, doi: 10.1016/S0010-938X(00)00127-X.

CHAPITRE III :
TECHNIQUES ET
CONDITIONS
EXPERIMENTALES

III.1. Introduction :

Ce chapitre, nous avons décrit en détail les méthodes expérimentales nous sommes servis 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.2. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient ; quantitatives ou qualitatives, électrochimiques ou non. On peut citer les méthodes suivantes :

III.2.1. Méthode de la perte de masse :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et ne pas nécessiter un appareillage important, elle permet de déterminer la perte de masse. Les mesures de perte de masse Δm subies par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive à température constante.

III.2.2. Méthodes électrochimiques :

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par :

- méthodes stationnaires.
- méthodes transitoires.

III.2.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire, appelé aussi potentiel de dissolution ou potentiel spontané, potentiel d'abandon, repos ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte : corrosion ou de passivation [1].

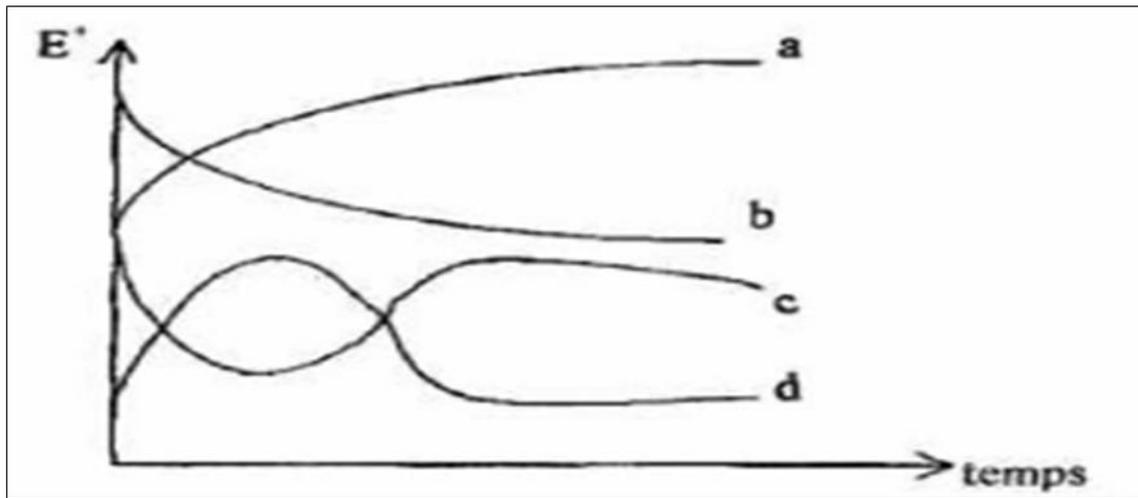


Figure III.1 : Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$.

- ❖ (a) : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.
- ❖ (b) : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.
- ❖ (c) : elle est formé de deux partie, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaqué suivie de passivation
 - ✓ La première partie est le début d'oxydation du métal (démarrage d'oxydation mais non durable).
 - ✓ La deuxième partie est la partie dont le métal subit une passivation dans cette partie le métal forme des complexes
- ❖ (d) : formé de deux parties, le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu
 - ✓ la 1^{ère} partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation
 - ✓ La 2^{ème} partie : le métal est nu, il subit une oxydation.

III.2.2.2. Courbes de polarisation intensité- potentiel :

L'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode de platine, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel [2].

Les courbes intensités potentielles $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure III.2).

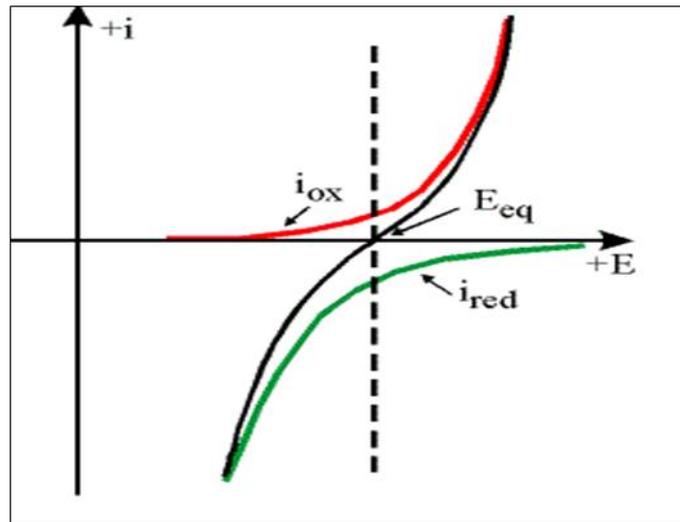


Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif.

III.2.2.2.1. Droites de Tafel :

Une méthode les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de la corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $\log i = f(E)$ [2] de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.1})$$

Le tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$ sous forme linéaire dans un domaine anodique et cathodique limité, appelé domaine de Tafel. Le tracé de ces courbes en coordonnées logarithmiques, pour des surtensions[3].

Pour les valeurs de η plus importantes i_a ou i_c dominant, on montre alors très facilement. Et sont appelées constantes (ou coefficients) de Tafel et définies comme l'inverse des courbes de polarisation ($\log i = f(E)$) :

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{III.2})$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{III.3})$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction ou aussi appelée droite anodique et cathodique :

- ✓ Coefficient de Tafel anodique : (III.4)

$$b_a = 2.303\beta_a$$

- ✓ De façon analogue, pour le Coefficient de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{III.5})$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (\text{III.6})$$

Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la figure III.3 suivante les domaines de potentiel pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique.

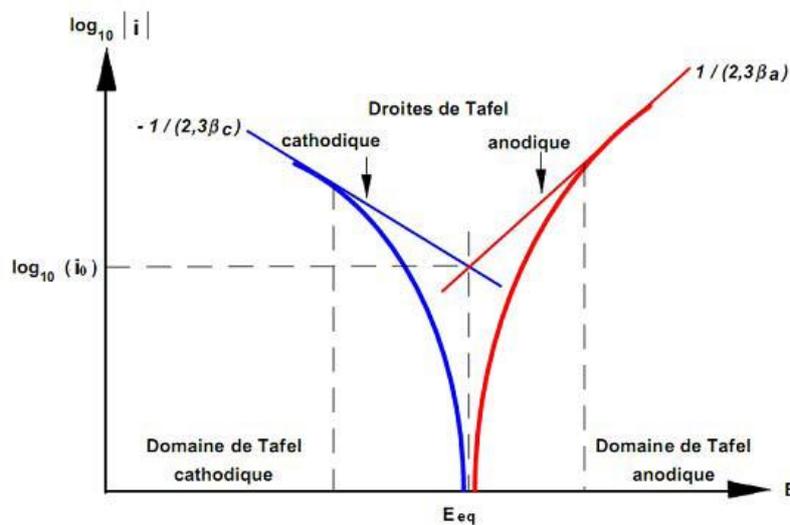


Figure III.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

L'extrapolation ces droites, elle permet d'obtenir un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}).

III.2.2.2.2. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Gary) :

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ΔV autour du potentiel naturel de corrosion et de déterminer le courant ΔI correspondant (Figure III.4).

La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente)

Elle est définie par la relation de Stern et Geary [4-5]:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (\text{III.7})$$

En posant

$$B = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{III.8})$$

On arrive à l'expression :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{III.9})$$

La figure III.4 représente la courbe de la résistance de polarisation [6].

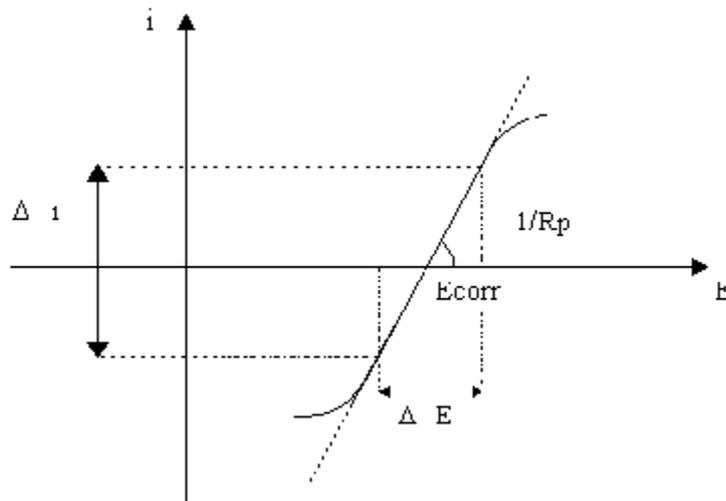


Figure III.4 : Courbe de la résistance de polarisation.

III.2.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques [7- 8].

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire. Après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier, nous verrons comment ce concept peut être extrapolé à un système non linéaire tel que l'interface électrochimique [8].

III.2.2.3.1. Principe de la méthode :

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences. Suivant un schéma électrique qui décrit le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [9].

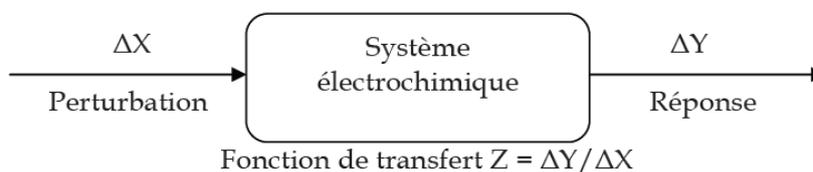


Figure III.5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E).

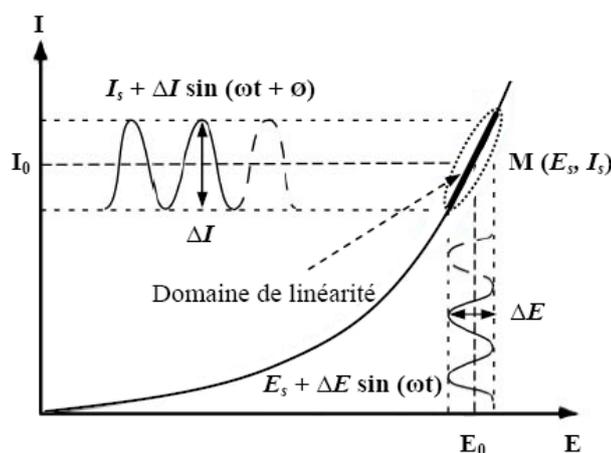


Figure III.6 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.10})$$

Ou :

$\Delta E(\omega)$: est la perturbation imposée a un potentiel choisi E_0 .

$\Delta I(\omega)$: La réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivant :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.11})$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (\text{III.12})$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$$

III.2.2.3.2. Représentation de l'impédance :

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{Re} + j Z_{Im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module Z et l'angle de déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

➤ Diagrammes de Nyquist :

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de **Nyquist** l'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe.

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

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

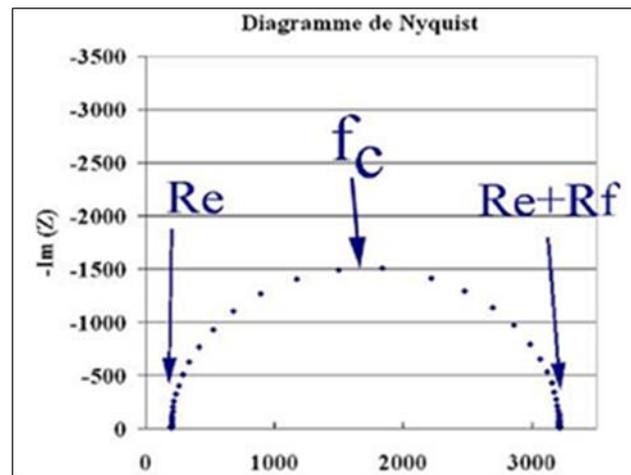


Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [10].

A) Transfert de charge :

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure III.8 :

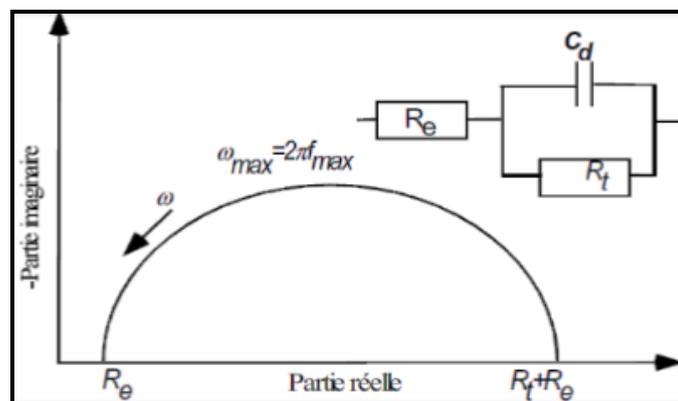


Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique. Dans ce cas, l'impédance représente un arc de cercle comme illustre la figure. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte, R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la

conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

B) Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie :

Lorsque le transport de matière limite le processus à la surface de l'électrode, le diagramme de Nyquist présente aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de 45° par rapport à l'axe des réels. La vitesse de la réaction est sous contrôle mixte transfert - diffusion. Le circuit électrique équivalent modélisant l'impédance correspond à une résistance d'électrolyte mise en série avec une capacité de la double couche (C_d) cette dernière mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (W), et un transfert de charge (R_t) (figure III.9).

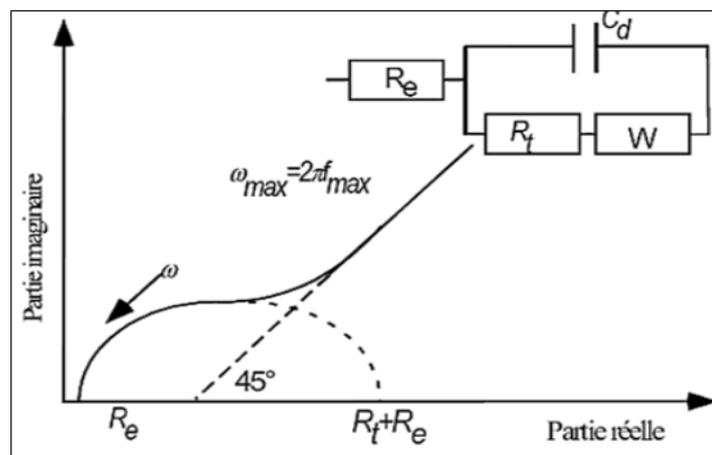


Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

C) Diffusion dans une couche d'épaisseur mince :

Lorsque la couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est représentée sur la figure III.10.

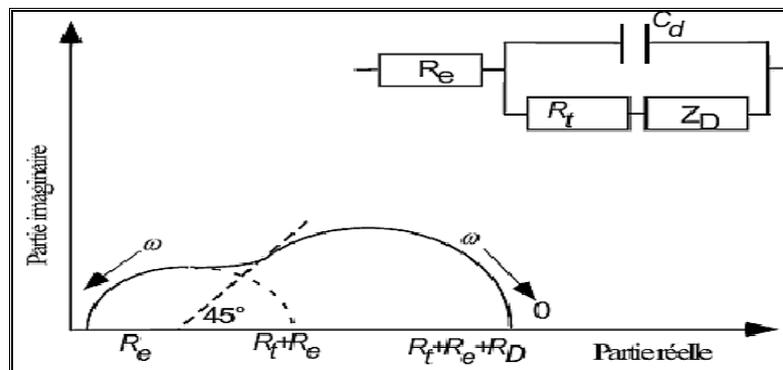


Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

Conclusion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal, mais elle ne permet pas l'évaluation des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et l'inhibition. Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquable. La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE
CHAPITRE III

- [1] D. A. Corrigan, « The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, p. 377, févr. 1987, doi: 10.1149/1.2100463.
- [2] V. Ghetta, J. Fouletier, et P. Taxil, *Sels fondus à haute température*. PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [3] H. J. Grahke, « Traité des Matériaux. Vol 12: Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Von D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993. Preis: SF 118,- », *Mater. Corros.*, vol. 45, n° 2, p. 146-146, 1994, doi: 10.1002/maco.19940450217.
- [4] M. Stern et A. L. Geary, « Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, n° 1, p. 56, janv. 1957, doi: 10.1149/1.2428496.
- [5] G. Rocchini, « Corrosion rate monitoring of metallic materials using the linear response », *Corros. Sci.*, vol. 36, n° 6, p. 1047-1061, juin 1994, doi: 10.1016/0010-938X(94)90203-8.
- [6] S. Audisio et G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [7] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, et D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [8] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.
- [9] M. P. W. Atkins et M. J. D. Paula, *Chimie Physique*. De Boeck Supérieur, 2013.
- [10] E. Barsoukov et J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.
- [11] Leslibraires.fr, *Électrochimie, principes, méthodes et applications - Allen J. Bard, Larry R. Faulkner - Masson*. Consulté le: 3 juin 2022. [En ligne].

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement de l'acier XC 48 dans le milieu H_2SO_4 0,5 M en présence et en absence de l'inhibiteur huile de *figue de barbarie*.

Pour réaliser cette étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques et des méthodes électrochimiques telles que le tracé des courbes de polarisation, la résistance de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist. Puis, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques à partir des isothermes d'adsorption.

Enfin nous avons étudié l'effet de temps d'immersion et la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en présence de l'inhibiteur d'étude.

IV.1 Matériels et technique :

L'opuntia ficus-indica originaire du Mexique qui pousse dans les zones désertiques et subdésertiques il s'appelle aussi figues de barbarie, a été introduit en Afrique du Nord par les espagnoles au dix-septième siècle. Cette plante est répandue et cultivée pour ses fruits sucrés et comme clôture de champ. Beaucoup de chercheurs ont contribué à la caractérisation des composants de ce fruit [1].

IV.1.1 Inhibiteurs testés :

IV.1.2. Matériau utilisé :

Le métal à l'étude était de l'acier au carbone XC48 avec la composition de (% en poids) : C 0,48, Mn 0,66, Si 0,27, Ni 0,02, Cr 0,21, Mo 0,02 et le reste Fe. Des échantillons, avec une surface active de 1 cm^2 , ont été intégrés dans de la résine inerte. Avant chaque expérience, la surface de l'électrode de travail a été polie à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries de $400 \mu\text{m}$ jusqu'au grade $2500 \mu\text{m}$ pour éliminer toutes les imperfections au niveau de la surface géométrique et microscopique et diminuer la rugosité pour à la fin obtenir un état de surface adéquat, ensuite, les échantillons ont été rincés avec l'eau distillée, nettoyés avec l'acétone et en fin sèches à l'air.

- **Préparation des solutions :**

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique molaire (H_2SO_4 0,5 M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 96% dans laquelle l'inhibiteur est dissous. La gamme des concentrations utilisée pour l'inhibiteur varie entre 25, 50, 100, 150 et 200 ppm.

IV.2. Les conditions expérimentales :

IV.2.1. Les mesures électrochimiques :

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage classique (figure IV.1) à trois électrodes piloté par un potentiostat-galvanostat SP 300 (figure IV. 2) le tout est connecté à un ordinateur qui contient un logiciel EC-Lab.

Les xpériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule à trois électrodes :

- L'électrode de référence : ECS saturée
- L'électrode auxiliaire : le contre électrode, est en platine.
- L'acier au carbone comme électrode de travail.

Pour une meilleure reproductibilité des résultats obtenus, les électrodes de travail et de référence sont toujours immergées à la même hauteur tout en respectant la même distance entre elles. Le potentiel de l'électrode de travail (l'acier) est mesuré par rapport à l'électrode de référence.

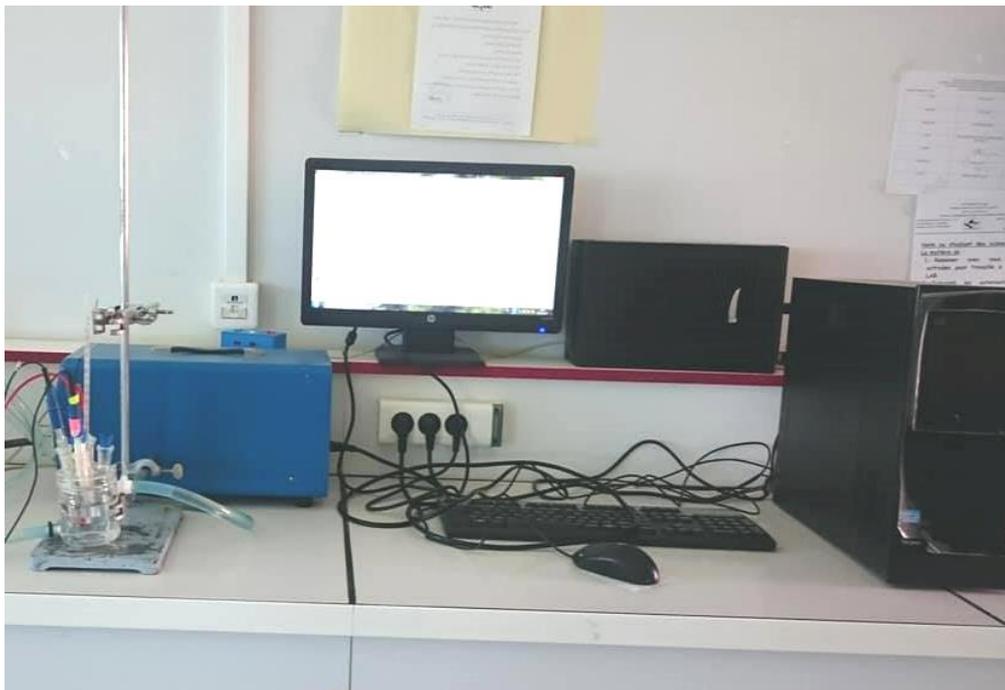


Figure IV.1 : Dispositif des mesures électrochimiques.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat SP300, piloté par le logiciel EC-LAB V10.33

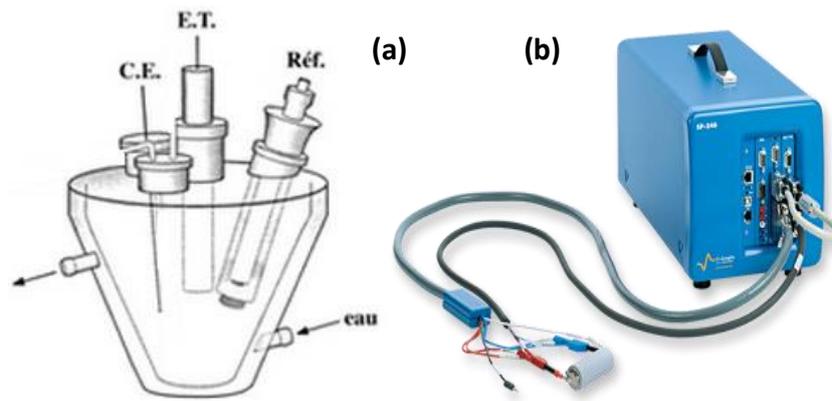


Figure IV.2 : (a) Cellule électrochimique thermodynamique
(b) Potentiostat (SP300)

Les courbes de polarisations ont été établies avec une vitesse de balayage de $0,125 \text{ mV s}^{-1}$ du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers une limite cathodique. Le balayage est ensuite inversé vers des potentiels plus positifs avec la même vitesse. La méthode de Tafel a été appliquée pour déterminer le courant de corrosion. La plage du potentiel explorée est de $\pm 100 \text{ mV}$ par rapport au potentiel de corrosion atteint après 1 h d'immersion.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion sont enregistrés après 60 minutes d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur, à l'aide d'un potentiostat « SP 300 » adapté aux mesures d'impédance dans un domaine de balayage de fréquence de 100 KHz à 10 mHz et une amplitude de perturbation de 10 mV.

IV.2.2 Etude gravimétrique :

Les mesures de perte de masse sont une première de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique, cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de nécessiter pas un appareillage important.

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant une durée t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. Le taux de corrosion est donné par l'expression suivante [2]:

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad \text{IV.1}$$

m_0 (g): la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (g): la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (g) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La valeur de corrosion (W) est déterminée par l'équation suivante :

$$W = \frac{\Delta m}{st} \quad \text{IV.2}$$

Δm : la perte de masse en g.

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

L'efficacité inhibitrice ($E\%$) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E\% = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad \text{IV.3}$$

W et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

La perte de masse des échantillons immergés dans des solutions contenant différentes concentrations d'inhibiteur (25-200 ppm) est mesurée après différents temps d'immersion de 1h jusqu'à 168 h.

IV.3. Etude électrochimique :

IV.3.1. Les courbes de polarisations :

L'effet de l'addition de l'extrait huile de *figue de barbarie* sur la vitesse de corrosion de l'électrode de travail a été examiné en utilisant le voltamètre linéaire, la méthode Tafel a été appliquée pour déterminer les paramètres électrochimiques de corrosion. La figure IV.3 représente les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présences différentes concentrations d'inhibiteur.

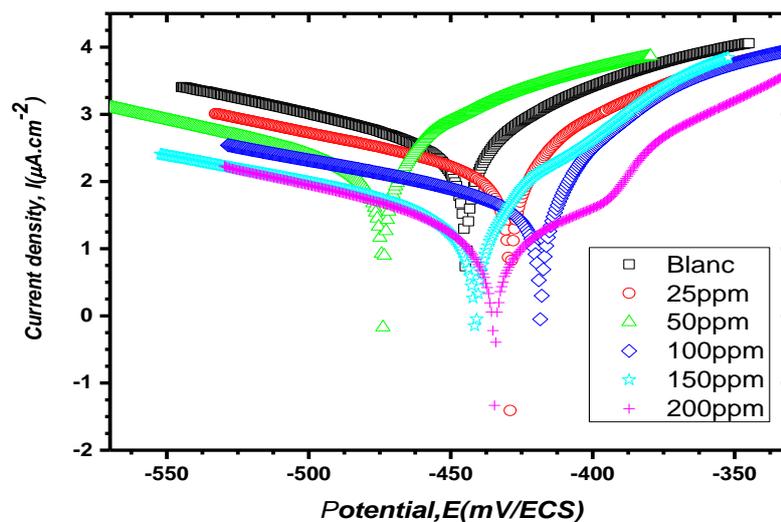


Figure IV.3 : les courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0,5 M avec et sans différentes concentrations d'inhibiteur.

D'après l'allure des branches anodiques et cathodiques on peut remarquer que le potentiel se déplace vers les valeurs anodiques et cathodiques, l'ajout de l'inhibiteur en solution H_2SO_4 0,5M induit la diminution du courant partiel anodique et cathodique. Le changement significatif des courbes de polarisation pourrait être attribué à la formation d'un film protectif sur la surface de l'acier XC48 entraînant le blocage des sites actifs anodiques et cathodiques [3-4].

Les paramètres électrochimiques illustrés sur le tableau IV.1 déterminée à partir des courbes de polarisations précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ($E\%$) qui est définie par :

$$E(\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}^0} \times 100 \quad IV. 4$$

i_{corr}^0 et i_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations [5].

Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau IV.1 : les paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

C ppm	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	R_p (ohm.cm^2)	θ	$IE_p\%$
Blanc	-444,794	310,082	46,5	106	33,5		
25 ppm	-473,33	127,244	32,6	113,2	43 ,6	0,5896	58,96
50 ppm	-456,583	112,105	25,1	75,3	87	0,6384	63,84
100 ppm	-462,552	42,375	21,27	113,05	252	0,8633	86,33
150ppm	-485,073	33,87	35,1	126,9	527	0,8907	89,07
200 ppm	-431,119	11,154	35	89,1	1350	0,964	96,4

L'analyse du tableau. IV.1 nous permet de constater que :

La présence de l'extrait huile de *figue de barbarie* modifie les valeurs des potentiels de corrosion vers des positive et aux négative. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques.

La densité du courant de corrosion (i_{corr}) diminue petit à petit avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et cette diminution est due à l'adsorption de ce dernier sur l'interface métal / acide

Le changement irrégulier des valeurs des coefficients de Tafel β_a et β_c indique que la nature de l'inhibiteur est mixte [6].

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait huile de figue de barbarie et atteint une valeur maximale de 96.4% pour une concentration 200 ppm.

Les résultats obtenus par la technique de RPL montrent que la résistance de polarisation de l'acier augmente et la densité du courant diminue au fur et à mesure de l'augmentation de concentration en inhibiteur de corrosion dans la solution (figure IV.4).

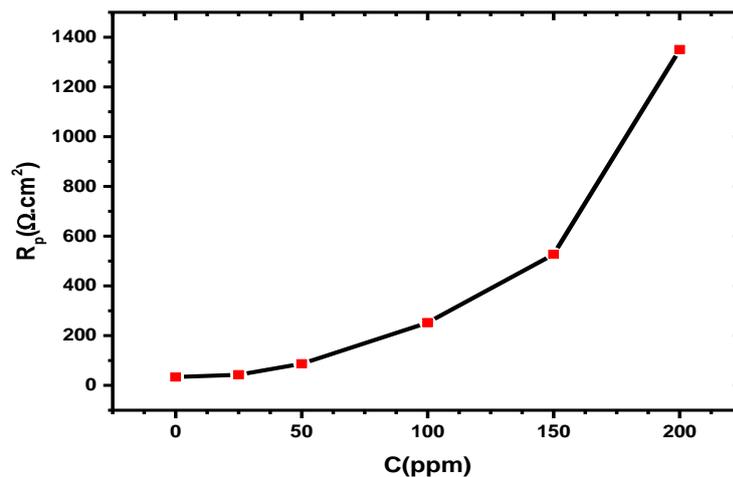


Figure IV.4 : l'évolution de la résistance de polarisation.

l'évolution de la résistance de polarisation est provoquée par le blocage des sites actifs (anodique ou cathodique) de la surface métallique de l'acier par suite à la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbé [7].

IV.3.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique :

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et de protection qui se produisent à la surface de l'acier, nous avons tracé des diagrammes d'impédance électrochimiques qui sont obtenus après 60 minutes, dans un intervalle d'inhibition de l'acier XC48 en milieu H_2SO_4 0,5M.

Les diagrammes de Nyquist de l'interface acier/solution, avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur sont représentés sur la figure IV.5.

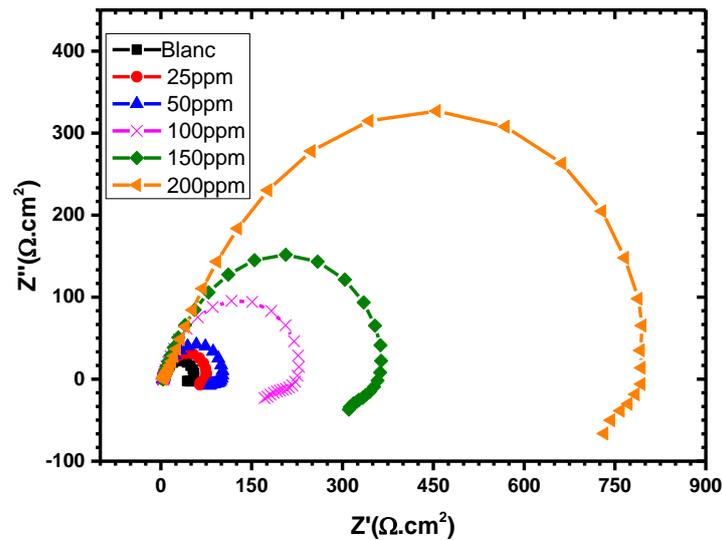


Figure IV.5 : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier à différentes concentrations en inhibiteur.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, ceci est dû à l'hétérogénéité des systèmes électrochimiques résultant de la qualité de la couche formée sur l'acier, cette hétérogénéité peut-être résulté aussi de la rugosité, les impuretés, l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [8-9]. Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur.

Le circuit équivalent théorique représenté sur la figure IV.6 est utilisé pour analyser les spectres d'impédance.

Ce circuit comprend la résistance de solution R_s , une combinaison en série de résistances et d'inductance (L) en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et l'élément à phase constante (CPE), Q .

Les diagrammes d'impédance ont été simulés par le logiciel simplexe EC-lab (Z fit).

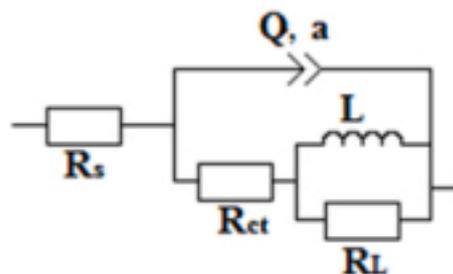


Figure IV.6 : Le circuit équivalent.

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance déterminées par modélisation, des diagrammes d'impédance de l'électrode d'acier avec et sans l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge comme suit [7] :

$$IE_z(\%) = \left(1 - \frac{R_{ct}}{R_{ct}^0}\right) \times 100 \quad \text{IV.5}$$

Où R_{ct} et R_{ct}^0 sont la résistance au transfert de charge dans le milieu H_2SO_4 en présence et en l'absence d'extrait huile de *figue de barbarie*, respectivement.

Tableau IV.2 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC48 dans H_2SO_4 avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteur.

C ppm	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	Q_{dl} ($F \cdot s^{nd-1} \cdot cm^{-2}$)	n_{dl}	R_L ($\Omega \cdot cm^2$)	L	IE_z
Blanc	3,413	30,64	0,49	0,81	10,82	1,7	-
25 ppm	3,821	78,75	0,383	0,83	15,91	2,727	61,09
50 ppm	3,799	89,74	0,281	0,81	21,46	3,869	65,85
100 ppm	3,723	219,98	0,132	0,82	44,91	9,27	86,07
150ppm	3,935	300,4	0,11	0,8	69,97	20,22	89,80
200 ppm	3,014	850,3	0,418	0,83	17,93	4,476	96,39

La résistance de transfert de charge R_{tc} augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche Q_{dl} diminue graduellement quand on augmente la concentration en inhibiteur. Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. En effet, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du l'acier XC48.

Le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui la protège efficacement contre la corrosion. D'une manière générale, plus la concentration de l'inhibiteur n'augmente, plus le recouvrement de la surface et donc l'épaisseur du film organique croît.

Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de double couche est faible [10-8]. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de 96.39% à 200 ppm (figure IV.7). Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de la courbe polarisation.

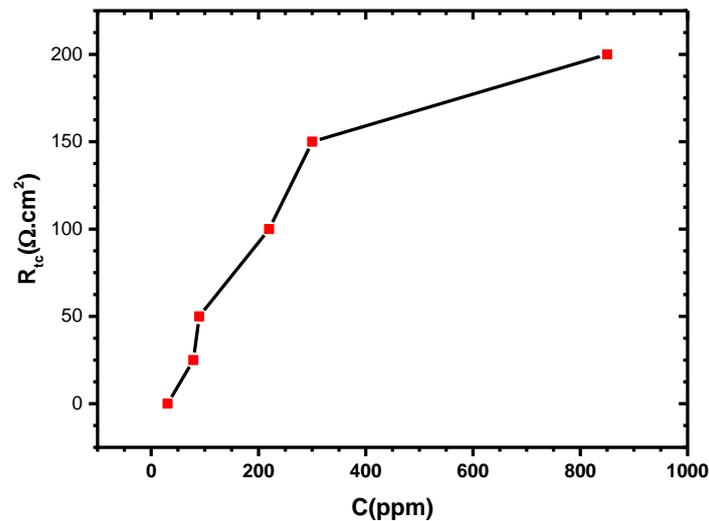


Figure IV.7 : la résistance de polarisation en fonction de concentration.

IV. 4. Etude gravimétrique :

IV.4.1. Effet de concentration d'huile de *figue de barbarie* :

Le tableau suivant présente les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier XC48 dans H_2SO_4 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau IV. 3 : Les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour des différents temps d'immersion.

C ppm	Blanc	200ppm	
Temps d'immersion	$W_{\text{corr}} \times 10^{-5}$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	$W_{\text{corr}} \times 10^{-5}$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	$IE_{\text{wi}}\%$
5h	8,46354	4,55729	94,61
24h	67,4479	3,25521	95,17
48h	76,0417	3,414	95,96
72h	131,8576	5,0998	96,13
168h	147,8516	5,078	96,56

L'analyse des résultats obtenus dans le tableau IV.3 révèle que la vitesse de corrosion diminue lorsque l'addition de l'inhibiteur pour tous les temps d'immersion et en ce qui concerne l'efficacité inhibitrice, nous constatons une augmentation croissante en fonction du temps en présence 200 ppm d'inhibiteur, Ce comportement peut être attribué à la bonne adsorption des molécules d'extraits à l'interface métal/solution [11-12].

IV.4.2 Etude gravimétrique de l'influence de la température :

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [13].

Afin d'élucider le mécanisme d'inhibition du huile de *figue de barbarie*, nous avons mis les pièces en acier XC48 dans la solution H₂SO₄ 0,5 M, sans et en présence 200 ppm d'inhibiteur à différentes températures allant de 298 à 328 K.

À partir des résultats obtenus dans le tableau IV.4, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- La vitesse de corrosion de l'acier XC48 est modifiée par l'accroissement de la température de 298 à 328 K dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec inhibiteur par contre le taux de recouvrement (θ) et de l'efficacité inhibitrice EI (%) sont diminués. Ceci est plus marqué pour les températures 318 et 328 K, cela est dû au facteur de la température qui est susceptible pour modifier le comportement de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0,5 M et modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [14], ce qui accélère le processus de dissolution de l'acier et fait une

désorption partielle des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier lorsqu'on augmente la température [15].

- Les résultats de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice d'huile de *figue de barbarie* montrent aussi le comportement inhibiteur du composé inhibiteur sur la protection contre la corrosion dans la gamme de températures étudiée.

Tableau IV. 4 : les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour un différent températures.

C ppm	Blanc	200ppm	
Températures	$W_{corr} \times 10^{-5}$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	$W_{corr} \times 10^{-5}$ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	IE _{wl} %
298	67,4479	3,25521	95,17
308	184,05	16,267	91,156
318	361,6	80,9896	77,6
328	714,21	265,2344	62,86

IV.4.3 Paramètres thermodynamiques d'activation :

Les paramètres d'activation du processus de corrosion E_a ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur.

L'équation d'Arrhenius est utilisée en premier lieu pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation [16]:

$$W_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{IV.6}$$

Où W_{corr} : est la vitesse de corrosion.

A : est une constante (facteur pré-exponentiel).

E_a : Energie d'activation.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

La figure IV.8 représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. À partir de la pente ($-E_a/RT$) du graphique, les valeurs de

l'énergie d'activation apparente E_a pour le processus de corrosion en présence et en l'absence de solution d'inhibiteurs sont répertoriées dans le tableau IV.4.

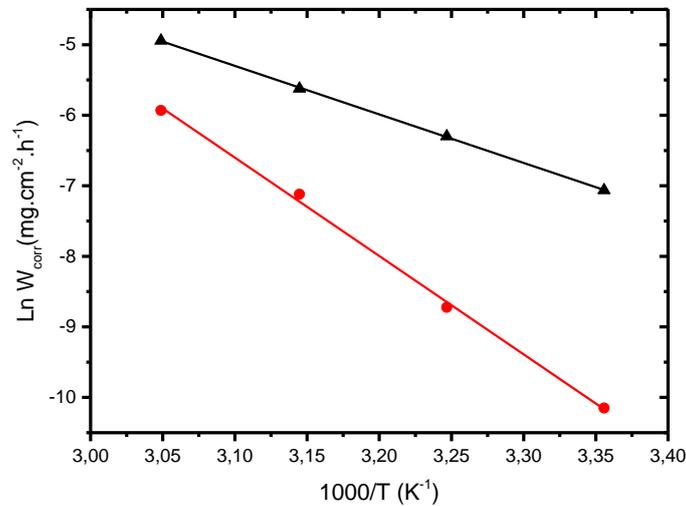


Figure IV.8 : représente la variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température.

L'observation du tableau IV.5 montre que l'addition de 200 ppm de l'extrait figue de barbarie fait augmenter l'énergie d'activation. Cette dernière peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier XC48 [17]. Les valeurs élevées de l'énergie d'activation E_a dans notre cas peuvent aussi indiquer que la barrière énergétique de la réaction de corrosion augmente en présence des inhibiteurs sans modifier le mécanisme de dissolution [8].

Pour déterminer l'enthalpie d'activation (ΔH) et l'entropie d'activation (ΔS) pour la dissolution de l'acier XC 48 dans une solution de H_2SO_4 0,5 M en l'absence et en présence de 200 ppm d'extrait de figue de barbarie ont été obtenus à partir des tracés de $\ln(W_{corr}/T)$ par rapport à $1/T$ présentés à la figure 8 à partir de la relation de Gibbs-Helmhoits selon l'équation suivante [18]:

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a}{RT}\right) \quad \text{IV.7}$$

Avec h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), N le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ΔH_a l'enthalpie standard d'activation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔS_a l'entropie standard d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température ($^{\circ}\text{K}$), et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Les tracés obtenus sont des droites et les valeurs de ΔH_a sont calculées à partir de leur gradient

($\Delta H_a = -\text{pente} \times 2.303R$) et ΔS_a à partir de l'ordonnée à l'origine [$\ln(R/Nh) + \Delta S_a/2.303R$]. Les données calculées sont répertoriées dans le tableau IV.5 :

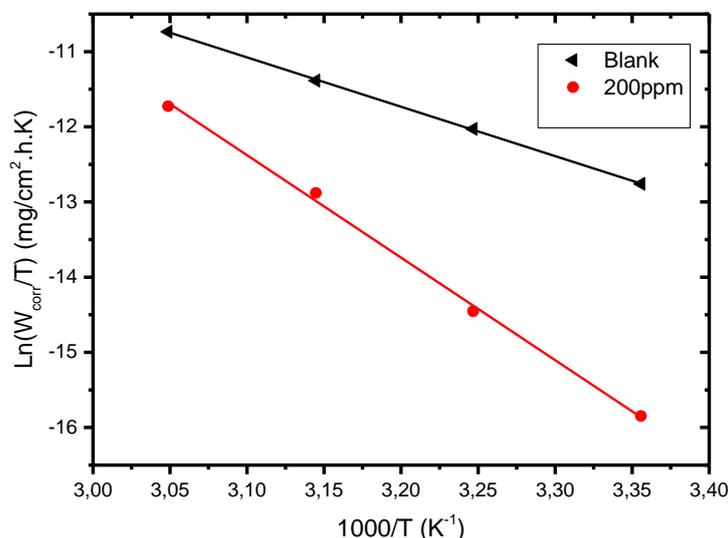


Figure IV.9 : Diagrammes d'Arrhenius de Ln wcorr en fonction de 1000/T pour XC48 en 0,5 M H₂SO₄ en l'absence et en présence de *figue de barbarie* à différentes températures.

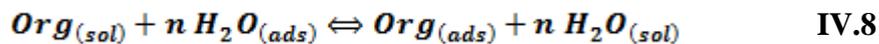
Les signes positifs des enthalpies montrent d'une part le caractère endothermique de la réaction de dissolution de l'acier XC48 [19]. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation ΔH_a en présence de l'inhibiteur à une diminution de la dissolution du métal. D'autre part, l'addition de 200 ppm de l'extrait huile de figue de barbarie provoque une augmentation de ΔH_a ce qui appuie la diminution de la vitesse de corrosion de l'électrode de travail [20]. Les valeurs de l'entropie (ΔS_a) sont négatives et relativement élevées signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [21].

Tableau IV.5 : les paramètres thermodynamiques.

Paramètres	E_a (Kj.mol ⁻¹)	ΔH (Kj.mol ⁻¹)	ΔS (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	57,182	54,485	-120,4
200ppm	115,92	113,33	-445,9

IV.5. Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Le comportement d'adsorption de l'inhibiteur huile de figue de barbarie doit être connu pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un inhibiteur peut s'adsorber sur le métal soit par physisorption ou chimi-sorption. Ces deux derniers sont influencés par la structure chimique de l'inhibiteur, la charge et la nature du métal et le type de l'électrolyte. D'après Bokris [16] l'adsorption d'un composé organique sur la surface métallique peut être exprimée selon la réaction d'échange suivante :



Où : n est le nombre de molécule d'eau déplacé par une molécule de l'inhibiteur adsorbé.

La valeur de n dépend de la section transversale de la surface de la molécule organique par rapport à la molécule d'eau. L'adsorption des molécules organiques se produit se passe à cause de l'interaction entre l'énergie sur la surface métallique et l'inhibiteur. Le taux de recouvrement est calculé suivant la relation (IV.9) :

$$\theta = \frac{EI\%}{100} \quad \text{IV.9}$$

Les valeurs de θ sont déjà présentées dans le tableau IV.1 selon l'isotherme d'adsorption convenable de chaque modèle ; Langmuir (IV.10), Temkin (IV.11), Frumkin (IV.12) et Freundlich (IV.13) ont été tracés selon leurs équations ci-dessous [22] :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \text{IV.10}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad \text{IV.11}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC \quad \text{IV.12}$$

$$\theta = k C^{1/n} \quad \text{IV.13}$$

Où : a est une constante d'interaction entre particules adsorbée, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur.

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique θ ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption du l'inhibiteur

pour y parvenir, les différentes isothermes citées ci-dessus ont été testées. Pour cela, les valeurs de θ ont été présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable.

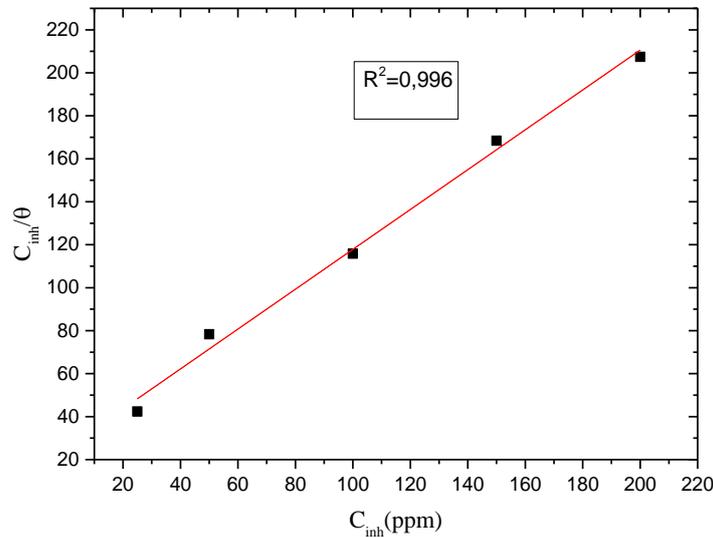


Figure IV. 10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence de l'inhibiteur.

Le tracé de ces courbes a montré que seules les variations de C/θ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C sont linéaires. La valeur de coefficient de corrélation (R^2), traduisant l'écart à la linéarité, est 0,99. Cela montre que l'adsorption de l'extrait huile de figue de barbarie de la plante sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La constante d'équilibre d'adsorption / désorption est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante [11] :

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad \text{IV.14}$$

Ou :

R : constante des gaz,

T : température.

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}).

La valeur de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° qui est calculée à partir de la formule IV.14 est : $-26,24 \text{ KJ.mol}^{-1}$. La valeur négative de ΔG° obtenu indique la spontanéité des processus d'adsorption qui prouvent la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Plusieurs chercheurs [23-24-25] ont montré que des valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ voisines ou supérieures à -20 kJ.mol^{-1} sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, des valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ voisines ou inférieures à -40 kJ/mole correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal avec formation de liaisons covalentes (chimisorption).

Dans notre cas, les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculées sont très proches de -20 kJ mol^{-1} , que confirme les molécules de l'extrait huile de *figue de barbarie* sont physisorption sur la surface métallique.

Référence

- [1] A. Olivares-Pérez, S. Toxqui-López, et A. L. Padilla-Velasco, « Nopal Cactus (*Opuntia Ficus-Indica*) as a Holographic Material », *Materials*, vol. 5, n° 11, p. 2383-2402, nov. 2012, doi: 10.3390/ma5112383.
- [2] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, et M. Al-Noaimi, « Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study », *Corros. Sci.*, vol. 94, p. 21-37, mai 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.01.025.
- [3] A. Belakhdar *et al.*, « Computational and experimental studies on the efficiency of *Rosmarinus officinalis* polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 606, août 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125458.
- [4] W. Li, Q. He, S. Zhang, C. Pei, et B. Hou, « Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, p. 289-295, mars 2008, doi: 10.1007/s10800-007-9437-7.
- [5] Z. Tao, G. Liu, Y. Li, R. Zhang, H. Su, et S. Li, « Electrochemical Investigation of Tetrazolium Violet as a Novel Copper Corrosion Inhibitor in an Acid Environment », *ACS Omega*, vol. 5, n° 9, p. 4415-4423, mars 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03475.
- [6] N. Kavitha, K. Samiappan, S. Jyothi, A. Muruges, et J. Ravichandran, « Adsorption and Inhibitive Properties of Methanol Extract of *Leucas aspera* Leaves for the Corrosion of Mild Steel in HCl Medium », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 5, avr. 2019, doi: 10.1007/s40735-019-0244-6.
- [7] X. Li, S. Deng, H. Fu, et G. Mu, « Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution », *Corros. Sci.*, vol. 3, n° 51, p. 620-634, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.12.021.
- [8] 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, Art. n° 2, févr. 2020.
- [9] B. Wafia, A. Fiala, et D. Samir, « Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M par un composé organique 7-[2-amino-2-(4-hydroxyphényl) -acétyl] amino-3, 3 diméthyl-6-oxo-2-thia-5-azabicyclo [3.2.0] heptane-4-carboxylique », mai 2015.
- [10] M. Faustin, M. Lebrini, F. Robert, et C. Roos, « Corrosion studies of C38 steel by alkaloids extract of a tropical plant type », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, p. 4095-4113, 2011.
- [11] L. Dong, Y. Lin, D. Yigang, et D. Zeng, « Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by rice bran extracts », *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 58, p. 205-210, juin 2011, doi: 10.1108/00035591111148920.
- [12] S. D. Toliwal, K. Jadav, et T. Pavagadhi, « Inhibition of corrosion of mild steel in 1 N HCl solutions by Schiff base derived from non-traditional oils », *IJCT Vol184 July 2011*, juill. 2011,

Consulté le: 31 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/12661>

[13] H. Lahbib, S. Ben Hassen, H. Gerengi, et Y. Ben Amor, « Inhibition effect of *Cynara cardunculus* leaf extract on corrosion of St37 steel immersed in seawater with and without bleach solution », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 208, n° 9, p. 1260-1278, sept. 2021, doi: 10.1080/00986445.2020.1771320.

[14] A. Kahlouche *et al.*, « Molecular insights through the experimental and theoretical study of the anticorrosion power of a new eco-friendly *Cytisus multiflorus* flowers extract in a 1 M sulfuric acid », *J. Mol. Liq.*, vol. 347, p. 118397, 2022.

[15] C. Boulechfar *et al.*, « DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium », *J. Mol. Liq.*, vol. 344, p. 117874, déc. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117874.

[16] I. Ahamad, R. Prasad, et M. A. Quraishi, « Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 4, p. 1472-1481, 2010.

[17] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenee, et F. Bentiss, « Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium », *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 9, p. 2831-2842, 2006.

[18] F. Bentiss *et al.*, « Enhanced corrosion resistance of mild steel in molar hydrochloric acid solution by 1, 4-bis (2-pyridyl)-5H-pyridazino [4, 5-b] indole: electrochemical, theoretical and XPS studies », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 8, p. 2684-2691, 2006.

[19] A. Benzai *et al.*, « Anti-Corrosive Properties and Quantum Chemical Studies of (Benzoxazol) Derivatives on Mild Steel in HCl (1 M) », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 135-135, janv. 2021, doi: 10.4152/pea.202102135.

[20] I. Kaabi, T. Douadi, D. Daoud, S. Amamra, et S. Chafaa, « A New Synthesized Schiff Base as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in a HCl Medium: Experimental, Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation Studies », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 5, p. 349-379, 2021, doi: 10.4152/pea.2021390504.

[21] S. M. Merdas, « Synthesis, Characterization and DFT Studies of New Azo-Schiff Base and Evaluation as Corrosion Inhibitor », *Ann. Romanian Soc. Cell Biol.*, p. 910-928, avr. 2021.

[22] A. S. BİLGİÇ, « CURRICULUM VITAE Prof. Dr. ATİKE SEMRA BİLGİÇ », PhD Thesis, Ankara University Turkey, 2012.

[23] B. Tan *et al.*, « Experimental and theoretical studies on the inhibition properties of three diphenyl disulfide derivatives on copper corrosion in acid medium », *J. Mol. Liq.*, vol. 298, p. 111975, janv. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111975.

[24] M. G. Sethuraman, V. Aishwarya, C. Kamal, et T. J. I. Edison, « Studies on Ervatinine – The anticorrosive phytoconstituent of *Ervatamia coronaria* », *Arab. J. Chem.*, vol. 10, 2012, Consulté le: 30 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://cyberleninka.org/article/n/263529>

[25] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, et N. Soltani, « The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 8, p. 2489-2501, 2011.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était d'étudier l'efficacité de l'inhibitrice sur l'acier XC48 dans le milieu H_2SO_4 0.5M par l'exploitation des inhibiteurs verts naturels à bases d'extraits d'huile des pépins *figues de barbaries*.

Pour atteindre ces objectifs et éviter conséquences nous avons proposé cette étude qui nous a donné que :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait huile de *figue de barbarie* qui atteint une valeur maximale de 96.4% pour une concentration de 200 ppm.
- 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 96.39% à la même concentration (200 ppm).
- Les mesures de polarisation potentiodynamique montrent que cet inhibiteur est du type mixte.
- La vitesse de corrosion diminue lors de l'addition de l'inhibiteur durant le temps d'immersion, en ce qui concerne l'efficacité inhibitrice, on a constaté une augmentation croissante en fonction du temps avec la dose de 200 ppm d'inhibiteur, ce comportement peut être attribué à la bonne adsorption des molécules d'extraits à l'interface métal/solution.
- L'adsorption de l'extrait huile de *figue de barbarie* sur la surface de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La valeur négative de ΔG° obtenu indique la spontanéité des processus d'adsorption qui prouvent la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- Les valeurs de ΔG°_{ads} calculées sont très proches de -20 kJ.mol^{-1} , que confirme que les molécules de l'extrait de l'huile de *figue de barbarie* sont physisorption sur la surface métallique.

De là on peut conclure que l'extrait de l'huile de *figue de barbarie* même à faible concentration est un excellent inhibiteur pour lutter contre la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide.

ملخص :

يتمحور هذا العمل حول دراسة تأثير مستخلص زيت التين الشوكي كمتبسط للتآكل لفولاذ XC48 في وسط حمضي H_2SO_4 م 0.5 . لتقييم القوة المثبطة لمستخلصنا، تمت دراسة المعلمات التالية: قياس فقد الكتلة، الاستقطاب المنحنيات ومخططات الممانعة الكهروكيميائية. أظهرت النتائج التجريبية أن الفعالية التثبيطية تزداد مع زيادة تركيز مستخلص زيت التين الشوكي وتصل إلى أقصى قيمة 96.4% لتركيز 200 مغ/ل. تظهر قياسات الاستقطاب الديناميكي الفعال أن هذا المثبط من نوع مختلط. يتبع امتزاز الجزيئات المثبطة على السطح المعدني متساوي امتصاص لانجمير، ويكون الامتصاص من النوع الفزيائي.

الكلمات المفتاحية: حديد، تآكل، مانع، كمثرى شائك، امتزاز.

Résumé :

Ce travail consiste à étudier l'effet de l'extrait d'huile des *figues de barbaries* comme inhibiteur de corrosion de l'acier XC48 en milieu acide H_2SO_4 0,5 M. Pour évaluer le pouvoir inhibiteur de notre extrait, les paramètres suivants sont étudiés : la mesure de perte de masse, les courbes de polarisation, et les diagrammes d'impédance électrochimique. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait huile de figue de barbarie et atteint une valeur de rendement maximale de 96.4% pour une concentration 200 ppm. Les mesures de polarisation potentiodynamique montrent que cet inhibiteur est de type mixte. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et l'adsorption est de type physique.

Mots-clés : Acier, Corrosion, Inhibiteur, *figue de barbarie*, Adsorption.

Abstract:

The present work investigation corrosion behaviour of carbon steel XC48 in H_2SO_4 0,5 M solution in the presence of prickly pear oil extract was investigated via weight loss measurements, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the inhibition efficiency increased with the increase of the extract concentration to reach a maximum of 96, 4 % at 200 ppm. Polarization measurements show also that prickly pear oil extract as good mixed inhibitor. prickly pear oil extract is adsorbed on the steel surface according to a Langmuir isotherm adsorption model and the thermodynamic parameters, allowed us to deduce a physisorption mechanism of prickly pear oil extract extract on the surface of the metal.

Key words: Steel, Corrosion, Inhibitor, *prickly pear*, Adsorption.