

**République Algérienne Démocratique et
Populaire**
**Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**
**Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou
Arréridj**



Faculté des sciences et des technologies
Domaine des sciences de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie analytique



Mémoire de master
Thème

**Etude des inhibiteurs de corrosion
pour protéger l'acier ordinaire en
milieu agressif.**

Présenté par :

-Yousfi Hanane
-Bourahla Souaad

Encadré par :

-Pr. A. Bouzid
-Dr. A. Belakhdar

Promotion : Septembre 2020

Jury de soutenance :

Président : H.FERKOUS

Rapporteur 1 : Pr. Bouzid Abderezak

Rapporteur 2 : Dr. Belakhdar Amina

Examineur : I.CHIKOUCHE

2019-2020

REMERCIEMENTS

À l'orée de ce modeste travail, nous Tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude :

- Avant tout, Dieu merci de nous avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail.*
- À notre encadreur Mr «Bouzid Abderrezak» et Co-Encadreur M^{lle} «Amina Belakhdar» pour leurs aide appréciable, leurs disponibilité, et leurs conseils fructueux qui nous ont facilité la réalisation de ce travail.*

et ses conseils fructueux qui nous ont facilité la réalisation de ce travail.

- Nous s'exprimons respectueux remerciement à Madame «Ferkous Hana» d'avoir accepté de présider les jurys de soutenance ;

- Nous adressons également nos remerciements très respectueux à Madame «J.C.H.J.K.U.C.H.E» qui n'ont pas hésité de nous faire l'honneur et le plaisir en acceptant de juger ce travail ;

- À tous qui nous ont aidés à réaliser ce travail ;

- À tout le corps enseignants de l'université Mouhamed El Bachir El Ibrahimy qui a contribué à notre formation;

***** Merci à tous *****



DEDICACE

*En guise de reconnaissance,
Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux
parents*

*pour leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices
pour moi, tout au long de mes études.*

*-A mes chères Soeurs : Amel, Harima et Soriya
- mes chers frères : Abd El Hakim et Sami pour leurs
affection, compréhension et patience,*

*-A mes meilleurs amis : Amira, Adla et Manal pour
leur soutien, leur conseils, leurs gentillesse et surtout
leurs disponibilités.*

*-A tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation du
présent rapport.*

Y. Hanane



DEDICACE

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant.
Je dédie ce modeste travail à mes très chers et précieux
parents biens aimés,
Qui ont eu la patience de nous élever et nous enseigner, et
pour tout leur sacrifice pour
nous conférer une meilleure vie
Que Dieu les garde pour nous
« Que dieu les protège »*

*Je tiens à remercier ma mère qui a toujours été derrière
moi*

*A mes très chères frères : Soufian et Abd El Moumen
A mes chères Soeurs : Karima et Zina
A toutes ma famille Bourahla
A mes très chères amis : Hasina, Nawal, Houda, Najla et
Abir*

B.Souaad

Sommaire

Introduction générale	I
<u>CHAPITRE I : Généralités sur la corrosion</u>	
INTRODUCTION	1
I.1 Coût économique	1
I.2 Facteurs de corrosion	2
I.3 Processus de corrosion	2
I.3.1 La corrosion chimique	2
I.3.2 La corrosion électrochimique	2
I.3.3 La corrosion bactérienne	3
I.4 Les forme de corrosion	3
I.4.1 Corrosion généralisée	3
I.4.2 Corrosion localisées	3
I.4.2.1 Corrosion galvanique ou bimétallique	3
I.4.2.2 La corrosion intergranulaire	4
I.4.2.3 Corrosion sélective	4
I.4.2.4 La corrosion érosion	4
I.4.2.5 Corrosion par piqûres	4
I.4.2.6 Corrosion sous contrainte	5
I.4.2.7 La corrosion par crevasses	6
I.5 Aspect thermodynamique de la corrosion	6
I.5.1 Equation de Nernst	6
I.5.2 Diagramme de POURBAIX	8
I.6 Aspect électrochimique de la corrosion	9
I.6.1 Equation de BUTLER-VOLMER	9

CHAPITRE II : Protection contre la corrosion par les inhibiteurs

Introduction	13
II.1- Corrosion endogène	13
II.2- Corrosion exogène	13
II .3 Protection par les inhibiteurs de corrosion	14
II.3.1 Définition	14
II.3.2 Propriétés d'inhibiteurs	14
II.3.3 Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs	15
II.3.4 Compatibilité entre les différents additifs	15
II.3.5 Les classes d'inhibiteurs	15
II.3.5.1 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur	16
a) Les inhibiteurs organiques	16
b) Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	16
II.3.5.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique	16
II.3.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques	17
II.3.5.2.2 Inhibiteurs cathodiques	18
II.3.5.2.3 Inhibiteurs mixtes	20
II.3.5.3 Mode d'action des inhibiteurs dans les différents milieux acides basiques et neutres	20
II.3 .5.3.1 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	20
II.3.5.3.2 Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique	21
	22

II.3.5.4 Classements par mécanisme réactionnel	
II.3.5.4.1 Inhibiteurs passivant	22
II.3.5.4.2 Inhibiteurs de précipitation	22
II.3.5.4.3 Inhibiteurs d'adsorption	23
II.3.5.4.3.1 L'adsorption physique ou physisorption	23
II.3.5.4.3.2 Chimisorption	23
II.4 Isothermes d'adsorption	24
II.4.1 Isotherme de Langmuir	25
II.4.2 Isotherme de Temkin	26
II.4.3 Isotherme de Frumkin	26
II.5 Energie libre d'adsorption	26
II.6 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	27
II.6.1 Mécanismes de protection de la surface métallique	27
Conclusion	28
<u>CHAPITRE III : Méthodes d'étude des inhibiteurs</u>	
Introduction	29
III. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	29
III.1 Observations visuelles des surfaces	29
III.2 Méthode par perte de masse	29
III.3 Méthodes électrochimiques	30
III.3.1 Méthodes stationnaires	30
III.3.1.1 Evolution du potentiel libre en fonction du temps	30
III.3.1.2 Courbes de polarisation intensité- potentiel	31
III.3.2 Méthodes transitoires	35
III.3.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique	35
III.3.2.2 Impédance électrochimie d'inhibiteurs	39

Conclusion	40
<u>Chapitre IV : Les inhibiteurs de corrosion à base des substances naturelles</u>	
Introduction	41
IV.1 Les applications des extraits des plantes sur la corrosion des métaux	41
IV.1.1- Les applications sur l'acier	41
IV.1.2 Les applications sur le cuivre	43
IV.1.3 Les applications sur le Zinc	45
IV.1.4 Les applications sur l'Aluminium	46
IV.1.5 Les applications sur l'acier doux	47
IV.1.6 Les applications sur le plomb	50
Conclusion générale	52

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I.1 : Corrosion Galvanisée.	3
Figure I.2: Corrosion par érosion	4
Figure I.3 : Propagation d'une piqûre en milieu chloruré	5
Figure I.4: Corrosion sous contrainte	5
Figure I.5 : Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré	6
Figure I.6 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C	9

CHAPITRE II :

Figure II.1: Représentation en milieu « acide » du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur .	17
Figure II.2: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur anodique (a) sans inhibiteur (b)	17
Figure II.3: Illustration des effets des inhibiteurs inorganiques anodiques et leur mécanisme d'action	18
Figure II.4: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	19
Figure II.5: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur cathodique (a) par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b)	19
Figure II.6: Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques	20
Figure II.7: Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle	20
Figure II.8 : physisorption	23
Figure II.9 : (a) Chimisorption des amines sur une surface métallique. (b) formation d'une monocouche serrée sur la surface.	24
Figure II.10: représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	27

CHAPITRE III :

- Figure III.1 :** Les différents allures des courbes $E/réf=f(t)$ 30
- Figure III.2 :** Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$. 32
- Figure III.3 :** Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique) 33
- Figure III.4 :** Détermination de la résistance de polarisation. 34
- Figure III.5 :** Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique 35
- Figure III.6:** Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant 35
- Figure III.7 :** Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist. 36
- Figure III.8 :** Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation. 37
- Figure III.9 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie. 38
- Figure III.10 :** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie. 38
- Figure III.11:** Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques 39
- Figure III.12 :** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur. 40

CHAPITRE IV :

- Figure IV.1 :** Structures moléculaires des substances chimiques extraites de *Eugenia caryophyllata*: (A) eugénol et (B) Acétyleugénol. 42
- Figure IV.2:** Structures moléculaires des substances chimiques extraites des feuilles d'*Aloe vera*. 45
- Figure IV.3:** Structures moléculaires des substances chimiques extraite de *Cocos nucifera* . 46

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

- Tableau I.1 :** Les principaux facteurs de corrosion. 2

Introduction générale :

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination...) mais également d'affecter les appareils et les structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqûres, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage.

Plusieurs facteurs facilitent et favorisent la corrosion de l'acier à l'instar de l'acide chlorhydrique qui est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel, par exemple dans le nettoyage industriel, détartrage acide, décapage à l'acide, etc...

Cet acide joue un rôle important dans la corrosion de l'acier car il cause la dégradation du métal, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques, donc les problèmes de corrosion de l'acier dans ce milieu ne peuvent en aucun cas être négligés.

Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale. La mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. 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.

Notre travail sera consacré à l'étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice des extraits des plants sur la corrosion de l'acier en milieu acide et organisé en quatre chapitres.

- ✓ Le premier chapitre est consacré à des rappelles théoriques sur la corrosion, leur forme, leur classification etc...
- ✓ Le deuxième chapitre inclut les inhibiteurs de corrosion, leurs propriétés, modes d'action etc
- ✓ Le troisième chapitre comporte les différentes méthodes d'étudier les inhibiteurs.
- ✓ Le quatrième chapitre vise les différents travaux effectués sur les inhibiteurs de corrosion à base des substances naturelles.

A decorative border consisting of a repeating pattern of blue birds in flight, arranged in a rectangular frame around the text.

CHAPITRE I :

Généralités sur la corrosion

Introduction

On appelle corrosion métallique tout processus de dégradation des métaux et alliages faisant intervenir, au moins partiellement, la composition chimique de leur environnement.

En d'autres termes on peut dire que la corrosion d'un métal est la destruction de celui-ci sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques, lorsqu'il est en contact avec un électrolyte [1].

Elle correspond donc au retour de la matière à son état le plus stable. Dans le cas du fer, par exemple, la forme stable dans la nature n'est pas le métal mais l'oxyde, c'est pourquoi une pièce en acier exposée sans protection à une atmosphère humide tend à se transformer en rouille (oxyde de fer hydraté). Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les matériaux ainsi que les polymères et céramiques. On cite quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers,
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

I.1 Coût économique

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la protection d'acier est détruit par la corrosion, ce correspond environ à 150 million de tonnes/an ou 5 tonnes /seconde [2]. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

Le remplacement des équipements et matériels corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

La corrosion touche tous les domaines de l'économie. On évalue le coût de la corrosion à 1/4 environ de produit national brut en Algérie [2], ce chiffre prend en compte :

- Les pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés.
- Les pertes indirectes : réparation, pertes de production.
- Les mesures et de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers.

I-2 Facteurs de corrosion :

La corrosion dépend d'un très grand nombre de facteurs dont nous avons dressé une liste, d'après Portevin. La corrosion mettant en présence deux « partenaires », le réactif et le métal ou l'alliage, il est logique de penser qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du réactif et de celles du métal. En ce qui concerne ces dernières, il convient de souligner que la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais tout à fait insuffisante, de même que les traitements thermiques et mécaniques subis par le métal. (Tableau I-1). [3]

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

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

I-3 Processus de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de Corrosion.

I-3-1 La corrosion chimique :

Est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique. [4]

I-3-2 La corrosion électrochimique

Se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de

micro-cathodes qui constituent des micro piles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction. [4]

I-3-3 La corrosion bactérienne

Est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro- organismes. On l'observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer. [5]

I.4 Les forme de corrosion

I.4.1 Corrosion généralisée :

Il s'agit d'une attaque à peu près uniforme en tout point de la surface du matériau .Cette forme de corrosion n'est pas particulièrement dangereuse parce qu'elle peut être prévue par des essais de corrosion et suivie, car elle produit une usure du matériau facilement mesurable .Il est souvent assez facile de choisir un matériau suffisamment résistant à cette forme d'attaque, mais le choix pourra dépendre également de considération économique [6] .

I.4.2 Corrosion localisées :

Elles proviennent de la localisation des zones anodiques en certains endroits de l'interface, du fait d'hétérogénéités dans le métal ou dans l'électrolyte [7].

I.4.2.1 Corrosion galvanique ou bimétallique :

Elle est provoquée par le couplage électrique dans un électrolyte, entre le métal attaqué et métal plus noble, ou entre toutes zones anodique et cathodique (**Figure I.1**). La pénétration de la corrosion est d'autant plus rapide que le rapport de la surface anodique à la surface cathodique est faible [8,9].

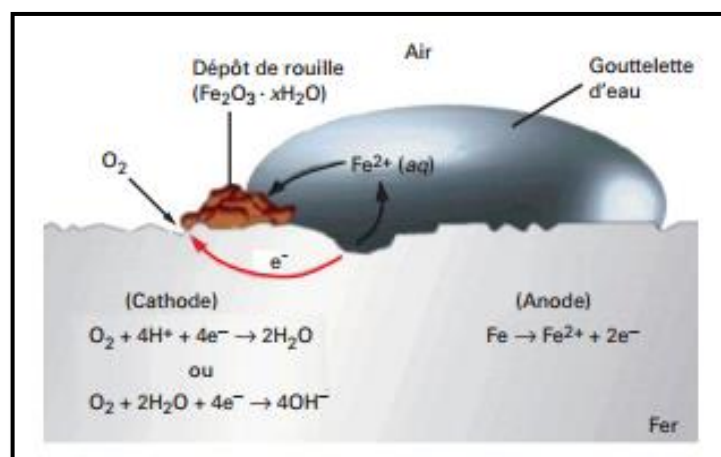


Figure I.1 : Corrosion Galvanisée.

I.4.2.2 La corrosion intergranulaire :

Elle se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique et conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. C'est le cas des aciers inoxydables, au contact de certains milieux fortement oxydants, après sensibilisation par précipitation des carbures de chrome aux joints de grains, entraînant l'appauvrissement en chrome sur leur pourtour [10,11].

I.4.5.2.3 Corrosion sélective :

Un des éléments constitutifs de l'alliage est préférentiellement attaqué, ce qui conduit à une perte totale de résistance mécanique, sans perte apparente de matière, mais avec parfois un léger changement de couleur [12].

I.4.2.4 La corrosion érosion :

Qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide (*Figure I.2*) [13].

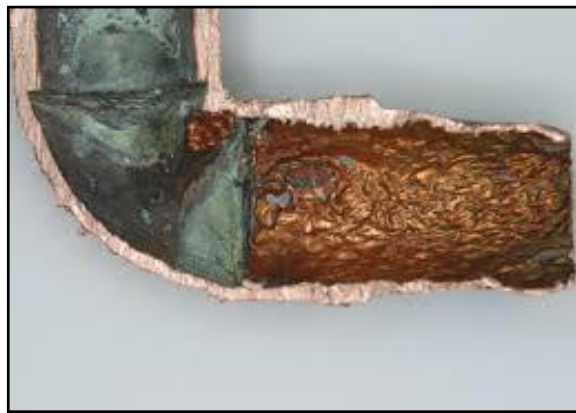


Figure I.2: Corrosion par érosion

I.4.2.5 Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés [14].

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface de l'alliage métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. On observe une rupture locale de la couche passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit ; la propagation d'une « piqûre » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique (*figure I.3*)

La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer. Si les chlorures constituent l'origine principale de la corrosion par piqûres, d'autres espèces agressives peuvent être mises en cause dans ce phénomène. Pour l'essentiel, il s'agit des autres halogénures, mais aussi d'espèces soufrées.

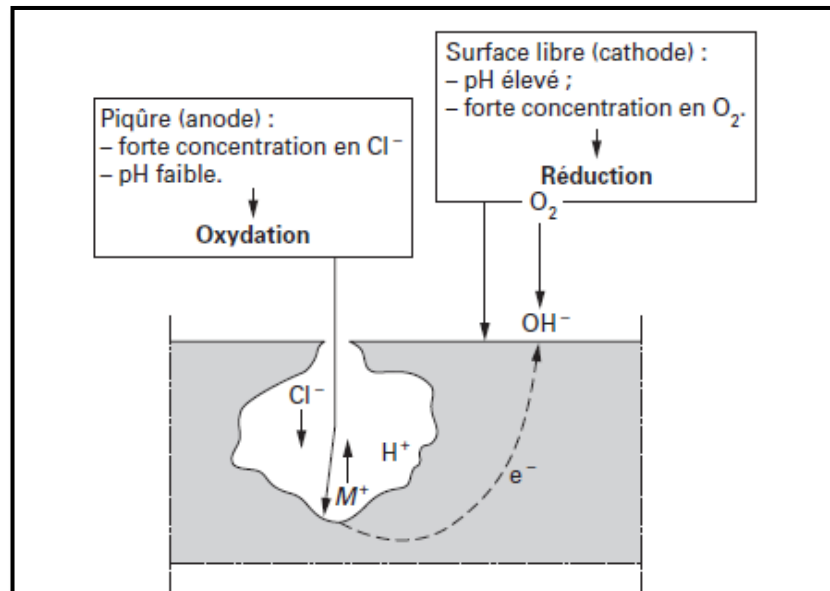


Figure I.3 : Propagation d'une piqûre en milieu chloruré

I.4.2.6 Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure (**Figure I.4**) [15].



Figure I.4: Corrosion sous contrainte

I.4.2.7 La corrosion par crevasses

Ce type de corrosion est extrêmement répandu car les occasions d'avoir des différences de concentration en un point [16,17], du côté liquide, sont aussi grandes que d'avoir, du côté métal, des différences de structure. La cause la plus courante est l'oxygénation différentielle, l'eau s'oxygénant par contact avec l'air rencontré, la moindre particule déposée à la surface du métal crée, entre elle et le métal, une zone sous-oxygénée par rapport au liquide en circulation, d'où la formation d'une pile de concentration [18,19], le fer va se dissoudre dans la zone sous-oxygénée (anode) et les ions OH^- vont être générés dans la zone oxygénée (cathode) (**Figure I.5**). Les différences de température peuvent être aussi à l'origine de différences de potentiel [20].

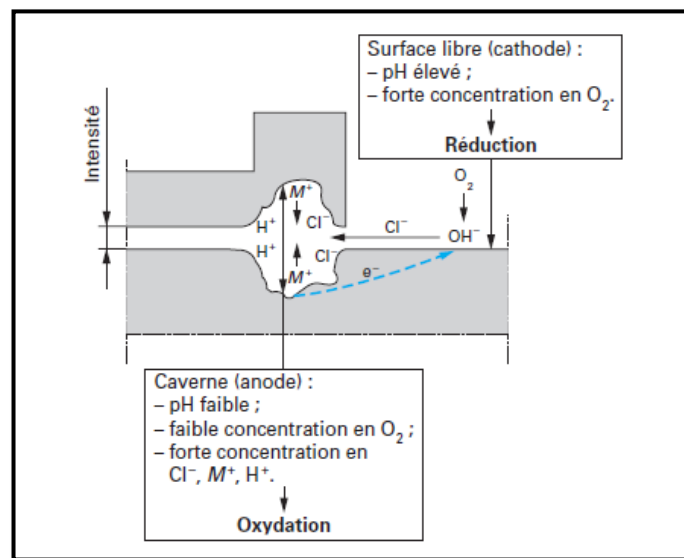


Figure I.5 : Corrosion caverneuse dans un milieu chloruré

I.5 Aspect thermodynamique de la corrosion :

I.5.1 Equation de Nernst :

Les couples redox (aussi appelé couples oxydant/réducteur) se classent suivant leurs potentiels 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 [21]:

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

Avec

$$\frac{[Ox_2]^{n_1} \times [Réd_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} \times [Réd_2]^{n_1}} = Q_r \quad (I-2)$$

Q_r est le quotient de réaction.

D'autre part :

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

Donc :

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

On en déduit que :

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

En posant que :

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

On obtient

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

On a $R = 8.31$, $F = 96485$, $\ln = 2.303 \log$ et si $T = 298$ 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

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

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

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

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

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

Et plus généralement, avec les activités :

$$E_{Ox/Réd} = E^\circ_{Ox/Réd} + \frac{0.06}{n} \log \frac{a_{Ox}^{v_1}}{a_{Réd}^{v_2}}$$

C'est la relation ou la loi de Nernst (à T=298k).

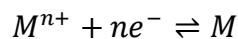
I.5.2 Diagramme de POURBAIX

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.

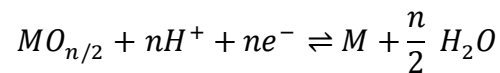
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles [22-23]

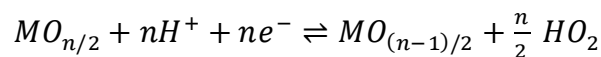
- Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



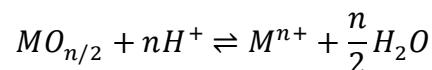
- Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde



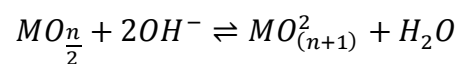
- Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



- 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 :

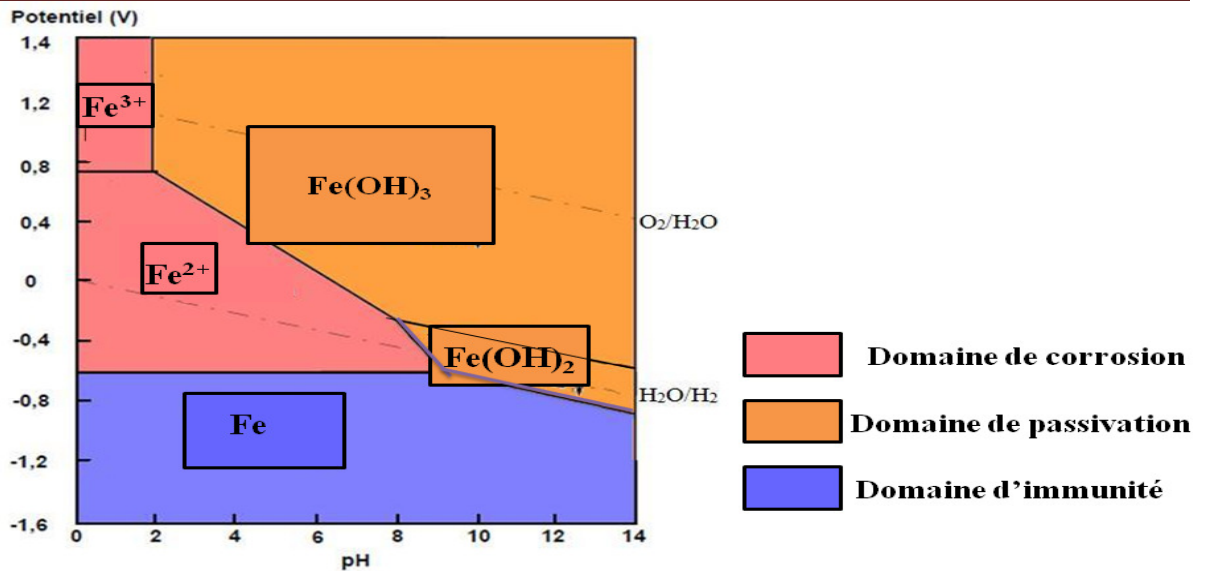


Figure I.6 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25°C

Ce diagramme comporte trois zones distinctes [24] :

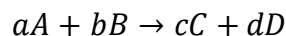
- Une zone, où la dissolution anodique du métal peut se dérouler : corrosion,
- Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est thermodynamiquement impossible
- Une zone de passivité : où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion susceptible de jouer un rôle protecteur. Dans 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.6 Aspect électrochimique de la corrosion

I.6.1 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 [25].

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 $mol.L^{-1}.s^{-1}$ ou $mol.L^{-1}.min^{-1}$.

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

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

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

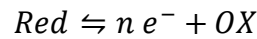
K : est la constante de vitesse de la réaction.

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 [29]:

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

- 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 $J_a = J_c$) [26,27].

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 :

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

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

- 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 :

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

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 :

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

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 :

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

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

Avec :

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

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 :

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

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

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

$$\eta = E - E_{rev}$$

- η surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle (I-30)

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

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

- [1] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, pp 165-205.
- [2] Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richard, Martine Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique*, PPUR, 2004, 798 p. (ISBN 2-88074-543-8).
- [3] G. Daufin, J. Talbotn , « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière ». Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. INRA Editions, 1971 ,51 (507)..
- [4] S. Bensaada et all, Effet des inhibiteurs de corrosion $ZnCl_2$, Na_2MoO_4 ET $ZnCl_2$ Na_2MoO_4 Sur la corrosion l'acier pour armature a beton en milieu oxydant NaCl .Larhyss .Journal, Vol 14.2013 .
- [5] R . Perrin et J. Perrin Scharff , Chimie industrielle , 2eme Edition. Paris, Dunod ,2002.
- [6] S. Sainson, Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation , Lavoisier, 2010 .
- [7] F .G. Brière . Distribution et collecte des eaux , Presses inter Polytechnique, 2012.
- [8] N.**Branko** , Galvanic Corrosion .Corrosion Engineering, 2015.
- [9] D.Ballerini, Les biocarburants, Ophrus ,2006.
- [10] J . R. Davis . Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys , ASM International, 1999.
- [11] V . Ghetta, J.Fouletier . Sels fondus à haute température , PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [12] R. Davis Joseph , Corrosion: Understanding the Basics, ASM International, 2000 .
- [13] P.Jean Cunat, Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, Technique de l'ingénieur M4541, 2005.
- [14] M. Matsumura, Erosion-Corrosion: An Introduction to Flow Induced Macro-Cell Corrosion, Bentham Science Publishers, 2012.
- [15] J . LECONTE. Protection contre la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, A 830 ,1981.
- [16] Y. Prawoto, et all. Stress Corrosion Cracking of Steel and Aluminum in Sodium Hydroxide: Field Failure and Laboratory Test, Advances in Materials Science and Engineering, 2012.

-
- [17] G. J. Mount, W.R. Hume, Préservation et restauration de la structure dentaire, De Boeck Supérieur, 2002.
- [18] J. LECONTE, Tuyauteries-Protection contre la corrosion, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, a830 ,1981.
- [19] N.Sridhar,et all, Cervice Corrosion, ASTM International,2005.
- [20] E. McCafferty , Thermodynamics of Corrosion: Electrochemical Cells and Galvanic Corrosion, Springer Science & Business Media, 2009.
- [21]G.M.L.Dumas ,R.I.B.Ain . L'indispensable en réactions ioniques on solution aqueuse ,édition Nathalie Legros (2003).
- [22]M. Pourbaix,Thermodynamics and corrosion, Corrosion Science, Vol. 31, 1990 .
- [23]D.Cachau-Herreillat , Des expériences de la famille Réd–Ox . De Boeck Supérieur,2006.
- [24]J.Baïlon, J. Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000 .
- [25]Rainer Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie, PPUR presses polytechniques, 1999 .
- [26]Pandey, Handbook of Semiconductor Electrodeposition, CRC Press, 1996.
- [27]C. Spiegel, PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab, Academic. Press, 2011.

A decorative border consisting of a repeating pattern of blue birds in flight, arranged in a rectangular frame around the text.

CHAPITRE II :

Protection contre la corrosion par les inhibiteurs

Introduction :

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification.

En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début du projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un projet, pour un coût minimal, comprenant tant les frais d'investissement que d'entretien.

Les méthodes à utiliser pour protéger les matériaux contre la corrosion dépendent des types de corrosion, qui sont en général au nombre de deux grandes catégories, à savoir les corrosions endogène et exogène qui sont définies brièvement ci-dessous.

II-1- Corrosion endogène :

Corrosion qui est propre au métal utilisé, elle peut se manifester sous forme de corrosion uniforme dans le cas des métaux monophasés suffisamment homogènes ou dans le cas où les hétérogénéités sont réparties uniformément dans des matériaux polyphasés.

Elle peut aussi se manifester sous forme de corrosion localisée lorsque les hétérogénéités (inclusions,..) sont suffisamment étendues pour fixer de manière permanente des aires anodiques en des points discrets de la surface du métal (par exemple: corrosion par piqûre).

II-2- Corrosion exogène :

Pour ce type de corrosion, les causes ne sont pas à rechercher dans le métal lui-même mais dans des facteurs extérieurs. Cette corrosion se manifeste souvent par l'existence de zones anodiques et cathodiques localisées [1].

Existence qui est causée par :

- Les imperfections lors de la mise en œuvre du métal : défauts de surface (rayure...),
- Ecrouissages locaux (cintrage des tubes...),
- Les défauts de conception de la structure tels que par exemple le couplage galvanique entre deux parties de l'appareil en métaux différents,
- Les hétérogénéités dans le milieu environnant

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes [2, 3,4]:

- prévention par une forme adaptée des pièces,
- prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtement et galvanisation.
- protection électrochimique.

- protection par inhibiteurs.

L'utilisation d'inhibiteur se situe parmi les méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion en milieu acide. 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 électrons accepteurs que l'azote et l'oxygène dans les composés à chaînes relativement longues [5].

II.3 Protection par les inhibiteurs de corrosion :

II.3.1 Définition :

La norme ISO 8044[6] donne pour un inhibiteur, la définition suivante: « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtements, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [7].

II.3.2 Propriétés d'inhibiteurs :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [8] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans 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

II.3.3 Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs :

- ❖ **La nature du métal** : un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre, c'est-à-dire la protection de deux métaux nécessite deux inhibiteurs [8,9].
- ❖ **La concentration en inhibiteur** : il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut dépasser [10,11].
- ❖ **La température** : l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée [5].
- ❖ **La propreté de la surface métallique** : une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants [11].
- ❖ **La nature du milieu** : la présence d'ions agressifs (Cl⁻; SO₄²⁻, NO₃⁻) peut modifier le comportement d'un inhibiteur [9].

II.3.4 Compatibilité entre les différents additifs :

Un certain nombre de problèmes pour l'utilisation d'un inhibiteur sont à considérer [6].

- Sa dégradation possible dans le milieu liquide ; la perte en inhibiteur peut résulter de la précipitation, de réactions chimiques avec d'autres espèces (ex. : l'oxygène), l'adsorption sur des surfaces (métaux, solides en suspension, produits de corrosion, etc.), la dégradation par des micro-organismes, la dégradation thermique ;
- Sa solubilité et sa dispersibilité ;
- Sa compatibilité avec d'autres espèces chimiques se trouvant dans la solution ;
- La possibilité de formation d'émulsions ; les inhibiteurs sont souvent tensioactifs et conduisent à la formation d'émulsions, parfois impossibles à casser.

II.3.5 Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [11,12] :

- 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)

II.3.5.1 Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur

a) *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. Leur efficacité est liée à :

- Sa structure ; ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : *amine* (-NH₂), *hydroxyle* (-OH), *mercapto* (-SH), *phosphonate* (-PO₃H₂), *sulfonate* (-SO₃H), *carboxyle* (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal,
- Sa concentration dans le milieu,
- Et aux propriétés chimiques de la couche formée, leur action réside dans le résultat de leur adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.
- Son poids moléculaire et leur utilisation est préférés pour des raisons d'écotoxicité.

b) *les inhibiteurs inorganiques (minéraux)* 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.

- 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 Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé

II.3.5.2 Classement par mécanisme d'action électrochimique :

- Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.
- L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal conduit au blocage de sites réactionnels, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux) et, de ce fait, il en résulte une diminution du courant de corrosion.

II.3.5.2.1 Les inhibiteurs anodiques :

Egalement appelé inhibiteur de passivation[13] ; si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal où la réaction suivante se déroule, il s'agit d'un **inhibiteur anodique** (figureII-2).

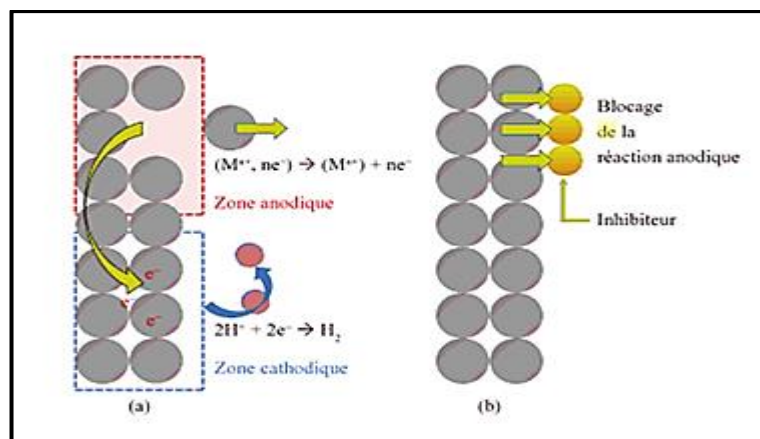
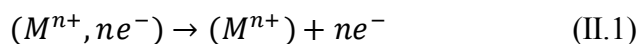


Figure II.1: Représentation en milieu « acide » du rôle d’un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur .

La figure II-3 montre un schéma de polarisation potentiostatique d’une solution avec un inhibiteur anodique. La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et de potentiel de corrosion du métal est décalé à des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant diminue avec la présence de l’inhibiteur de corrosion [13] .

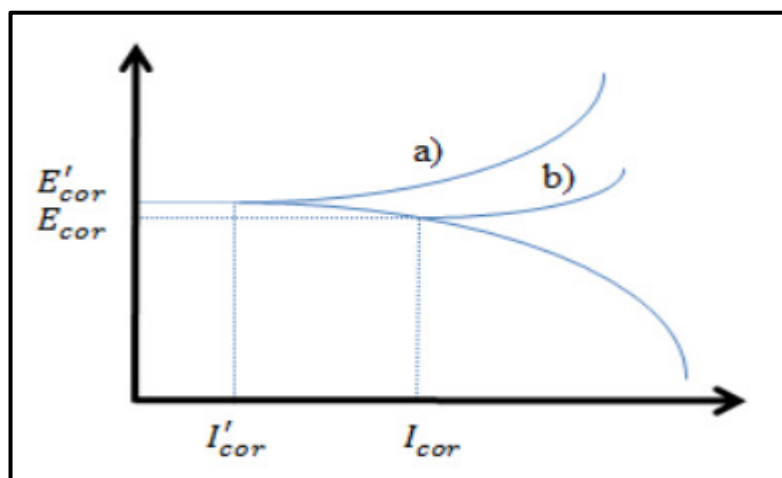


Figure II.2: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d’un métal dans une solution d’inhibiteur anodique (a) sans inhibiteur (b)

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques Me^{n+} produites sur l'anode, formant généralement, des oxydes insolubles qui se déposent sur la surface métallique en tant que film insoluble et imperméable à l'ion métallique. De l'hydrolyse des inhibiteurs se traduit des ions OH^- . La figure II-4 montre comment est le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique.

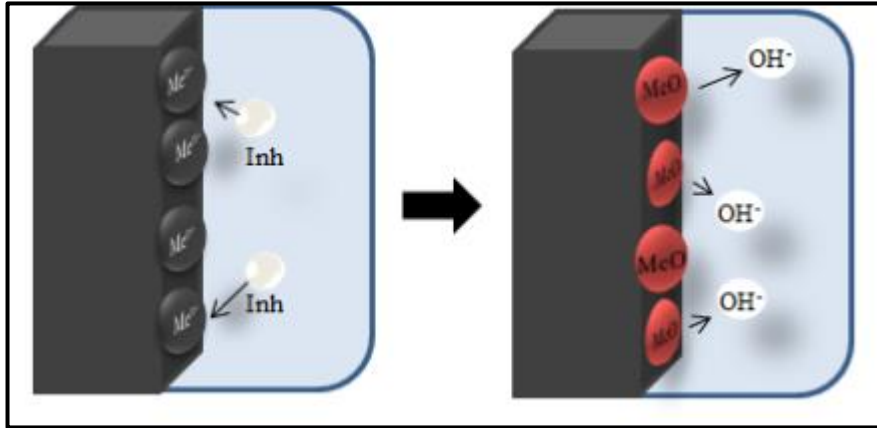


Figure II.3: Illustration des effets des inhibiteurs inorganiques anodiques et leur mécanisme d'action

✓ **Inconvénient des inhibiteurs anodiques :**

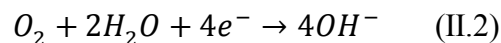
En cas de sous-dosage, la passivation est incomplète et risque de laisser des petites zones anodiques sur lesquelles il y a augmentation de la densité de courant de corrosion et donc risque de corrosions localisées par piqûration.

On se trouve en effet dans une situation du type grande cathode-petite anode[14]

II.3.5.2.2 Inhibiteurs cathodiques :

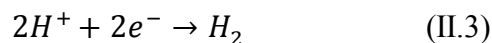
Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites cathodiques de réduction d'un oxydant contenu dans la solution. Il s'agit d'un **inhibiteur cathodique** (figure II-5).

En milieu aqueux **neutre** ; la réaction cathodique suivante :



s'effectue essentiellement sur les portions de surface a nue et stabilise la couche d'oxyde protectrice.

En milieu aqueux **acide**, la réaction cathodique :



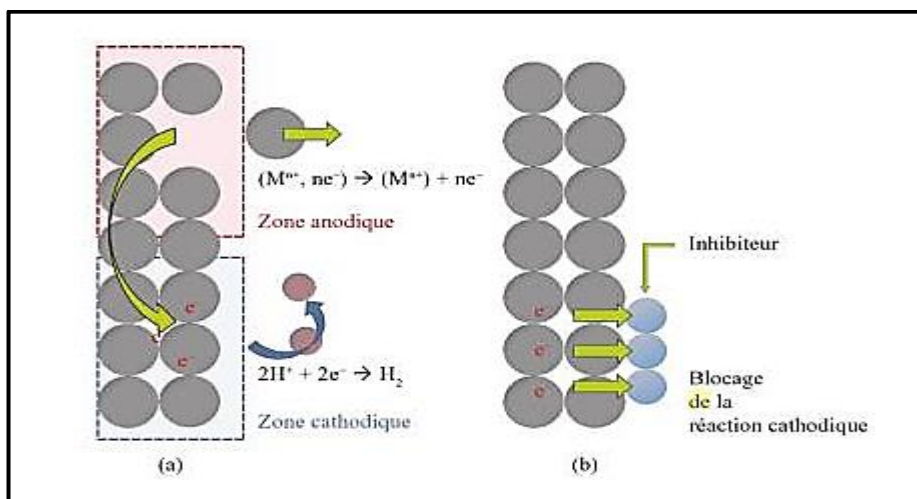


Figure II.4: Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

La figure II-6 montre un exemple d'une courbe de polarisation du métal de la solution avec un inhibiteur cathodique.

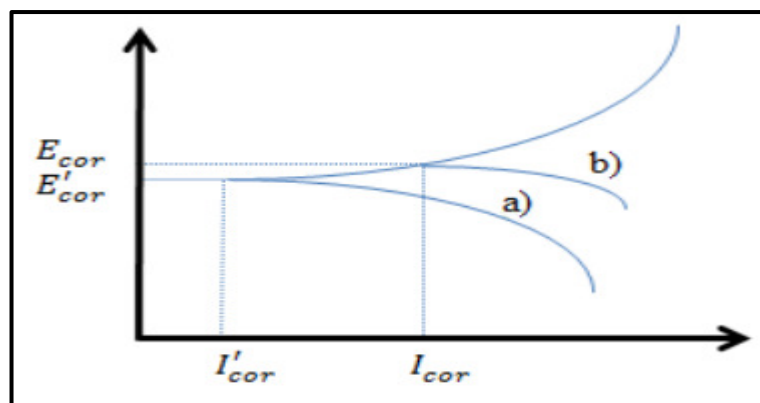


Figure II.5: Schéma de polarisation potentiostatique : comportement électrochimique d'un métal dans une solution d'inhibiteur cathodique (a) par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b)

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le couvrant. Ainsi, limite le contact métallique avec l'environnement, même s'il est totalement immergé, ce qui empêche l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ainsi ; il est considérablement plus sûr que l'inhibiteur anodique.

La figure II-7 montre l'illustration de l'effet mécanique d'inhibiteurs cathodique pour retenir le processus de la corrosion.

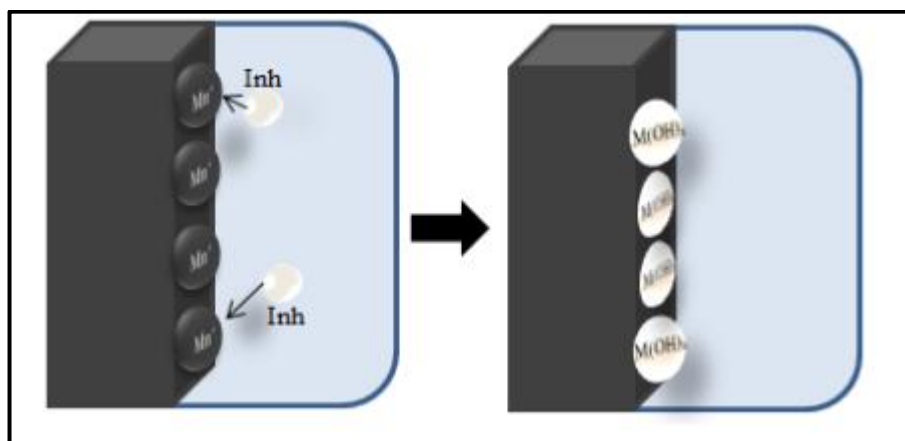


Figure II.6: Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques

II.3.5.2.3 Inhibiteurs mixtes :

Si l'inhibiteur s'adsorbe indifféremment sur les deux types de sites, il s'agit d'un **inhibiteur mixte**, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [15].

En se combinant au cation métallique ou à l'anion provenant des réactions de surface, l'inhibiteur forme un sel insoluble qui colmate les porosités de la couche d'oxyde (figure II-8).

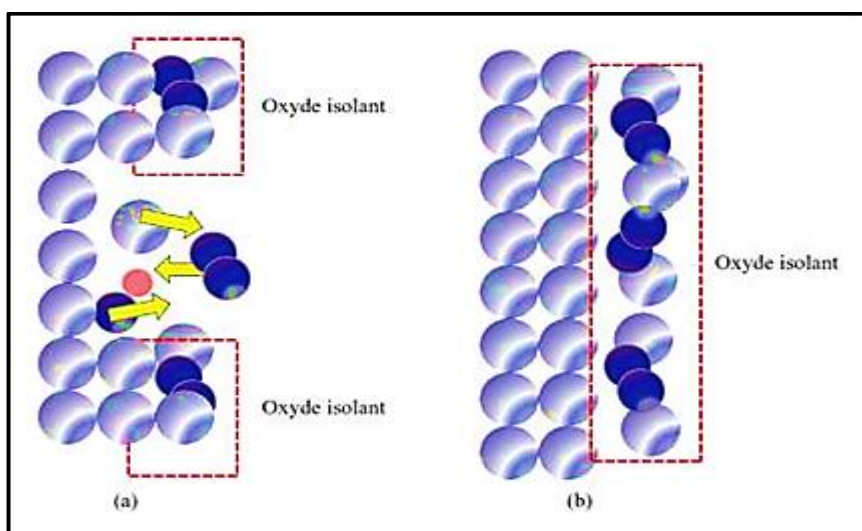


Figure II.7: Inhibiteur formant une couche tridimensionnelle

II.3.5.3 Mode d'action des inhibiteurs dans les différents milieux acides basiques et neutres :

II.3.5.3.1 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides :

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les

mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux [16].

❖ **Mécanismes de protection de la surface métallique :**

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre adsorption de l'inhibiteur sur le métal et ralentissement du processus de corrosion.

❖ **Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :**

- Un effet de blocage de la surface, sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes ;
- Un effet énergétique, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles ; l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox (inhibiteur secondaire).

II.3.5.3.2 Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique :

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces).

Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

❖ **Inhibition par renforcement de la couche d'oxyde :**

Ce type d'inhibition est plus spécifique d'inhibiteurs connus sous le nom de passivant, la passivation d'une surface métallique peroxydée à l'air peut résulter :

- a) D'un ralentissement du processus anodique.
- b) D'une accélération du processus cathodique, ayant pour effet d'amener le potentiel de l'électrode dans la zone des potentiels passif.

❖ **Formation de produits insolubles :**

Deux cas sont à distinguer, suivant que la précipitation se fait plutôt aux anodes ou plutôt aux cathodes. Il existe naturellement le cas limite où le dépôt se fait sur l'ensemble de la surface (par exemple le calcaire CaCO_3) [17]

II.3.5.4 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 [18] :

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

II.3.5.4.1 Inhibiteurs passivant :

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition d'interphase. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

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

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivant comme Cl^- ou de réducteurs comme S^{2-} [19]

II.3.5.4.2 Inhibiteurs de précipitation :

Certains inhibiteurs de corrosion réagissant avec les ions ou les composés organiques, contenus dans le milieu corrosif, pour former respectivement des sels ou des complexes organiques. Ces composés se précipitent sur la surface de métal formant un film protecteur superficiel. Ce film réduit l'accessibilité de la surface de métal vis-à-vis l'agent correctif, en plus il bloque la dissolution anodique [20].

II.3.5.4.3 Inhibiteurs d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité [21].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

II.3.5.4.3.1 L'adsorption physique ou physisorption :

Lors une adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal;
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine;
- Les forces polaires,
- résultant de la présence de champ électrique (forces électrostatiques).

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [22].

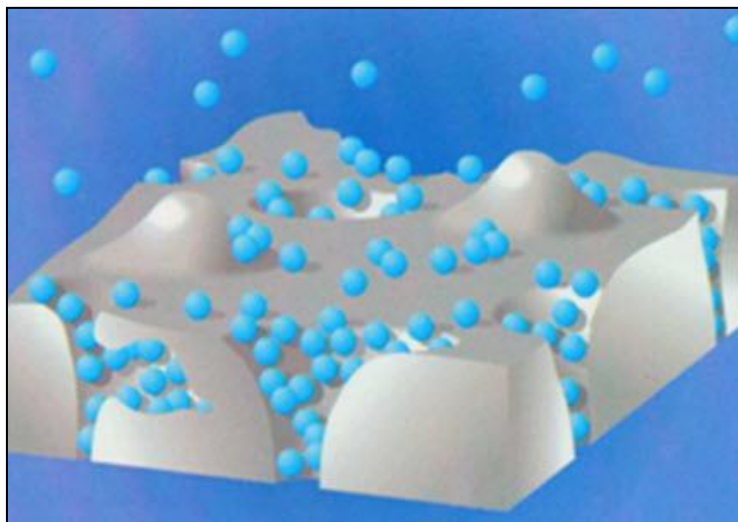


Figure II.8 : physisorption

II.3.5.4.3.2 Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique

entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur ; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [23].

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées [24].

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

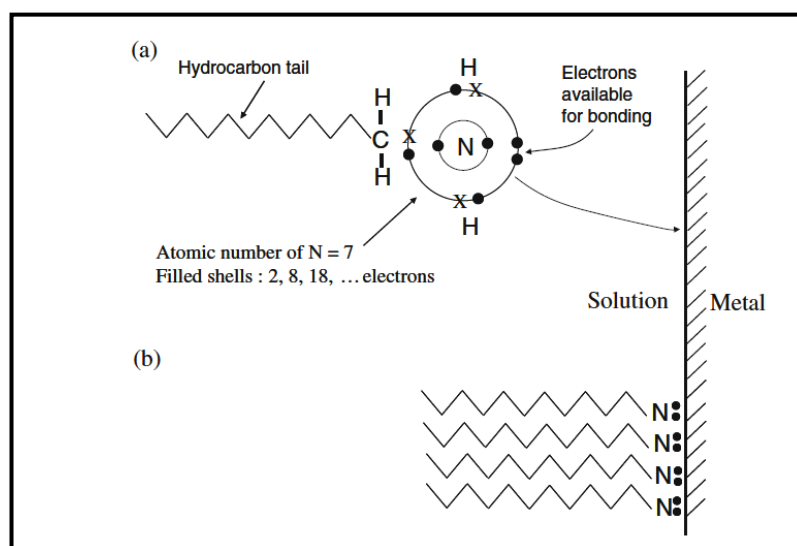


Figure II.9 : (a) Chimisorption des amines sur une surface métallique. (b) formation d'une monocouche serrée sur la surface.

Dans la **figure II.9** : Les point noire solides désignent électrons appartenant au N atome, alors que les X réfèrent à électrons de Hou C atomes.

L'inhibiteur forme sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution, le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées

II.4 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Hill de

Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins et Dhar –Flory Huggins et Bockris –Swinkels [25]. Parmi Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

II.4.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [26]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$

$$V_{ads} = k_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (II.7)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé :

$$V_{des} = k_{des}\theta \quad (II.8)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{des}(1 - \theta)C_{inh} = k_{des}\theta \quad (II.9)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = KC_{inh} \quad (II.10)$$

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (II.11)$$

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

$$\theta = \frac{KC_{inh}}{1 + KC_{inh}} \quad (II.12)$$

Le réarrangement de l'équation (6) donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (II.13)$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption

II.4.2 Isotherme de Temkin

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

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (II.14)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.4.3 Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [27] :

$$\ln \left[\frac{\theta}{c(\theta - 1)} \right] = \ln K + 2a\theta \quad (II.15)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$ l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

II.5 Energie libre d'adsorption :

L'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut être estimée, en connaissant la valeur de La constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (II.16).

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5K) \quad (II.16)$$

Les paramètres thermodynamiques ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0 pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [28]:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (II.17)$$

Avec ΔH^0 et ΔS^0 sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

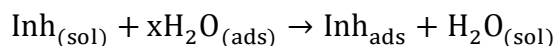
II.6 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides :

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

II.6.1 Mécanismes de protection de la surface métallique

L'adsorption des molécules d'inhibiteur, à partir des solutions aqueuses, peut être considérée comme un processus d'un quasi substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse Org (aq) et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode, $H_2O_{(ads)}$.

Les inhibiteurs s'adsorbent à la surface, en remplaçant les molécules d'eau adsorbées déjà à la surface du métal [29 ,30]



Lorsque $Inh_{(sol)}$ et $Inh_{(ads)}$ sont les inhibiteurs de la solution qui sont adsorbés sur la surface métallique, où x est les facteurs de dimension qui représente le nombre de molécule d'eau remplacées par une molécule d'inhibiteur organique [31].

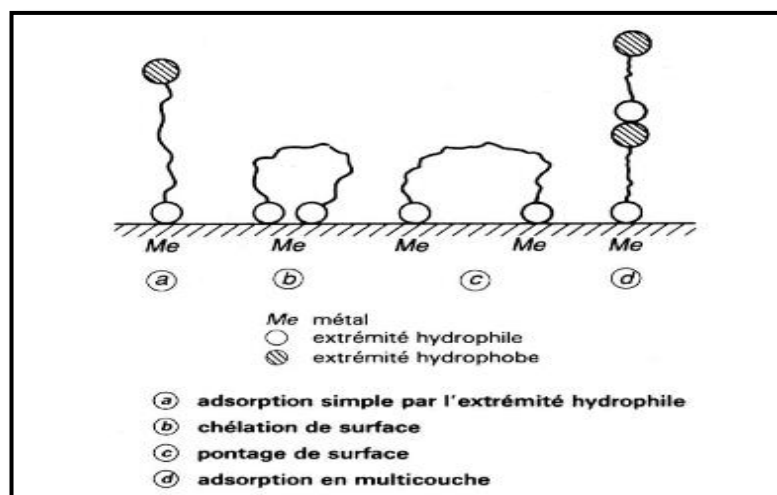


Figure II.10: représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

En effet, l'adsorption est influencée par : la nature et la charge de surface du métal, la structure et les propriétés de la molécule, son orientation spatiale, sa taille et son poids moléculaire, la distribution de sa charge (densité électronique) ainsi que le type d'électrolyte corrosif etc.

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 soient 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 métal/solution 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, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Deuxième édition Presses polytechniques 1Janv, P 2 – 463-488, (1997).
- [2] C.F.Muller, B.Verlag, G.H.Karlsruhe, Progress in refrigeration science and technology, Elsevier, P1624, (1965).
- [3] M.Fraget, Equipement latéraux des ponts protection contre la corrosion, P17-20, (1996).
- [4] comité des techniciens chambre syndicale de la recherche et de production du pétrole, la protection cathodique, édition TECHNIP, P21-33-43, (1986).
- [5] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid, Applied Surface Science, P 154–164, (2005)
- [6] ISO 8044, «Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse, (2000).
- [7] S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques, P 213 – 223, (2010)
- [8] J. CROLET, G. BÉRANGER. Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Techniques de l'Ingénieur M150, 1998.
- [9] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, Applied Surface Science P2949–2959, (2006).
- [10] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution, Corrosion Science P 3363–3370 (2008).
- [11] M. N. Dasai, M. B. Desai, C. B. Shah and S. M. Desai, Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 26, No. 10, P 827--837, (1986).
- [11] M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, Corrosion Science 49.2007.
- [12] B. Normand, une approche scientifique et technique PPUR presses polytechniques, 2004.
- [13] J. Ledion, Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, Techniques de l'Ingénieur. cor1000.2013

- [14] G. Camila Dariva et F. Alexandre F. Galio, Corrosion Inhibitors Principles, Mechanisms and application. 2014.
- [15] Gadag, Engineering Chemistry, I. K. International Pvt Ltd, 2007.
- [16] N. Deghfel, R. Rehamnia, introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de la corrosion, P 5-10, (2002).
- [17] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [18] A. Philip, P.E. Schweitzer. Corrosion of Linings & Coatings: Cathodic and Inhibitor Protection and Corrosion Monitoring, CRC Press. 2006.
- [19] M.A. Kelland, Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, Second Edition, CRC Press. 2014.
- [20] N. Branko. Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Elsevier. 2015.
- [21] F. Mansfeld, et al. Inhibition in Neutral, Aerated Media. Journal of Electrochemical Society. Vol 32. 1985.
- [22] M. Francis. Adsorption-Aspects théoriques, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, j2730. 2003.
- [23] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science, Business Media, 2010.
- [24] S. Martinez, I. Stern, Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions, Journal of Applied Electrochemistry, Vol 31. 2001.
- [25] Touhami, F., Aouniti, A. Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S. and Ramdani, A., «Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives», Corrosion Science 42, (2000), 929-940.
- [26] F. H. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [27] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums», Applied Surface Science 195, (2002).
- [28] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [29] B. Florian. Corrosion Mechanisms, CRC Press, 1986.

- [30] G.khan1et all .Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes- A review. Int. J. Electrochem. Sci.Vol 10 .2015.
- [31] S.A.Abd El-Maksoud, The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review. Int. J. Electrochem. Sci.Vol 3 .2008.

A decorative border consisting of a repeating pattern of blue birds in flight, arranged in a rectangular frame around the text.

CHAPITRE III :

Méthodes d'étude des inhibiteurs

Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les méthodes utilisées pour étudier les inhibiteurs de corrosion et la procédure expérimentale (préparation des surfaces, conditions opératoires, etc.) ainsi un rappel de certaines définitions et concepts qui sont nécessaires à notre travail et qui vont nous permettre de maîtriser les phénomènes qui sont en jeu et pouvoir ainsi interpréter les résultats obtenus.

III. 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.1. Observations visuelles des surfaces [1]

L'observation des surfaces des échantillons, est une méthode qualitative qui se fait à l'œil nu ou par microscopie. Elle permet de mettre en évidence, soit un ternissement, soit des formes de corrosion telles que : les crevasses ou les piqûres, c'est-à-dire la morphologie de corrosion.

III.2 Méthode par perte de masse

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion, et qui se base sur la détermination de la vitesse de corrosion. C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes. Son principe est l'immersion de l'échantillon, de surface (S), à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesé) pendant une durée (t) bien définie. Ensuite, l'évaluation se fait visuellement. L'inspection visuelle de la morphologie de la corrosion, puis, après lavage, l'échantillon est de nouveau repesé pour déterminer la perte masse (Δm).

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

m_0 : La masse de l'échantillon initiale (g)

m_1 : La masse de l'échantillon finale (g)

Δm : Le taux de corrosion de l'échantillon (g)

La vitesse de corrosion w est déterminée par l'équation suivante :

$$w = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

Avec :

S : La surface de l'échantillon (cm^2)

t : Le temps d'immersion (h)

III.3 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

III.3.1 Méthodes stationnaires

III.3.1.1 Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

C'est le potentiel de l'électrode de travail (à étudier) également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou dit aussi de dissolution ou de corrosion. Il doit être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse cette dernière. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps reflète la tendance à la corrosion et donnent le degré de noblesse du métal. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [2].

❖ Les différentes allures des courbes $E/\text{réf} = f(t)$:

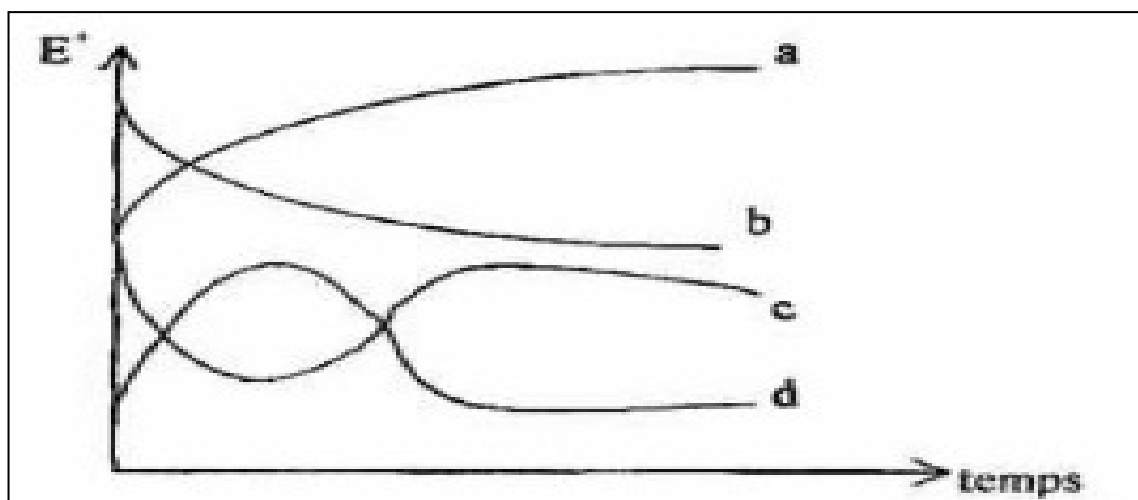


Figure III .1 : Les différents allures des courbes $E/\text{réf}=f(t)$ [3].

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

-La courbe *b* : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.

-La courbe *c* : elle est formée de deux parties, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque 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.

-Courbe *d* : formée 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 première partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation

-La deuxième partie : le métal est nu, il subit une oxydation.

III.3.1.2 Courbes de polarisation intensité- potentiel

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [4].

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

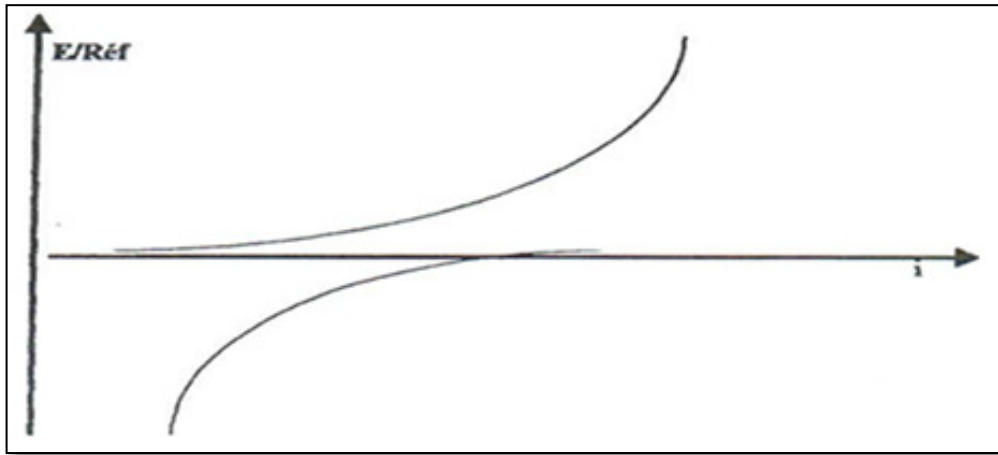


Figure III.2 : Courbe intensité –potentielle : $I = f(E)$.

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.

❖ Droites de Tafel :

Les droites de Tafel Consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [5]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

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

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [6].

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

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

Le logarithme donne :

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

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

$$b_a = 2.303\beta_a \quad (III.4)$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

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

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

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

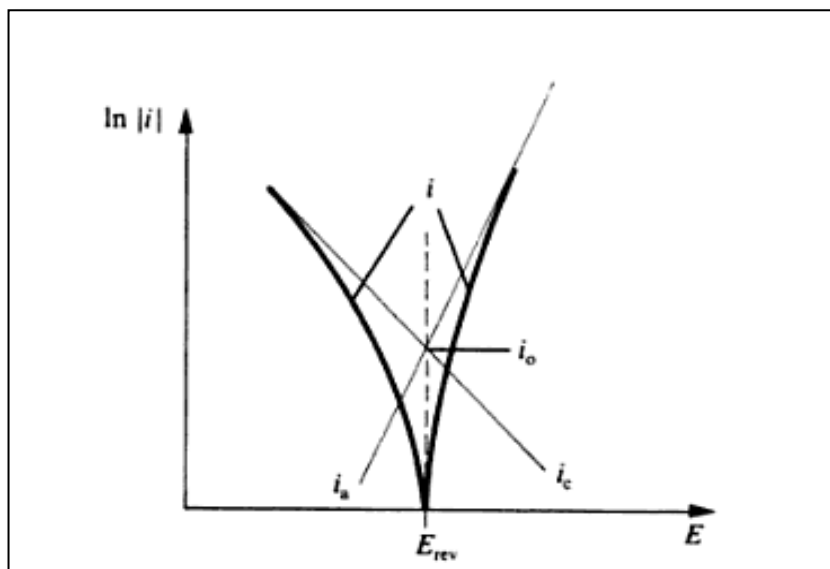


Figure III.3 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr})

❖ Résistance de polarisation :

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à ± 200 mV (figure III .4).

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 [6].

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

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

On arrive à l'expression :

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

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion.

Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} (figure III.4)

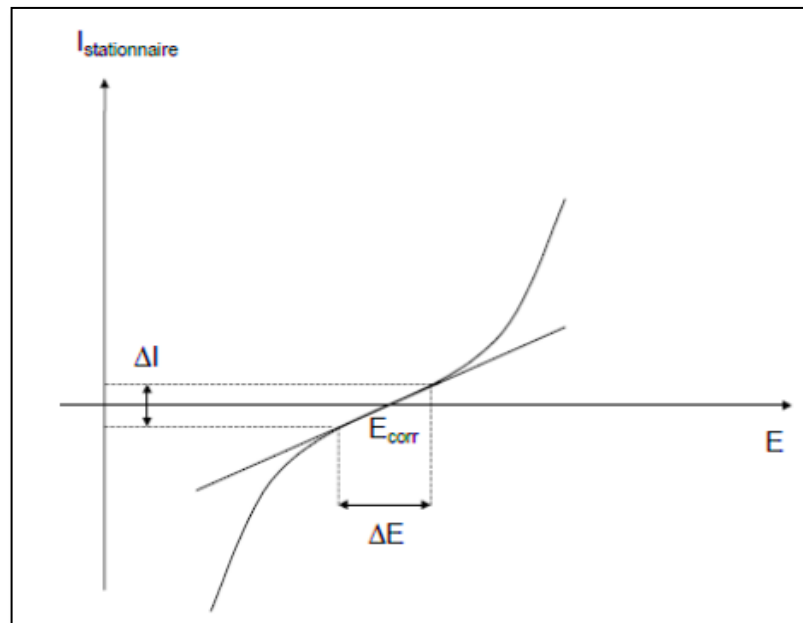


Figure III .4 : Détermination de la résistance de polarisation.

III.3.2 Méthodes transitoires :

III.3.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, 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 [7].

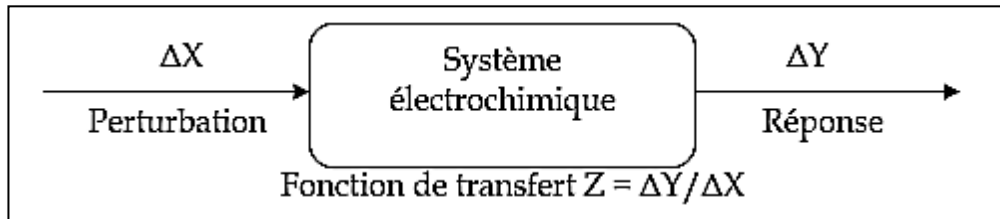


Figure III.5 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [7].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal.

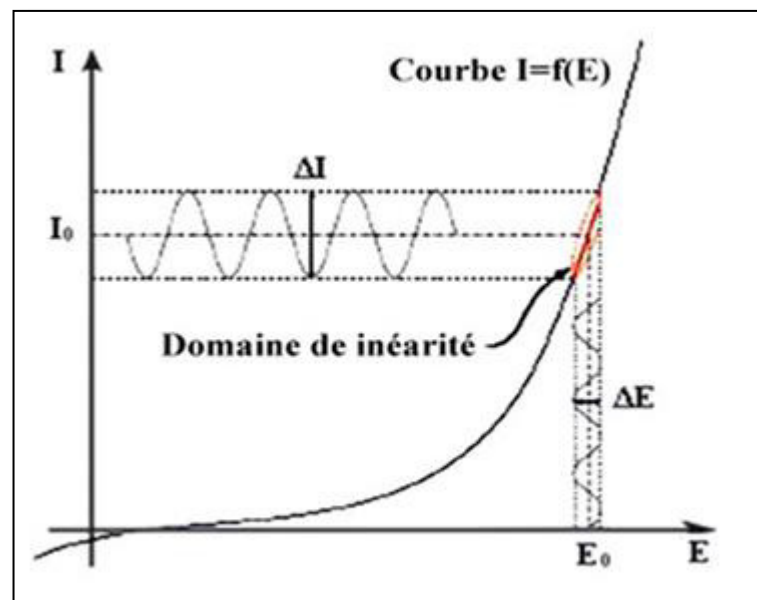


Figure III.6: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

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

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

Où :

$\Delta E(\omega)$: 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 :

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

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

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

❖ 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

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle [8].

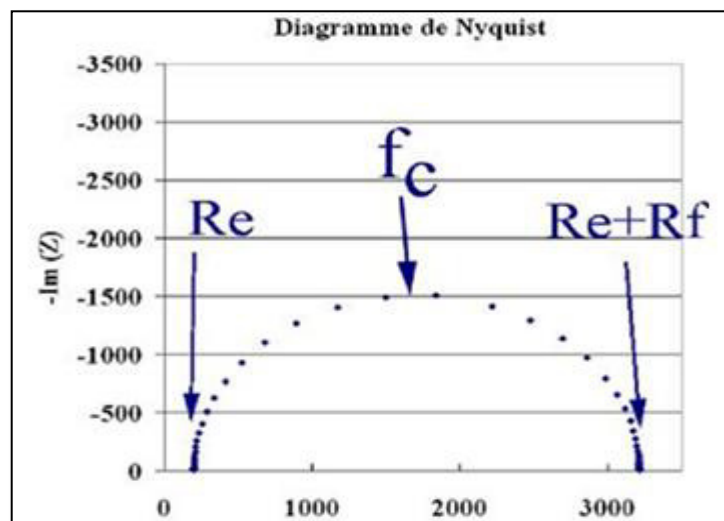


Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t - C_d apparaît en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [9].

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].

❖ Transfert de charge :

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

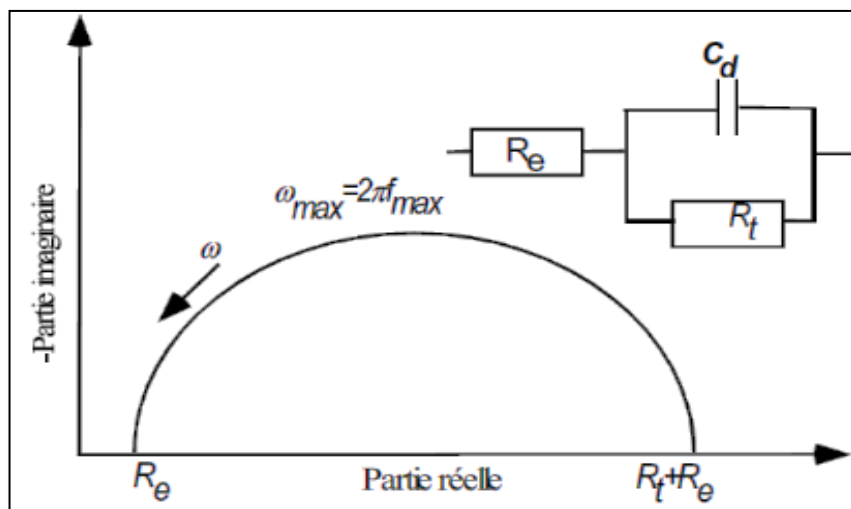


Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Les deux composantes apparaissent dans la figure :

- la résistance de l'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.
- la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique).

❖ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle

capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.11), celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de Warburg W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

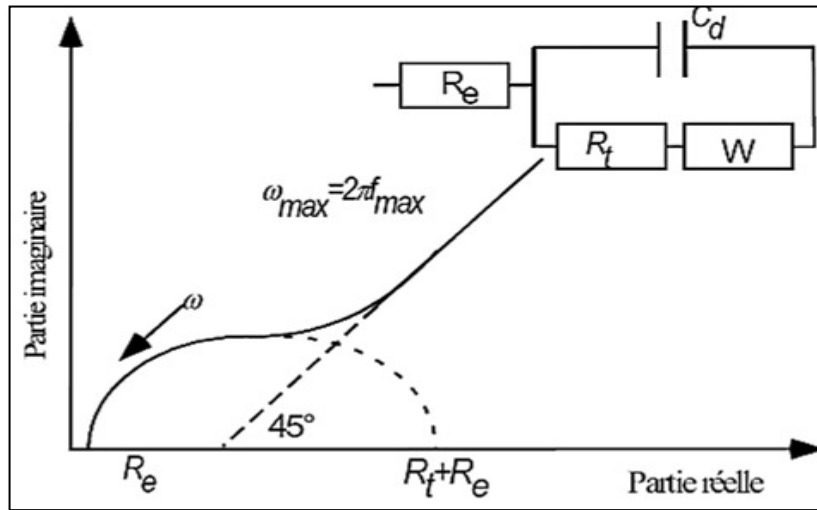


Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

❖ Diffusion dans une couche d'épaisseur mince

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles est donnée sur la Figure III.10.

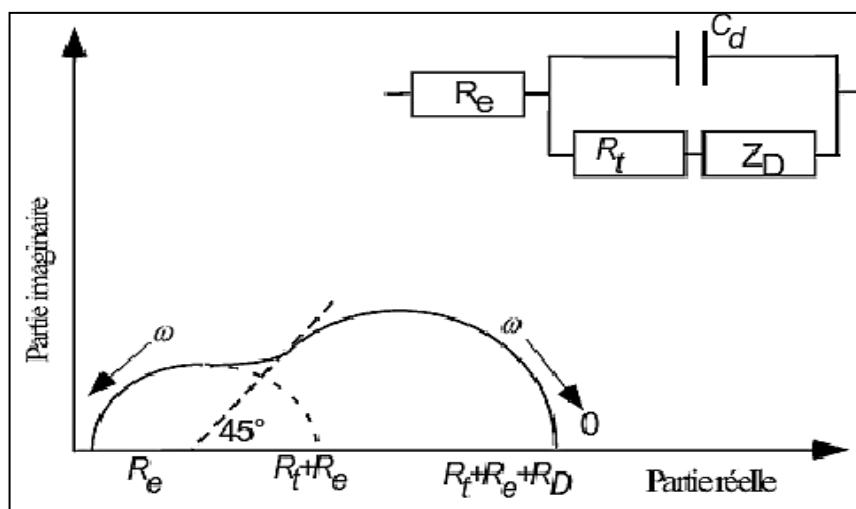


Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

III.3.2.2 Impédance électrochimie d'inhibiteurs

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

❖ Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure 11) [10].

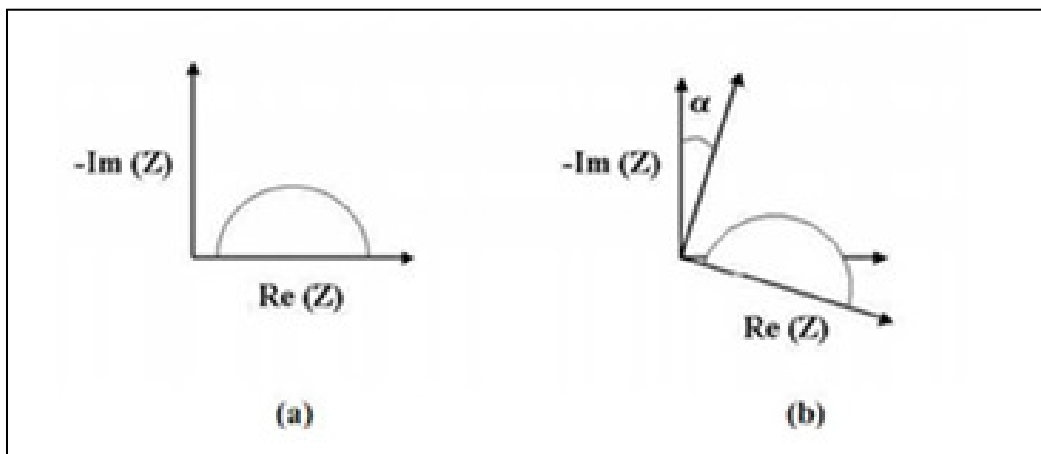


Figure III.11: Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : **(a)** Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, **(b)** Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [11].

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique.

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α .

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure), le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le Circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure III.12.

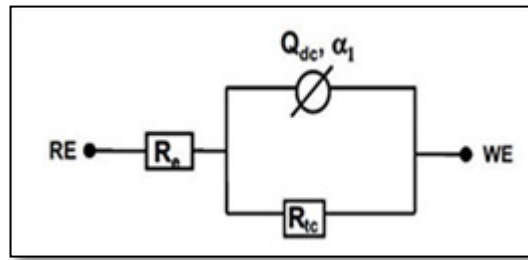


Figure III.12 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha-1}. \quad \text{(III.12)}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc} .

Conclusion

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés et quantifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système.

-
- [1] A. D. Mercer, Testing Techniques en corrosion Inhibitors, 6^{eme} symposium Européen sur les Inhibiteurs de corrosion, p. 729, Ferraré (1985).
- [2] A. Corrigan. The Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. Electrochem. Soc. Vol 134.1989
- [3] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009.
- [4] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [5] Véronique Ghetta, Jacques Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, 2009
- [6]. Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Éditeur PPUR presses polytechniques, 1993
- [7] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, 2007.
- [8] E. K Boukas, Systèmes asservis. Editions de l'école polytechnique, Montréal, P251, (1995)
- [9] C. Gabrielli H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion –Techniques stationnaire, cor811, Edition Techniques de l'ingénieur, paris 2010.
- [10] J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, 2005
- [11] C.A. Schiller, w. Strunz, Electrchim.Acta, 46 .2001
- [12] A. Salhi, A. Bouyanzer, I. Hamdani. The use of essential oil and extract of Tetraclinis articulata eco-friendly corrosion inhibitors of carbon steel in hydrochloric acid solution (2015) p 141

A decorative border consisting of a repeating pattern of blue birds in flight, arranged in a rectangular frame around the text.

CHAPITRE IV :

Les inhibiteurs de corrosion à base des substances naturelles

Introduction :

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement [1]. 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 [1]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages [2].

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [3]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants et même les substances employés dans le domaine de cosmétique et de la gastronomie [4]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [5].

A ce jour, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs [6].

IV.1 Les applications des extraits des plantes sur la corrosion des métaux :**IV.1.1- Les applications sur l'acier :**

Chaieb et al. [7] ont étudié l'effet de l'eugénol et son dérivé (acetyeugenol) extraite du giroflin (*Eugenia caryophyllata*) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C21 dans une solution d'HCl 1M. L'eugénol et l'acetyeugenol appartiennent à une classe de composés appelés vanilloïdes et leurs structures chimiques sont présentées sur la figure **IV.1**.

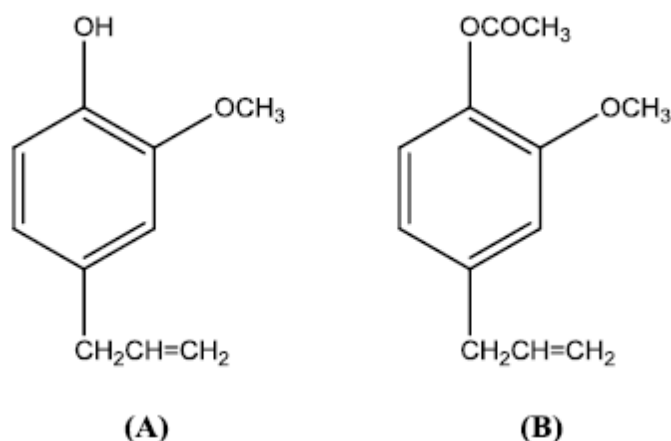


Figure IV.1 : Structures moléculaires des substances chimiques extraites de *Eugenia caryophyllata*: (A) eugénol et (B) Acétyleugénol.

Ces composés sont connus pour avoir des propriétés anti-oxydantes et les régimes alimentaires contenant ces antioxydants peuvent réduire le risque de maladies comme le cancer. Il a été observé que ces extraits réduisent de manière significative le taux de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. Leurs efficacités d'inhibition augmentent avec la concentration en extrait d'eugénol et d'acétyleugénol avec un pourcentage d'inhibition de 80 et 91% respectivement pour une concentration de 0,173 g/L. Cette étude montre que l'acétyleugénol est plus actif à la surface comparativement à l'eugénol grâce à la présence du groupe carbonyle. De même, l'effet de la température a également été étudié à la concentration maximale d'inhibition de 0,173 g/L d'eugénol et d'acétyleugénol. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température augmente l'efficacité inhibitrice. Le taux d'inhibition passe de 64% à 298 K à 87% à 328 K. L'adsorption de ces extraits sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Satapathy et al. [8] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *Justicia gendarussa* sur l'acier dans HCl 1M. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 93% pour une concentration de 150 ppm à 298 K. Ces résultats montrent également que l'extrait de *Justicia gendarussa* agit comme inhibiteur mixte de corrosion et que son adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Gari et al [9] ont examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait méthanoïque brut d'*Artemisia pallens* sur acier doux dans HCl 1M par la méthode de perte de masse et la technique électrochimique. L'arbutine, (principe actif de l'extrait d'*Artemisia pallens*) et l'extrait méthanoïque brut expose une efficacité d'inhibition de 93% et 98% dans 400 mg/l à 30C°.

Les résultats indiquent que l'arbutine en milieu acide a agi comme un bon agent anticorrosion. L'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier doux conforme à l'isotherme de Langmuir.

Ben Hmamou et al.[10], ont utilisé l'huile des *graines de Prickly Pear (Opuntia Ficus – indica L.)*, pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 en milieu 1M HCl. Les résultats obtenus ont montré qu'inhibiteur est de type mixte dont l'efficacité inhibitrice égale à 90% pour une concentration de 5g/l à 298 K. Cette efficacité inhibitrice a diminué à 80% à une température plus élevée 328 K. Dans les mêmes conditions opératoires, l'huile essentielle de la *chamomille (Chamomilla recutita)* a donné une efficacité inhibitrice égale à 90% pour une concentration de 2g/L

E. Oguzie [11] a étudié l'effet d'inhibition de l'extrait *biomasse* sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M et dans H₂SO₄ 0.5M. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de **biomasse** est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1M (93%) que dans H₂SO₄ 0,5M (82.9%) pour une concentration en extrait de 1000 mg/L. L'adsorption de l'extrait **biomasse** sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir, et le mode d'adsorption a été jugée chimisorption.

L'étude comparative menée par **Dahmani et al** [12], sur l'inhibition de corrosion de l'acier CX38 en milieu HCl 1M par l'extrait du *poivre noir* et le composé *Pipérine* isolé de la même plante, a été réalisée par la méthode de perte de masse.

Les résultats obtenus indiquent que les composés naturels testés présentent la plus grande efficacité supérieure à 95,8 % à 2g/l. La présence de **pipérine** diminue énormément la vitesse de corrosion et son efficacité d'inhibition augmente avec la concentration jusqu' à atteindre 99% à 10⁻³M. *La pipérine adsorbée* sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

IV.1.2 Les applications sur le cuivre :

R. Ahmed et al. [13] ont étudié l'extrait d'*Alchemilla Vulgaris* comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre dans une solution de HCl 1M au moyen de mesures de perte de masse, la polarisation potentiodynamique, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration inhibitrice et atteint un maximum de 95,5% à 7 g/l de l'extrait.

L'étude de polarisation Tafel a révélé que l'extrait de d'*Alchemilla Vulgaris* agit comme un inhibiteur du type mixte. L'adsorption de ce dernier sur la surface de cuivre suit de Langmuir.

L'effet de l'extrait de plante *Capparis spinosa* sur la corrosion du **cuivre** dans 1,0 M nitrique la solution acide a été étudié par **Fadel Wedian** [14] en utilisant la spectroscopie d'impédance

électrochimique (EIS), les courbes de polarisation, et la méthode de perte de masse. Les résultats montrent que *Capparis spinosa* est un bon inhibiteur car l'efficacité obtenue était de 82 % pour une concentration de 400ppm. Les courbes de polarisation révèlent que *Capparis spinosa* agit comme inhibiteur cathodique. L'action inhibitrice est attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du cuivre suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

A. Abd-El-Nabey I-Etre [15] a examiné l'action d'inhibition de l'extrait *cannabis* sur la corrosion de Cuivre dans une solution de l'acide sulfurique 0.5M par la méthode de perte de masse et la technique de polarisation. Une bonne efficacité d'inhibition est observée, qui augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et la pente de Tafel est nettement changé en présence de miel naturel. L'adsorption de miel naturel sur la surface du cuivre suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Shah et al [16] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre par *mangrove tanin* dans une solution aqueuse d'HCl (0.5M) en utilisant la méthode de perte de masse, la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) avec dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) et la chromatographie ionique (IC).

Les résultats obtenus montrent une efficacité d'inhibition de 82% avec l'addition de 3 g/l de mangrove tanin. Les courbes potentiodynamique indiquent que la présence de mangrove tanin dans la solution étudiée est principalement affectée le processus cathodique, une diminution de la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion décale vers des valeurs plus négatives. Les résultats d'analyse AAS et IC ont montré que la concentration de Cuivre (II) et les ions chlorure dans les solutions d'électrolyte diminue et augmente respectivement, lorsque les concentrations de mangrove tanin augmentent. L'adsorption de mangrove tanin sur la surface de cuivre suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Un changement de la morphologie a été observé après l'addition de tannin de mangrove, comme il est indiqué par l'analyse SEM.

Saleh et al. [17] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'*Opuntia ficus indica*, des feuilles *Aloe eru* et d'écorces d'orange, de mangues et de grenade sur la corrosion de l'acier, l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les milieux HCl et H₂SO₄ en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. De ces études, il a été montré que les extraits d'écorces de mangue sont les plus efficaces contre la corrosion pour l'aluminium et pour le zinc, alors que les extraits d'écorces de grenade sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre. Il a également été rapporté que les extraits testés sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en milieu acide HCl qu'en milieu acide H₂SO₄.

F. Mounir et al [18] ont étudié le comportement inhibiteur d'extrait de *coques d'Argan* (AHE), comme un type d'inhibiteur vert, sur le comportement corrosif de cuivre entrant dans une solution aqueuse de H_3PO_4 (2M) qui contient $NaCl$ ($3 \cdot 10^{-1}$ M), en utilisant les méthodes : potentiodynamique, la polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), et la gravimétrie pour une température de 298K.

Une diminution significative du taux de corrosion du cuivre a été observé en présence de l'extrait de coques d'argan. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'AHE pour atteindre 91% à 6g/l. Les données de polarisation potentiodynamique ont montré que l'inhibiteur était de type mixte. Les mesures d'impédance électrochimique ont montré que la résistance de transfert de charge augmente et la capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

IV.1.3 Les applications sur le Zinc

K. Abiola et A.O. James [19] ont étudié l'extrait des *feuilles d'Aloe vera* comme inhibiteur de corrosion du zinc dans HCl 2M.

Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur et atteint un maximum de 97% à 10% v/v de concentration de l'extrait

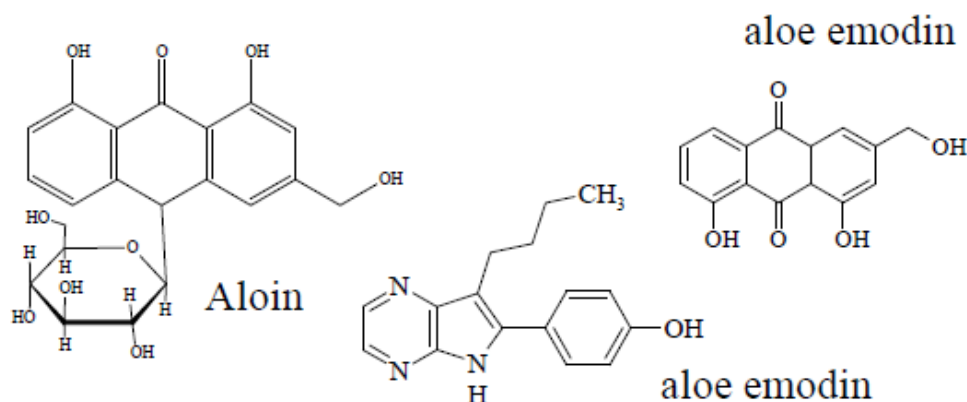


Figure IV.2: Structures moléculaires des substances chimiques extraites des feuilles *d'Aloe vera*.

L'extrait éthanoïque des feuilles *Neem* (*Azadirachta indica*) a été étudié par S. Sharma et al [20] comme inhibiteur de corrosion de Zinc dans H_2SO_4 2N par la technique gravimétrique dans la gamme de la température de 303 à 333 K. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait réduit le taux.

B.A.Abd-El-Naby et al [21] ont testé les extraits de quelques plantes comme inhibiteurs sur la corrosion du Zinc. Les tests ont été réalisés par des techniques électrochimiques, ces derniers ont montré que ces différents inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs de type mixte. Les mesures des courbes de polarisation ont indiqué que l'efficacité inhibitrice en NaCl (0.5M) est de 90,2 % pour une concentration de 15 ppm de l'extrait de *Damssesa*, 94,7% pour une concentration de 40 ppm de l'extrait de hlfabar et 89,1% pour une concentration de 40 ppm de l'extrait de lupine. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du zinc a été trouvée suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'action inhibitrice de l'extrait des *feuilles vertes de Ficus nitida* sur corrosion généralisée par piqûration de l'acier, du nickel et du zinc dans un milieu aqueux différent a été étudiée par **EL-ETRE et al** [22]. Il a été constaté que la présence d'extrait de Ficus dans les milieux de corrosion (acide, neutre ou alcalin) diminue le taux de trois métaux de corrosion testés.

Les résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. L'efficacité de l'inhibition dépend du type de métal corrodé et de la solution corrosive. Il a également été constaté que la présence d'extrait de Ficus dans la solution contenant du chlorure décale le potentiel de la corrosion des métaux testés dans la direction noble. L'action inhibitrice de l'extrait de Ficus est discutée en vue de l'adsorption de ses composants « les composés aromatiques polycycliques, friedeline, et epifriedelanol nitidol » sur la surface métallique selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs calculées de l'énergie d'adsorption indiquent que le procédé d'adsorption est spontané.

IV.1.4 Les applications sur l'Aluminium

Abiola et al [23]. ont étudié l'effet inhibiteur des *Cocos nucifera* sur la corrosion de l'aluminium dans HCl 0.5 M, en utilisant la technique chimique.

CW montre une efficacité d'inhibition significative, avec 93% de rendement à la plus forte concentration de l'inhibiteur. L'action inhibitrice est attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'Al suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

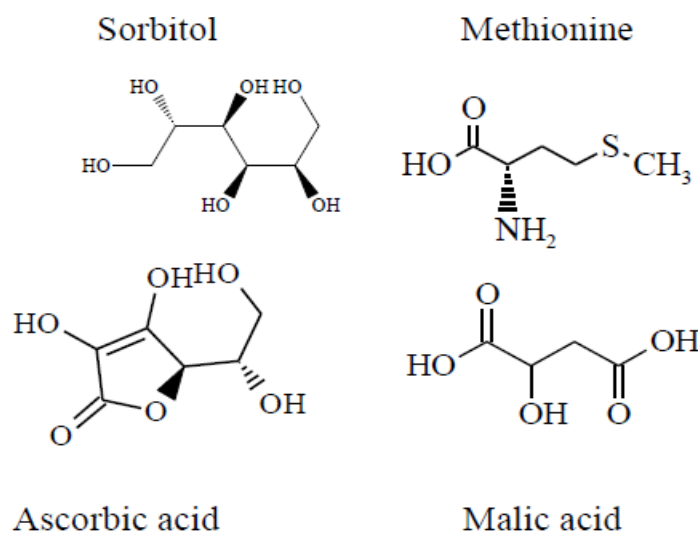


Figure IV.3: Structures moléculaires des substances chimiques extraite de *Cocos nucifera* .

Ating et al [24] ont étudié l'extrait éthanoïque des feuilles pour inhiber la corrosion de l'Aluminium dans HCl 1M dans la gamme de température allant de 303 jusqu'à 333K, les résultats montrent que la meilleure efficacité de l'inhibiteur est 96.09% à la concentration de 0,5g/l dans un milieu HCl 1 M à 303K.

L'effet des extraits de *Ananas Sativum* [25] et de *Raphia hookeri* sur la corrosion de l'aluminium dans HCl 1 M a été étudié dans la gamme de température entre 303 et 333 K. Les résultats obtenus ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température.

L'action de l'extrait de *Vernonia amygdalina* sur la corrosion de 2S et les alliages 3RS de l'aluminium en milieu acide à l'aide de la méthode de perte de masse a été étudiée par **G.O. Awiri, et F.O. Igho** [26].

Les résultats ont également montré que la corrosion des coupons d'aluminium dans HCl et HNO_3 diminue avec la période accrue de l'exposition due à la passivation de la surface AlCl_3 et Al_2O_3 respectivement. La concentration 0.2g/l a montré une meilleure performance dans HCl 0,1M pour tous les échantillons avec des pourcentages d'efficacité de 38,4%, 49,5% pour 2S et 18,9% pour la 3RS dans HCl 0.1M et 68.7% ,71 .6% pour 2S et de 69 .6% pour 3SR ont été obtenus dans HNO_3 0.1M.

Obot et al [27] ont choisi l'extrait des feuilles de *Chromolaena odorara* comme inhibiteur de corrosion de l'aluminium en milieu HCl 2M, en utilisant les méthodes gazométrique et thermométrique à 30 et 60 C°. Les résultats obtenus montrent une efficacité de 92.19% à 30C°, et elle diminue jusqu'à 77.43% à 60C°.

S. Deng et X. Li [28] ont étudié l'inhibition de corrosion de l'aluminium par *Jasminum nudiflorum Lindl* dans HCl 1M en utilisant les méthodes suivantes :

- La perte de masse,
- Les techniques électrochimiques

Les résultats obtenus ont montré que (JNLIE) est un bon inhibiteur car l'efficacité obtenue était de 93.6% pour 1g/L d'inhibiteur à 20 C° et son adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation révèlent que *Jasminum nudiflorum Lindl* agit comme inhibiteur cathodique.

IV.1.5 Les applications sur l'acier doux :

Plusieurs auteurs ont porté un très grand intérêt à la corrosion de l'acier doux.

Gari et al [29] ont examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait méthanoïque brut *d'Artemisia pallens* sur acier doux dans HCl 1M par la méthode de perte de masse et la technique électrochimique. L'arbutine, (principe actif de l'extrait *d'Artemisia pallens*) et l'extrait méthanoïque brut expose une efficacité d'inhibition de 93% et 98% dans 400 mg/l à 30C°.

Les résultats indiquent que l'arbutine en milieu acide a agi comme un bon agent anticorrosion. L'adsorption des deux inhibiteurs sur la surface de l'acier doux conforme à l'isotherme de Langmuir.

L'effet inhibiteur *d'Ecbolium viride* a été étudié par Kumar et al. en milieu HCl 1M [30]. Les résultats obtenus montrent que l'extrait *d'Ecbolium viride* réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier doux avec un pourcentage d'inhibition de 92,4% pour une concentration en extrait de 400 ppm.

M. Sankara et al [31] ont étudié l'effet de l'extrait *d'Areca catechu* sur la corrosion de l'acier en milieu HCl dans la gamme de température allant de 303 à 318K. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration, ainsi pour 500 ppm le taux d'inhibition observé est de 96.97% à 303K. L'adsorption de l'extrait *d'Areca catechu* sur la surface métallique est conforme avec l'isotherme de Temkin.

L'extrait de feuilles de *viridis Occimu* a étudié comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu HCl 2M et H₂SO₄ 1M à 303 et 333K par E.Oguzie [32]. Les résultats indiquent que les extraits inhibent le processus de corrosion aussi bien en milieu acide chlorhydrique que sulfurique et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration. Les effets synergiques obtenus par la présence des halogénures à savoir KCl, KBr, KI augmentent l'efficacité d'inhibition. Les études

effectuées en fonction de la température ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température.

L. Bammou et al [33] ont réalisé une étude intensive sur l'effet inhibiteur de l'extrait de *Chen podium Ambrosioides* sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide sulfurique par la méthode de perte de masse et la polarisation potentiodynamique. Les résultats révèlent que l'extrait a un bon effet inhibiteur sur le métal testé dans la solution de H_2SO_4 0,5M en remarquant une augmentation de l'efficacité de la protection avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur pour atteindre 94% à 4 g/l. Les études de polarisation potentiodynamique montrent clairement qu'il agit essentiellement comme un inhibiteur cathodique.

L'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles de **hanna** (*Lawsonia inermis*) sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M a été étudié par **A. Ostovari et all** [34] en utilisant les techniques électrochimique, les mesures de polarisation. Les résultats montrent que cet extrait agit comme un inhibiteur mixte, L'efficacité de l'inhibition augmente avec augmentation de la concentration d'extrait de **hanna**.

H.Cang et al [35] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait *Stevia rebaudiana* comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide sulfurique par :

- la méthode de perte de masse,
- la polarisation potentiodynamique,
- et la spectroscopie d'impédance (EIS).

Les résultats révèlent que l'extrait a un bon effet inhibiteur sur le métal testé dans la solution de H_2SO_4 0,5M. Les résultats enregistrées par la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique montre que la résistance de transfert de charge augment avec la concentration en inhibiteur de l'extrait *Stevia rebaudiana*. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent clairement qu'il agit essentiellement comme un inhibiteur Mixte. La nature de l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier doux était en conformité avec l'isotherme de Langmuir.

P. Bothi Raja et al [36] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait *Solanum nigrum* sur la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 1M dans la gamme de température allant de 303 à 313 et 323K.

L'extrait des feuilles *Communis ricimus* a été étudié pour l'inhibition de corrosion de l'acier doux en milieu acide par **Sathyanathan et al** [37] L'extrait des feuilles *Communis ricimus* agit comme un inhibiteur anodique, L'efficacité de l'inhibition augmente avec augmentation de la

concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 84% à 300 ppm d'extrait des feuilles *Communis ricinus*.

E. Oguzie [38] a étudié l'effet d'inhibition de l'extrait **biomasse** sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et dans H₂SO₄ 0.5M. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de **biomasse** est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1M (93%) que dans H₂SO₄ 0,5M (82.9%) pour une concentration en extrait de 1000 mg/L. L'adsorption de l'extrait **biomasse** sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir, et le mode d'adsorption a été jugée chimisorption.

Les résultats obtenues de l'étude réalisé par **Deng et Li** [39] sur l'extrait des **feuilles de Ginkgo** testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans HCl de 1 à 5M et dans H₂SO₄ de 0,5 à 2,5 montrent que cet extrait est plus efficace comme inhibiteur dans HCl 1M (91%) que dans H₂SO₄ de 0,5M (80%) pour une concentration en extrait de 100 mg/L.

I.B. Obot et al [40] Ont examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait éthanoïque des **feuilles de Chromolaena odorata** sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5M dans la gamme de la température de 303 à 333K.

C. A. Loto [41] Ont étudié l'extrait de **thé vert** comme inhibiteur de corrosion de H₂SO₄ (0.2M et 0.5 M) dans de l'acier doux. Les résultats ont montré que l'extraite de **thé vert** est un inhibiteur plus efficace dans H₂SO₄ 0.5 M que 0,2M.

Les tests électrochimiques réalisés par **J. Gopal** [42] sur la corrosion de l'acier doux dans HCl en ajoutant l'extrait de feuille **Parthenium hysterophorus** révèlent que l'extrait inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 84% pour une concentration de 1100 ppm. Il s'est avéré que l'adsorption de l'extrait suit l'isotherme de Langmuir.

K. Sanjay [43] a examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait **Azadirachta indica** sur la corrosion de l'acier doux dans HNO₃ (0,5M – 2M) et dans le domaine de températures (303K -333K). Les résultats révèlent que l'extrait a un bon effet inhibiteur sur le métal testé dans HNO₃ 2M. Les augmentations de l'efficacité de protection avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur atteint 80.07% à 28.57 mg/l à 303K. L'adsorption de l'extrait **Azadirachta indica** sur la surface métallique de l'isotherme de Frumkin.

M. Shyamala et al [4] ont testé les extraits de quelques plantes comme inhibiteurs sur l'acier doux en réalisant les techniques électrochimiques. Ces inhibiteurs sont de type cathodique, et l'efficacité inhibitrice est de 99,6% pour une concentration de 6% v/v de l'extrait de **Ocimum sanctum** en HCl 1M, les résultats obtenue montrent que l'efficacité suit le classement suivant :

***Ocimum sanctum* > *Aegle marmelos* > *Solanum trilobatum*.**

R. Sigh[65] a étudié l'extrait *d'Adhatoda vasica* dans une solution aqueuse 0.5M de H₂SO₄ pour déterminer son effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier doux et de son mécanisme d'inhibition par la méthode de perte de masse, la technique potentiodynamique de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

L'efficacité de l'inhibiteurs de la corrosion *d'Adhatoda vasica* sur de l'acier doux en solution 0.5M H₂SO₄ augment avec l'augmentation de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température. Les mesures de polarisation potentiodynamique ont montré que *d'Adhatoda vasica* agit comme inhibiteur de type que mixte.

IV.1.6 Les applications sur le plomb :

L'effet anticorrosif de l'huile essentielle extraite de plante menthe verte (**green mint (*Mentha viridis*)**) sur la corrosion du plomb dans Na₂CO₃ (0,1M) a été vérifié par El-miziani Inaam et al [45] en utilisant les méthodes de polarisation potentiodynamique, la chrono-ampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'effet de la température était déterminée avec et sans inhibiteur dans la gamme de 25 à 35 ° C. Les résultats ont montré que l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de menthe verte atteint 80% à la concentration de 2000 ppm. L'étude de polarisation potentiodynamique a montré que cette l'huile agit comme un inhibiteur de type mixte avec une tendance cathodique Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que l'adsorption de l'huile essentielle de menthe verte sur la surface de plomb augmente la résistance de transfert à 1254,1 kQ.Cm² et réduit la capacité de la double couche. L'adsorption de l'huile de menthe verte sur la surface de Pb obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- [1] P.B Raja, M.G. Sethuraman, "Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review" *Mater. Lett. materials letters* . Volume 62 Issue 1, PP. 113 -116. (15 January 2008)
- [2] F. Milcard, "Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M"; Thèse doctorat , Université des Antilles et de la Guyane,(2013).
- [3] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EU-ROCORR. '97)*. I PP. 186. (1997)
- [4] M.H.H. Nkunya, "Natural chemicals for disease and insect management. Professorial inaugural lecture series No. 44". University of Dar es salaam. Colour Print (T) Ltd, Dar es salaam; 2002, PP. 1-172.
- [5] A.M Abdel-Gaber, et al, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media" *Corrosion Science*, Volume 48, Issue 9, (September 2006), PP. 2765-2779 .
- [6] P. Raja et M. Sethuraman, «Natural product as corrosion inhibitor for metals in media,» *Materials letters*, vol. 62, p. 113, 2008.
- [7] M. Bouklah, B. Hammouti, "Thermodynamic characterisation of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by Artemisia". *Electrochim. Acta*, 24 . (2006).
- [8] M.H. Hussin,, M. J. Kassim, "The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1 M HCl". *Mater. Chem. Phys.* 125 .461 (2011).
- [9] S. Garai, et al, A comprehensive study on crude methanolic extract of Artemisia pallens(Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. *Corrosion Science*. Vol 60.2012 .
- [10] D. Ben Hmamou, Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by Chamomile Essential Oils. *Int. J. Electrochem. Sci.*2012.
- [11] E.Oguzie. Inhibition of acid corrosion of mild steel by biomass extract from the petersianthus macrocarpus plant. *J. Mater. Environ. Sci.*Vol 4 . 2013.
- [12] M. Dahmani .et al. Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1 M HCl: A Comparative Study of Black Pepper Extract and Its Isolated Piperine, *Int. J. Electrochem. Sci.*Vol. 5.2010.
- [13] R. Ahmed et al. Alchemilla Vulgaris Extract as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Hydrochloric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019)
- [14] Fadel Wedian et al , Corrosion Inhibition of Copper by Capparis spinosa L. Extract in Strong Acidic Medium: Experimental and Density Functional Theory. *Int. J. Electrochem. Sci.* (2017) .

- [15] B.A. Abd-El-Nabey, Inhibitive Action of Cannabis Plant Extract on the Corrosion of Copper in 0.5 M H₂SO₄. Int. J. Electrochem. Sci. 2013.
- [16] A. M. Shah. Green Inhibitors for Copper Corrosion by Mangrove Tannin. Int. J. Electrochem. Sci., 8 2140 – 2153. (2013)
- [17] R.M Saleh, et al . Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances: VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit-peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids Corros. J. 17 131. (1982) .
- [18] F. Mounir, et al. *Argania spinosa* (L.) as a source of new and efficient green corrosion inhibitor for copper in acidic medium: a comparative study of three green compounds. Int. J. Corros. Scale Inhib.,5, no. 2, 159–171 (2016) .
- [19] S.Sharma, et coll .Corrosion inhibition of Neem (*Azadirachta indica*) leaves extract as a green corrosion inhibitor for Zinc in H₂SO₄. Green Chemistry Letters and Reviews.Vol 2. 2009.
- [20] Olusegun et all.*Gossipium hirsutum*.extract as green corrosion inhibitor for aluminum in HCl solution .Bull .Che.Soc .Ethiop.Vol3 .(2013).
- [21] B.A.Abd-El-Naby et al, Effect of Some Natural Extracts on the Corrosion of Zinc in 0.5 M NaCl. Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 7, 2012
- [22] A.Y. El-Etre, Z. El-Tantawy. Inhibition of metallic corrosion using ficus extract. Port. Electrochim. Acta v.24 n.3 Coimbra (2006)
- [23] Abiola et all,*Cocos nucifera*.water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution ,Chinese Chemical Letters .Vol 21.(2010)
- [24] E.I.Ating et all.Leaves extract of *Ananas sativus* green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solution, Green Chemistry Letters and Reviews .Vol 3 .2010 .
- [25] S.A. Umoren et al. The Inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution by exudate gum from *Raphia hooker* . Desalination 247 .(2009) .
- [26] G.O. Avwiri, F.O. Igho . Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media , Materials Letters.Vol 57 .(2003).
- [27] Obot et all .An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *Chromolaena odorata*L. in acidic solution. J Appl Electrochem. Vol 40.(2010).

- [28] S. Deng et X. Li. Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution .Corrosion Science 64 .(2012).
- [29] S. Garai, et coll, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens*(Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. Corrosion Science. Vol 60.2012 .
- [30] Kumar et all. Corrosion Inhibition Studies of *Ecboium Viride* on Mild Steel in HCl ,J .Mater. Environ .Sci .Vol3 .2012 .
- [31] K. P. Vinod Kumar et coll, Green corrosion inhibitor from seed extract of *Areca catechu* for mild steel in hydrochloric acid medium. J Mater Sci .2011.
- [32] E.Oguzie,Studies on the inhibitive of *Occimumviridis* extract on the acide corrosion of mild steel,Materials Chemistry and Physics.Vol 99 .2006.
- [33] L.Bammou et all.Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioi* des extracts,Journal of the Association of arab Universities for Basic and Appmied Science .Vol 16,2014 .
- [34]A.Ostovari, et all.Corrision inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extact :Acomparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone ,Gallic acid) .Corrsion Science. Vol 51 .2009.
- [35] H.Cang et all.Study of *Stevia rebaudinana* leaves as Green corrosion inhibiteur for Mild Steel in Sulphuric Acid by Electrochemical Techniques ,Int.J .Electrochem.Sci .Vol 7.2012.
- [36] P.Bothi Raja, et all.*Solanum nigrumas* natural source of corrosion inhibitor for mild steel in sulphauric acid medium ,Corrosion Engineering ,Science and Technology .Vol 45.2010.
- [37] A.R.Sathiyathn ,et all.Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of *ricinus communis* leaves ,Indian Journal of Chemical Technology,Vol 3.2005.
- [38] E.Oguzie. Inhibition of acid corrosion of mild steel by biomass extract from the *petersianthus macrocarpus* plant. J. Mater. Environ. Sci.Vol 4 . 2013.
- [39] D.Shudian,L .Xianghong .Inhibition by *Ginkgo*leves extact of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solution ,Corrosion Science .Vol 55. 2012.

- [40] I.B. Obot et al. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of *Chromolaena odorata* L. for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7. 2012.
- [41] C. A. Loto. Inhibition effect of Tea (*Camellia sinensis*) extract on the corrosion of mild steel in dilute sulphuric acid. *J. Mater. Environ. Sci.* Vol 4. 2011.
- [42] J. Gopal, Parthenium hysterophorus Plant Extract as an Efficient Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Environment. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 7. 2012
- [43] K. Sanjay et al., Corrosion inhibition and adsorption properties of *Azadirachta indica* mature leaves extract as green inhibitor for mild steel in HNO₃, *Green Chemistry Letters and Reviews* Vol 3. 2010.
- [44] M. Shyamala et al. A Comparative Study of the Inhibitory Effect of the Extracts of *Ocimum sanctum*, *Aegle marmelos*, and *Solanum trilobatum* on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium. *International Journal of Corrosion* Vol. 2011. 2011.
- [45] El-Miziani Inaam et al. Inhibition of Lead Corrosion in 0.1 M Na₂CO₃ by *Artemisia* Oil. *Port. Electrochim. Acta* vol. 33 no. 5 Coimbra set. 2015

Conclusion générale

Conclusion générale

Les métaux à l'état natif sont instables de point de vue thermodynamique et ont tendance à revenir à leur état d'origine sous forme de sels, d'oxydes ou de composés. Ce phénomène est appelée la corrosion.

Parmi les facteurs de la corrosion on peut citer :

***Facteurs du milieu corrosif:** comme concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température, pression, bactéries.....

***Facteurs métallurgiques:** comme les impuretés, traitement thermique, traitement mécanique

***Facteurs définissant les conditions d'emploi :** état de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur...

***Facteurs dépendant du temps :** La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion : **La corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.**

Les formes de corrosion sont :

*** La corrosion uniforme ou généralisée :** c'est une attaque en tout point de la surface du matériau.

*** Corrosion localisées :** Ce type de corrosion englobe entre autres la corrosion galvanique, intergranulaire, sélective, la corrosion par érosion et par piqûre ainsi que la corrosion sous contrainte et la corrosion par crevasses.

Aussi, on a vu les aspects thermodynamique de la corrosion telle que l'**Equation de Nernst** qui sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard et **le Diagramme de POURBAIX** (diagramme $[E=f(pH)]$), qui permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, et parmi l'aspect électrochimique de la corrosion on a l'**Equation de BUTLER-VOLMER**

Les types de corrosion endogène et exogène permettent de choisir la méthode pour protéger les matériaux contre la corrosion ; parmi ses méthodes on a l'utilisation d'inhibiteur pour protection contre la corrosion en milieu acide.

Si on utilise un inhibiteur de corrosion on peut tenir en compte les conditions de fonctionnement des inhibiteurs et compatibilité entre les différents additifs.

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs :

Conclusion générale

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

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes Langmuir, Temkin et Frumkin

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont quantitatives ou qualitatives, électrochimiques ou non. On peut citer les méthodes suivantes : Observations visuelles des surfaces soit par l'œil nu ou par microscopie, Méthode par perte de masse et les méthodes électrochimiques (Méthodes stationnaires, Méthodes transitoires)

Parmi les méthodes stationnaires on a :

L'évolution du potentiel libre en fonction du temps et courbes de polarisation intensité- potentiel.

Parmi les méthodes transitoires on a :

La spectroscopie d'impédance électrochimique et impédance électrochimie d'inhibiteurs.

Lors la Coût et la toxicité des nombreux inhibiteurs, ils doivent utiliser des inhibiteurs biodégradables et écologiques, ces nouveaux inhibiteurs verts sont d'origine des extraits de plantes, ils sont utilisés sur la corrosion des métaux comme l'acier, plombe, Aluminium, zinc, cuivre.....

Résumé :

La corrosion est un phénomène complexe qui a longtemps préoccupé les chercheurs en chimie mais également en matériaux. Il est à l'origine de beaucoup de nuisance à l'environnement et à l'économie. Ainsi, d'énormes budgets sont alloués annuellement de par le monde pour couvrir les effets néfastes de ces nuisances.

Les matériaux métalliques et leurs alliages en général et l'acier en particulier sont largement utilisés dans de nombreuses industries où ils sont dans la plupart des domaines d'application en contact avec des environnements variés et par conséquent sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées.

Dans ces environnements, la détérioration des structures en métal et en alliage se produit naturellement. Ainsi, il est souhaitable d'arrêter la perte de métal dans l'ambiance.

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. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal exposé.

L'addition d'inhibiteur représente ainsi une solution importante et efficace pour contrôler et abaisser le taux de corrosion. Elle est l'une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide.

Il existe plusieurs types d'inhibiteurs ; Ils sont classés en inhibiteurs mixtes anodiques ou cathodiques. Ils peuvent également être scindés en fonction de leur nature chimique, de leurs propriétés et de leurs branches d'application techniques.

De nos jours, les inhibiteurs verts présente une vraie alternative durable et non dangereuse pour la protection contre la corrosion. Les produits naturels extraits de différentes parties des plantes présentent les avantages de leur effet inhibiteur important, leur non-toxicité, leur biodégradabilité et leurs propriétés écologiques. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique pour bloquer les sites actifs et ainsi réduire la progression de la corrosion.. Ils agissent comme inhibiteur de corrosion des métaux et alliages et leur performance augmente en présence d'hétéroatomes tels que S, O, N.

Summary :

Corrosion is a complex phenomenon which has long preoccupied researchers in chemistry but also in materials. It is the source of a lot of harm to the environment and the economy. Thus, huge budgets are allocated annually around the world to cover the harmful effects of these nuisances.

Metallic materials and their alloys in general and steel in particular are widely used in many industries where they are in most fields of application in contact with various environments and therefore are affected by different forms of corrosion, to namely uniform or localized corrosion. These attacks are particularly dangerous when they are localized.

In these environments, deterioration of metal and alloy structures occurs naturally. Thus, it is desirable to stop the loss of metal in the ambience.

The adoption of preventive measures against corrosion is therefore necessary and the use of inhibitors is a suitable and practical method to protect metals. It consists of using chemicals which, when added in low concentrations, in the presence of an aggressive environment, can reduce or stop the corrosion of the exposed metal.

The addition of inhibitor thus represents an important and effective solution to control and lower the corrosion rate. It is one of the most widely used methods of protecting metals against corrosion, especially in acidic conditions.

There are several types of inhibitors; They are classified as mixed anodic or cathodic inhibitors. They can also be split according to their chemical nature, their properties and their technical fields of application.

Nowadays, green inhibitors present a real sustainable and safe alternative for corrosion protection. Natural products extracted from different parts of plants have the advantages of their strong inhibiting effect, non-toxicity, biodegradability and ecological properties. They act by adsorption on the metal surface to block the active sites and thus reduce the progression of corrosion. They act as a corrosion inhibitor of metals and alloys and their performance increases in the presence of heteroatoms such as S, O, N.

Mots clés :

Corrosion, inhibiteurs, acier, milieu agressif, applications des extraits des plantes ...