

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des sciences de la Matière



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Présenté par :

Teboula Aymen

Chouafa Salah

Thème :

**Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par
l'extrait des feuilles de figuier.**

Sous la direction de : Pr. Nigri Soraya

Année Universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

Le plus grand Merci tout d'abord revient à « Dieu » qui, lui seul, nous a guidé dans le bon sens durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail de recherche.

Nous tenons à remercier sincèrement Pr Nigri Soraya, notre encadreur, pour toute son attention, sa disponibilité, ses conseils et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons aussi nos remerciements au docteur Nacef mouna ainsi que tous les membres du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

Nous exprimons notre gratitude à Mme Rahmouni Halima, Bensouilah Mohamed Islam et Hallaci Amani pour leur aide précieuse qu'elle nous a apportée.

Notre gratitude va également à tous les enseignants du département des sciences de la matière de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

Nous tenons à remercier les ingénieurs des laboratoires pédagogiques du département des sciences de la matière, en particulier : Mme Guenifi Sihem, Madame Isalhi Leila, Mr Drabla Tahar, Melle Chiheb Nadia, qu'ils reçoivent l'expression de Notre profonde gratitude pour l'ambiance agréable.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues.

Enfin, nous tenons à remercier sincèrement toute personne qui a participé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Merci



Dédicace

*Tout d'abord, je tiens à remercier **DIEU***

De m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier cet humble travail à :

*Ma mère au paradis **INCHA'ALLH** qui me manque aujourd'hui.*

Mon père qui m'a soutenu jusqu'à ce jour.

*Mes chères **sœurs** ; Que Dieu le garde.*

*Mes chers **frères** pour leurs encouragements permanents et surtout mon
frère **KHALIL**.*

*Tous mes amis, j'exprime mon tendre et sincère remerciement. Je vous
offre ce travail en souvenir du bon vieux temps qu'on a passé ensemble.*

Puisse Dieu vous procure, bonheur, succès et prospérité.

*Notre promoteur **Dr S. NIGRI** qui a accepté de prendre soin de nous qui
nous a guidé dans notre travail. Merci beaucoup pour votre gentillesse,
votre compétence et votre compréhension.*

*Tous les professeurs qui nous ont enseigné car si nous sommes là
aujourd'hui c'est grâce à eux tous, alors un grand merci à eux.*

*Mes chères collègues qui sont restés toujours serviables surtout aux
moments difficiles tout au long de mon cursus universitaire.*

À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer.

salah



Dédicace

Je dédie cet humble travail à :

Mes chers parents

Mes frères : Mohamed et Yazid

Ma sœur : Sara

Mon cousin : Hmed

A l'âme de mon cher oncle : Mourad

Mes grands-parents

A toute personne proche de moi

Comme je dédie mon travail à mon en cadrant : madame nigri pour ses efforts et ses orientations précieuses.

AYMEN

Sommaire

Titre	Page
Résumé en français	iii
Résumé en anglais	iv
Résumé en arabe	v
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations	ix
Introduction générale	
	01
Chapitre I : Généralités sur la corrosion et ses inhibiteurs	
I.1 Corrosion	03
I.1.1 Définition	03
I.1.2 Causes de la corrosion	03
I.1.3 Types de corrosion	03
I.1.4 Facteurs de la corrosion	04
I.2 Méthodes de protection contre la corrosion	04
I.2.1 Sélection du matériau	05
I.2.2 Protection par revêtement	05
I.2.3 Protection électrochimique	06
I.2.4 Protection par inhibiteurs	06
I.3 Inhibiteurs de corrosion	07
I.3.1 Définition	07
I.3.2 Propriétés des inhibiteurs	07
I.3.3 Classes d'inhibiteurs	07
I.3.4 Utilisation des inhibiteurs	09
I.4 Inhibiteurs verts de corrosion	10
I.4.1 Propriétés des inhibiteurs verts	10
I.4.2 Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion	11
Références	15
Chapitre II : Méthodes d'évaluation de l'efficacité inhibitrice	
II.1 Introduction	17
II.2 Méthodes d'étude de la corrosion	17
II.2.1 Méthode gravimétrique	17
II.2.2 Méthodes électrochimiques	18
II.2.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert	18
II.2.2.2 Courbes de polarisation	18
II.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	19
II.3 Technique d'analyses morphologiques couplées à l'analyse élémentaire	22
II.3.1 Spectroscopie infrarouge IR	22
II.4 Isothermes d'adsorption	23
II.4.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir	23
II.4.2 Isotherme d'adsorption de Temkin	24
II.4.3 Isotherme d'adsorption de Freundlich	24
II.4.4 Isotherme d'adsorption de Frumkin	25
Références	26

Chapitre III : Matériaux et Technique Expérimentales	
III.1 Introduction	28
III.2 Matériau d'étude	28
III.2.1 Préparation du matériau	28
III.3 Milieu corrosif	29
III.4 Préparation de l'inhibiteur	29
III.4.1 Extraction de l'inhibiteur	30
a/ Matériels utilisés	30
b/ Préparation de l'inhibiteur	30
c/ Caractéristiques de l'inhibiteur préparé	32
III.5 Protocole de la méthode gravimétrique	32
III.6 Méthodes électrochimiques	32
III.6.1 Dispositif	33
III.6.2 Cellule électrochimique	34
III.7 Méthodes de caractérisation	35
III.7.1 Analyse par infrarouge FTIR	35
Chapitre IV : Résultats et Discussion	
IV.1 Introduction	36
IV.2 Caractérisation de la poudre des feuilles de figuier par FTIR	36
IV.3 Paramètre physico-chimiques du milieu corrosif	37
IV.4 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif	37
IV.4.1 Méthode de perte de masse	37
A. Effet du temps d'immersion	38
IV.5 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur EFF	38
IV.5.1 Etude de l'effet de temps d'immersion	38
IV.5.2 Etude de l'effet de la température	40
IV.5.3 Paramètres d'activation	43
IV.5.4 Isothermes d'adsorption	46
IV.6 Méthodes électrochimiques	49
IV.6.1 Suivi du potentiel du circuit ouvert	49
IV.6.2 Courbes de polarisation	50
IV.6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	51
Références	56
Conclusion générale	57

Résumé

Dans cette étude, un extrait aqueux des feuilles de figuier (EFF) préparé par une méthode simple et économique est testé comme un inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier en milieu acide. L'activité anti-corrosive a été évaluée par la méthode de perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La poudre des feuilles de figuier a été caractérisée par FTIR. Cette analyse a montré que cette poudre est une source très riche en composés bioactifs.

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, une étude thermodynamique a été effectuée et différentes isothermes ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que cet inhibiteur peut inhiber la corrosion de l'acier et son efficacité inhibitrice peut atteindre 72% et cette dernière augmente avec l'élévation de température. EFF agit comme un inhibiteur de type mixte, s'adsorbe sur la surface métallique par chimisorption et obéit au modèle de Langmuir. Cet inhibiteur constitue une bonne barrière contre l'infiltration du milieu corrosif à la surface métallique.

Mots-clés : Corrosion ; Inhibiteur vert ; Extrait de feuilles de figuier, Acier, Gravimétrie, Courbes de polarisation ; Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

In this study, an aqueous extract of fig leaves (EFF) prepared by a simple and economical method is tested as a green inhibitor against corrosion of steel in acid medium. Anti-corrosive activity was evaluated using the mass loss method, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The powder of fig leaves was characterized by FTIR. This analysis showed that this powder is a very rich of bioactive compounds.

To understand the adsorption mechanism, a thermodynamic study was carried out and different isotherms were studied. The results obtained confirm that this inhibitor can inhibit steel and its inhibitory efficiency can reach 72% and increases with temperature rise. EFF acts as mixed type inhibitor, adsorbs to the metal surface by chemisorption and obeys the Langmuir model. This inhibitor provides a good barrier against infiltration of the corrosive medium on the metal surface.

Keywords: Corrosion; Green inhibitor; Fig leaf extract; Steel; Gravimetry; Polarization curves; Electrochemical impedance spectroscopy.

ملخص

في هذه الدراسة، تم اختبار مستخلص مائي لأوراق شجرة التين (EFF) معد بطريقة بسيطة واقتصادية كمثبط أخضر ضد تآكل الفولاذ في وسط حمضي. تم تقييم النشاط المضاد للتآكل باستخدام طريقة فقدان الكتلة ومنحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للعزل الكهربائي.

اظهر تحليل مسحوق أوراق التين باستعمال مطيافية ما تحت الحمراء (FTIR) ثراءه بالمركبات الكيميائية النشطة و الفعالة بيولوجيا.

لفهم آلية الامتزاز، تم اعتماد الديناميكا الحرارية ودراسة متساويات الحرارة المختلفة. بينت النتائج المحصل عليها بان هذا المستخلص يمكنه تثبيط اكسدة الفولاذ بفعالية تقدر بنسبة 72٪ وتزداد مع ارتفاع درجة الحرارة.

يصنف هذا المستخلص كمثبط من النوع المختلط، ويمتاز على سطح المعدن بواسطة الامتزاز الكيميائي ويخضع لنموذج لانقمير .

يعد هذا المثبط حاجزاً جيداً ضد تسلل الوسط الحمضي إلى السطح المعدن.

الكلمات المفتاحية: التآكل ؛ مثبط أخضر ؛ مستخلص أوراق شجرة التين؛ الفولاذ؛ قياس فقدان الكتلة ؛ منحنيات الاستقطاب ؛ التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية.

Liste des figures

Figures	Page
Figure I.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion	8
Figure I.2 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interfèrent avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide.	9
Figure I.3 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023).	11
Figure I.4 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023).	12
Figure I.5 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes en milieu acide (base de données Scopus de 2013 à 2023).	13
Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	19
Figure II.2 : Schéma de principe d'impédance électrochimique.	20
Figure II.3. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode.	20
Figure II.4: Types de vibration.	23
Figure III.1 : Poudre de feuilles de figuier.	29
Figure III.2 : Etapes de préparation de l'extrait de feuilles de figuier.	31
Figure III.3 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur (EFF).	32
Figure III.4 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.	33
Figure III.5 : Cellule électrochimique utilisée.	34
Figure IV.1 : Spectre FTIR de la poudre des feuilles de figuier	37
Figure IV. 2 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl (1M) au cours de temps.	38
Figure IV. 3 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif au cours de temps en présence de différentes concentrations de EFF.	39
Figure IV. 4 : Evolution de l'efficacité inhibitrice l'acier dans le milieu corrosif au cours de temps en présence de différentes concentrations de EFF.	40

Figure IV.5 : Comportement corrosif de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence de EFF.	42
Figure IV.6 : Efficacité inhibitrice de EFF à différentes concentrations et températures.	43
Figure IV.7 : Droites d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence EFF à différentes concentrations.	44
Figure IV.8 : Courbes de $\ln (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ pour EFF dans HCl 1M.	45
Figure IV. 9 : Isothermes d'adsorption de Langmuir retenues à différentes températures.	47
Figure IV. 10 : Evolution du coefficient d'adsorption K_{ads} en fonction de la température.	48
Figure IV. 11 : Variation de potentiel de libre (OCP) en fonction du temps d'immersion.	49
Figure IV. 12 : Courbes de polarisation de l'acier en l'absence et en présence de différentes concentrations de EFF dans une solution HCl à 1M.	50
Figure IV. 13 : Diagrammes de Nyquist du système : acier / HCl à 1 M en présence et en absence de EFF à des concentrations.	52
Figure IV. 14 : Diagrammes de Bode pour la dissolution de l'acier en l'absence et en présence de différentes concentrations de EFF dans HCl à 1 M.	53
Figure IV.15 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte.	54

Liste des Tableaux

Tableaux	Page
Tableau I.1: Principaux facteurs de corrosion.	4
Tableau II.1. Modèles standards des circuits équivalents	21
Tableau III.1 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier AM9 étudié.	28
Tableau IV.1 : Paramètres physico-chimiques du milieu corrosif.	37
Tableau IV.2 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé pour la corrosion de l'acier dans HCl (1M).	41
Tableau IV.3 : Energie d'activation, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence de EFF à différentes concentrations.	45
Tableau IV.4: Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption à 289. 308. 318. 328 et 338 K	47
Tableau IV.5 : Paramètres d'impédance la corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations de EFF dans HCl 1M.	55

Liste des abréviations

ΔG_{ads}^0	Variation d'enthalpie libre d'adsorption
R_{ct}	Résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur
Z_{CPE}	Impédance de l'élément à phase constante
V'_{corr}	Vitesse de corrosion de l'échantillon après immersion
C_{dl}	Capacité de la double couche
E_{cor}	Potentiel de corrosion
V_{corr}	Vitesse de corrosion sans inhibiteur
i_{cor}	Vitesse instantanée de corrosion
m_f	Masse finale
m_i	Masse initiale
ΔH°	Variation d'enthalpie
Δm	Perte en masse
ΔS°	Variation d'entropie
Cinh	Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte
CPE	Elément à phase constante
Ea	Energie d'activation
ECS	Electrode à calomel saturé
EFF	Extrait de feuilles de figuier
EI %	Efficacité inhibitrice
f	Fréquence
h	Constante de Planck
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
K	Facteur pré-exponentiel

K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
LAIGM	Laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux
MEB	Microscopie électronique à balayage
N	Nombre d'Avogadro
OCP	Potentiel du circuit ouvert
R	Constante des gaz parfaits
R_s	Résistance de l'électrolyte
R_{tc}^o	Résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur
S	Surface
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
t	temps d'immersion en h
T	Température
θ	Taux de recouvrement
ω	Fréquence angulaire
Q	Constante de l'élément à phase constante

Introduction générale

Introduction Générale

Selon l'organisation mondiale de la santé, environ 80 % de la population mondiale a recours à la médecine traditionnelle. D'après des statistiques publiées le 25 mars 2022, 170 des 194 états membres de l'OMS déclarent utiliser la médecine traditionnelle et leurs gouvernements ont demandé l'aide de l'OMS afin de constituer un corpus de preuves et de données fiables sur les pratiques et les produits de la médecine traditionnelle. Les extraits de plantes contiennent un grand nombre de molécules qui ont des intérêts multiples mis à profit dans l'industrie, en alimentation, en cosmétologie et en dermatopharmacie.

Les extraits de plantes ont été utilisés aussi comme inhibiteurs de corrosion. Le nombre d'articles publiés dans la base de données de Scopus jusqu'au **1 juin 2023** sur le thème est de 867 dont 43% ont été publiés durant la période de 2020 à 2023. L'augmentation du nombre de publications montre une tendance exponentielle d'où l'intérêt de ce thème.

En effet, Les extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels « écologiques », facilement disponibles et renouvelables. Toutefois, c'est l'inhibition de l'acier et ses alliages qui ont retenu plus d'attention par les chercheurs à cause de leur large utilisation.

Dans travail expérimental basé sur les principes de la chimie verte, l'extrait aqueux des feuilles de figuier a été testé comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M).

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait à partir des feuilles de figuier tant qu'inhibiteur vert de corrosion de l'acier en milieu acide. Ce dernier est préparé par une méthode économique, simple qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations. La poudre des feuilles de figuier a été caractérisée par infrarouge à transformée de Fourier. L'efficacité inhibitrice d'extrait de feuilles de figuier (EFF) a été évalué par la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux différentes connaissances relatives au phénomène de la corrosion ainsi une description des différents types de la lutte contre la corrosion.

Le deuxième chapitre est relatif à l'application des inhibiteurs de corrosion tout en donnant plus de détails et d'importance aux inhibiteurs verts et leurs propriétés.

Le troisième chapitre décrit les différentes méthodes et les protocoles expérimentaux adoptés pour réaliser ce travail.

La présentation des résultats de l'activité inhibitrice de l'extrait de feuilles de figuier et leurs interprétations sont détaillées dans quatrième chapitre.

Une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus et proposera des perspectives générales.

Chapitre I :

*Généralités sur la corrosion et
ses inhibiteurs*

I.1 Corrosion :

I.1.1 Définition :

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Cette définition inclut les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple, considérée comme une réaction de corrosion [1].

I.1.2 Causes de la corrosion :

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

Les différents paramètres qui provoquent la corrosion d'un matériau sont :

- ✓ Composition chimique et microstructure du métal.
- ✓ Composition chimique de l'environnement.
- ✓ Paramètres physiques (température, concentration, irradiation, etc.).
- ✓ Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [2-3].

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

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

I.1.3 Types de corrosion :

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion [4].

✓ Corrosion chimique (Sèche) :

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

✓ **Corrosion Electrochimique (Humide) :**

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

✓ **Corrosion Biochimique (Bactérienne) :**

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [4].

I.1.4. Facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1) [5].

Tableau I.1: Principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du Milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

I.2 Méthodes de protection contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion est considérée par plusieurs méthodes de protection. On distingue cinq méthodes pour contrôler la corrosion :

- ✓ Sélection du matériau
- ✓ Revêtements
- ✓ Changer l'environnement (par ajout d'inhibiteur)

- ✓ Changer le potentiel (la protection électrochimique)
- ✓ Conception.

I.2.1. Sélection du matériau

I.2.1.1. Importance du film d'oxyde

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable (Cr, Fe, Ni, Mo) est due à son habilité à former un film d'oxyde protecteur à sa surface. Ce film mince est invisible, mais généralement protège l'acier des environnements oxydants (l'air et l'acide nitrique). Cependant ce film perd son effet protecteur dans des environnements tels l'acide chlorhydrique et les chlorures. Pour l'acier inox, l'absence d'oxygène détruit le film d'oxyde protecteur ce qui le rend susceptible à la corrosion [6].

I.2.1.2. Classement des métaux selon le pH

Les diagrammes potentiel-pH (E-pH) de plusieurs métaux dans l'eau à 25°C aident à prévoir le comportement d'un métal selon le pH de l'eau. Selon ces diagrammes on prévoit une zone de corrosion par dissolution, de corrosion par gazéification, de passivation par des couches d'oxyde ou hydroxyde, de passivation par couche d'hydroxyde et d'immunité [6].

I.2.2. Protection par revêtement

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques [7].

I.2.2.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques [7] :

- ✓ Revêtements nobles ou cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger.
Exemple : revêtement de nickel ou de cuivre sur acier.
- ✓ Revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger.
Exemple : la galvanisation (revêtement de zinc sur acier).

I.2.2.2. Revêtements non métalliques

- ✓ **Revêtements organiques** : Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles [7] :

- Les revêtements en bitume des structures enterrées,
- Les revêtements polymériques (caoutchoucs),
 - Les revêtements par peintures et vernis.
- ✓ **Revêtements inorganique**
 - Les couches de conversion,
 - Les couches étrangères au substrat, exemple revêtement à base de ciment en génie civil.

I.2.3 Protection électrochimique :

a. Protection cathodique

Dans ce cas, on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène. La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de ce métal à un niveau suffisant dit de passivation [8]. Cette dernière est obtenue de deux façons :

- A l'aide d'une anode soluble à un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), directement reliée à la structure à protéger et mise dans le même électrolyte.
- A l'aide d'une installation électrique comportant une alimentation de courant continu dont le pôle négatif est relié à l'élément à protéger et le pôle positif de cette alimentation est reliée à une anode mise dans le même électrolyte.

b. Protection anodique

Elle consiste à placer un matériau métallique à un potentiel légèrement plus élevé que le potentiel d'abandon. Elle concerne les matériaux naturellement passivés (aciers inoxydables) [8].

I.2.4. Protection par inhibiteurs

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé « inhibiteur de corrosion », soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage).

L'inhibiteur ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), ralentit ou élimine le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu [6].

I.3 Inhibiteurs de corrosion :

I.3.1 Définition :

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en petite concentration à un environnement, provoque une diminution significative de la vitesse de corrosion d'un métal situé dans cet environnement [9].

I.3.2 Propriétés des inhibiteurs :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

I.3.3 Classes d'inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- ✓ par domaine d'application,
- ✓ par réaction partielle,
- ✓ par mécanisme réactionnel [9].

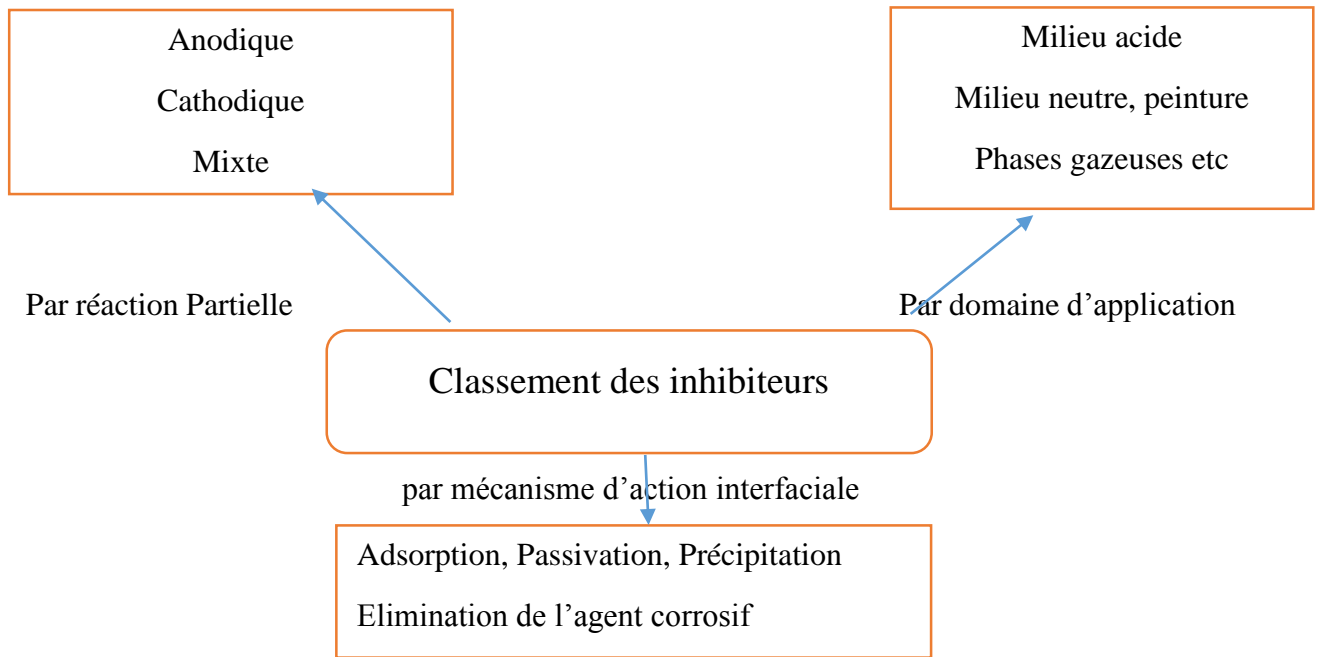


Figure I.1. Classement des inhibiteurs de corrosion [10]

Selon leur nature, on distingue deux types :

- ✓ Les inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont maintenant les plus utilisés.
- ✓ Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations. Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... [11].

Selon la réaction électrochimique à inhiber :

On peut distinguer :

- ✓ Les inhibiteurs anodiques,
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques,
- ✓ Les inhibiteurs mixtes,

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (Figure I.2) qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [12].

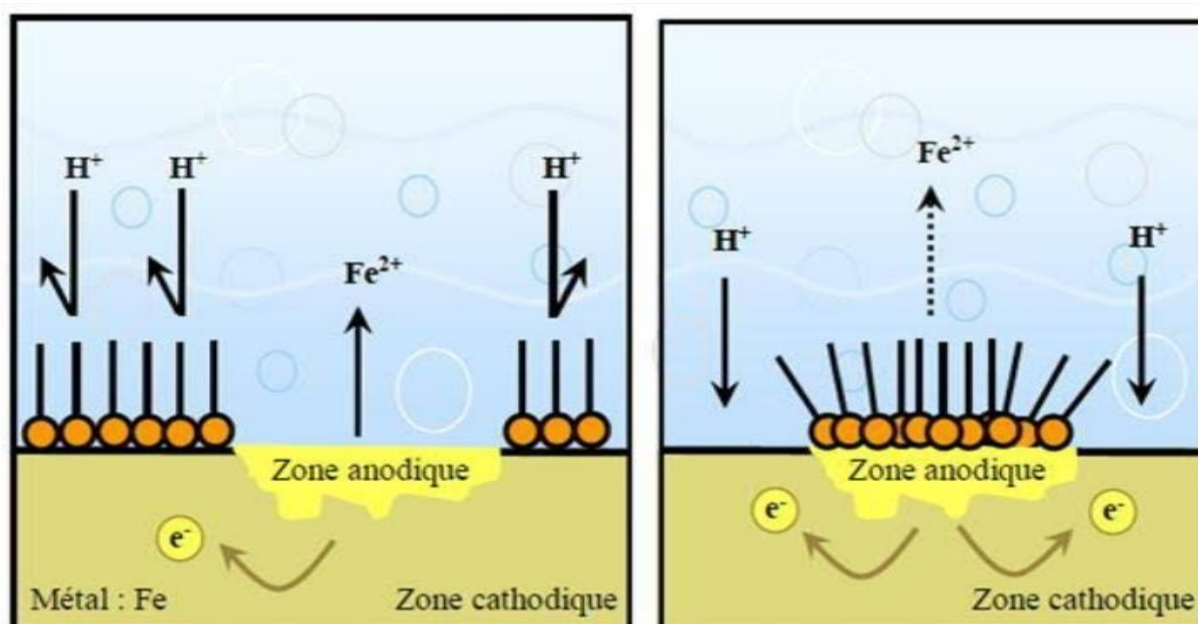


Figure I.2 : Formation des couches barrières cathodiques et anodiques interfèrent avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide

A partir du mécanisme d'action :

- ✓ Les inhibiteurs d'adsorption : Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbent à la surface pour donner un film protecteur. Ces substances sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines,
- ✓ Les inhibiteurs passavants [13]

I.3.4 Utilisation des inhibiteurs :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [14] ;

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs.

I.4 Inhibiteurs verts de corrosion :

Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales. Les inhibiteurs à base de sels de terres rares et des molécules organiques (carboxyliques, hétérocycliques ...) pourraient être potentiellement efficaces en remplacement des chromates [15].

Ces inhibiteurs se distinguent d'une part par des efficacités inhibitrices des alliages métalliques en milieu HCl très élevées pouvant atteindre les 99%, et d'autre part par leur effet écologique, respect des normes de santé et d'environnement [16].

Très récemment, de nombreux articles ont porté sur l'utilisation potentielle des huiles et des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion. Diverses substances naturelles ont été testées comme les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide [17].

I.4.1 propriétés des inhibiteurs verts :

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée [18].

Les inhibiteurs écologiquement toxiques sont quelquefois connus sous le nom d'inhibiteurs gris et les inhibiteurs amis de l'environnement sont appelés inhibiteurs verts. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, ceux-ci peuvent être [19] :

- ✓ Des composés organiques.
- ✓ Des acides aminés.
- ✓ Des extraits de plantes.
- ✓ Les métaux des terres rares.

I.4.2 Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion :

Plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide. Toutefois, c'est l'acier et ses alliages qui ont retenu plus d'attention par les chercheurs à cause de leur large utilisation.

Le nombre d'articles publiés dans la base de données de Scopus jusqu'au **15 mai 2023** sur le thème « Plant leaf extracts as green corrosion inhibitors» [20] est représenté sur la figure I.3. L'augmentation du nombre de publications montre une tendance exponentielle d'où l'intérêt de ce thème.

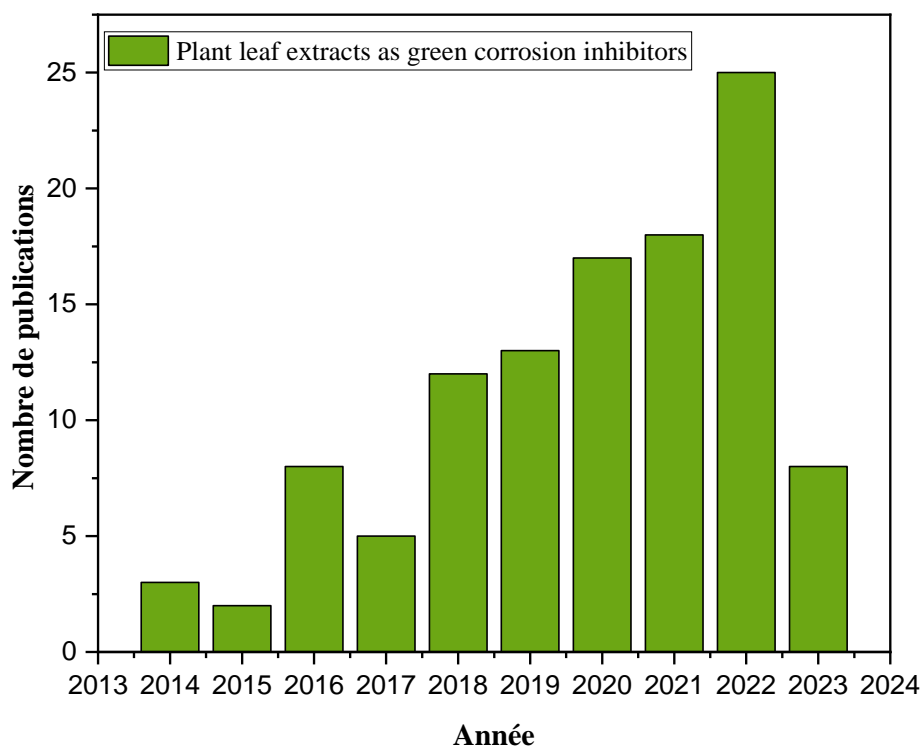


Figure I.3 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023)

Si on fait une recherche plus affinée en ajoutant aux mots clés précédents le mot clé « acier » le nombre d'articles recensé est de 100/117 soit 85%. La répartition en nombre d'articles par année est donnée par la figure I.4.

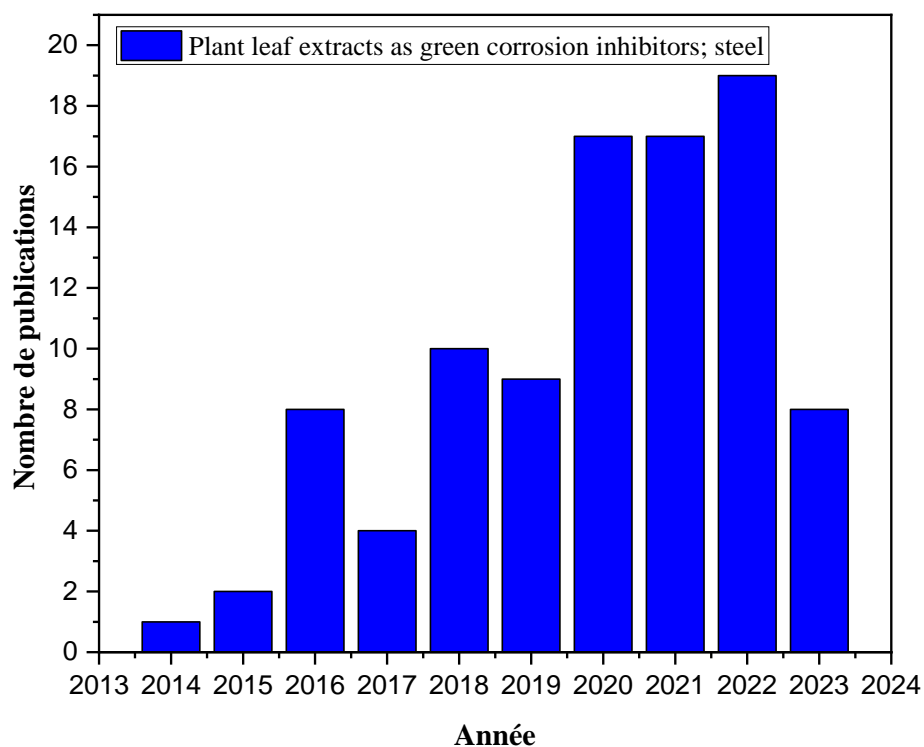


Figure I.4 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2013 à 2023)

Parmi le nombre de publications recensé 42% sont appliqués dans un milieu acide comme le montre la figure 1.5.

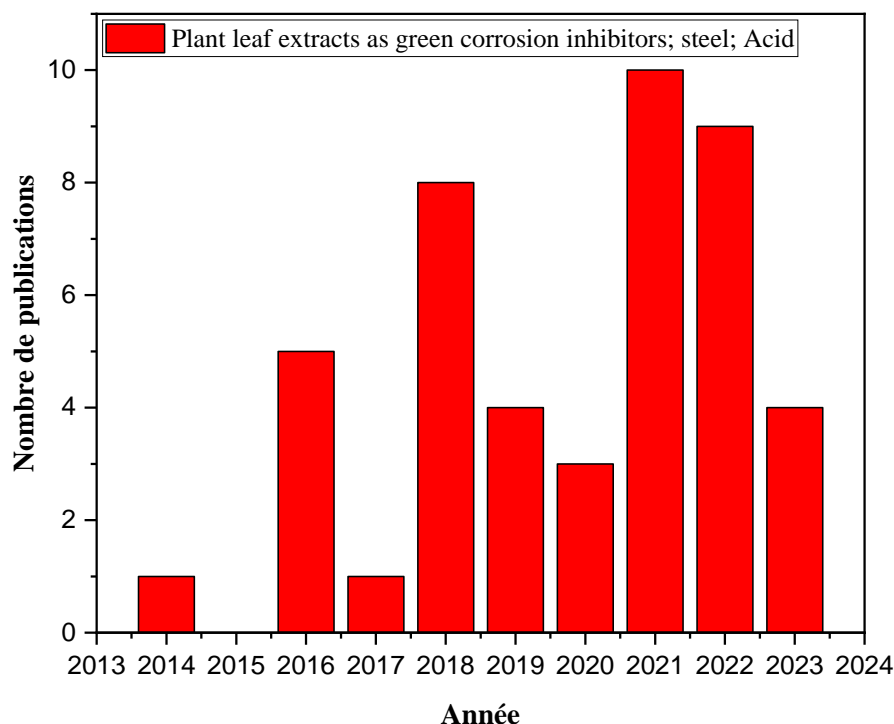


Figure I.5 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes en milieu acide (base de données Scopus de 2013 à 2023)

Dans ces travaux de recherche, les techniques utilisées pour étudier l'aspect pratique des inhibiteurs vert de corrosion sont la perte de poids, spectroscopie d'impédance électrochimique, la polarisation potentiodynamique, potentiel de circuit ouvert. De plus, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et UV-visible et la microscopie électronique à balayage sont utilisées pour caractériser la surface métallique.

Une étude plus approfondie sur l'inhibiteur vert choisi à base d'extrait de feuilles de figuier, nous avons recensé deux articles. En 2021, EL-Zekred et al [21] ont étudié l'extrait méthanolique des feuilles de figuier comme inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone L-80 dans une solution corrosive de H_2SO_4 à 0,5 M. ils ont trouvé que cet inhibiteur et type mixte, agit par chimisorption, suit le modèle de Temkin et son efficacité peut atteindre 92%.

Une étude menée par Taleb H. Ibrahim et al. [22] en 2017, ils ont testé l'extrait aqueux des feuilles de figuier préparé par reflux comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier doux dans

un milieu corrosif constitué de 3,5% NaCl saturé par CO₂. Ils ont trouvé que cet inhibiteur est de type mixte, suit le modèle de Langmuir avec un mécanisme de physisorption et son efficacité peut atteindre 90% dans la gamme de température de 25 à 40°C.

L'étude des inhibiteurs verts de corrosion reste un domaine très intéressant qui mérite d'être bien exploité surtout la méthode d'extraction. Elle doit être économique d'une part et respecter les principes de chimie verte.

Références

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechnique, 2003.
- [2] W. Mekhaznia, Adsorption et inhibition de la corrosion d'un composé organique contenant du soufre sur un acier doux dans des solutions de HCl et de H₂SO₄, Mémoire de master, Université de Tebessa, Algérie, 2017.
- [3] K. Saouli. F. Laiadhi, Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (extrait d'oignon) sur la corrosion de l'acier C45 en milieu acide, Mémoire de master, Université de Biskra, Algérie, 2021.
- [4] N. Belhadj, Etude par voltamétrie cyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organiques bases de Schiff vis à vis de la corrosion d'un acier destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton, Mémoire de magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, 2018.
- [5] B. Mezhoud, Inhibiteurs de corrosion d'acier et d'alliage d'aluminium, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie, 2019.
- [6] R. Moussaoui, Protection cathodique de l'acier au carbone par un courant impose et anode sacrificielle (Al-5%Zn-0,4%Sn) dans NaCl 3%, Mémoire de master, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2013.
- [7] Z. Laggoun, Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de dérivés azolés, Mémoire de Master, Université de Biskra, Algérie, 2021.
- [8] A. Abd Almajeed Madi Abdallah, Synthèse, Caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff en vue d'application dans la protection contre la corrosion et en biologie, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1, Algérie
- [9] A. Addala, Synthèse et application de nouvelles bases de Schiff dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction, Thèse de magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2007.
- [10] H. Ghezal, Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier A 52 en milieu acide par l'huile essentielle de l'Artémisia herba, Mémoire de master, Université de Msila, Algérie, 2019.

[11] A. Ait Aghzzaf, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux, Thèse de Doctorat Université de Lorraine, France, 2014.

[12] I. Ichchou, Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thio-urée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie, 2011.

[13] M. Mansouri, Etude de corrosion en utilisant les inhibiteurs, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2020.

[14] B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Thèse de magister, Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2011.

[15] F. Chiter, Etude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : adsorption de la 8-hydroxyquinoléine sur surfaces d'aluminium, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2015.

[16] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) (2013) 855-866

[17] N. M'hiri, Etude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydant des extraits des écorces de l'orange Maltaise demi sanguine et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone, Thèse de doctorant, Université de Lorraine, France, 2015.

[18] F. constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitesti, Roumaine, 2011.

[19] I.E. Zerzour, Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M, Mémoire de master, Université d'Oum el Bouaghi, Algérie, 2020.

[20] <https://www-scopus-com>

[21] M.A. EL-Zekred, A.M. Nofal, K. Shalabi, A.S. Fouda, J. Indian Chem. Soc.98 (2021) 100–128

[22] T.H. Ibrahim, E.E. Gomes, Ime B. Obot, M. Khamis, M.A. Sabri, J. Adhes. Sci. Technol. 31 (2017) 2697–2718.

Chapitre II :
Méthodes d'évaluation de
l'efficacité inhibitrice

II.1 Introduction :

La maîtrise de l'inhibition de corrosion nécessite la connaissance des lois classiques de la thermodynamique, la chimie de surface et l'application des méthodes d'évaluation les plus sophistiquées. Ce chapitre expose l'ensemble des techniques employées dans cette étude [1].

II.2 Méthodes d'étude de la corrosion :

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales techniques sont la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. Elles sont souvent associées à des analyses de surface [2].

II.2.1 Méthode gravimétrique :

Cette méthode relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (S) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (t), et à mesurer la différence de masse (Δ_m) des échantillons avant (m_i) et après (m_f) chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta_m}{S \times t} \quad (\text{II.1})$$

V_{corr} peut-être exprimé en $\text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

$\Delta_m = m_i - m_f$: perte de masse exprimé en g.

S : surface de l'échantillon exposé en mm^2

t : temps d'immersion en h.

L'efficacité inhibitrice peut être déterminée par la relation suivante :

$$\text{EI \%} = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad (\text{II.2})$$

Avec V_{coor} et V'_{corr} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [3].

Le taux de recouvrement θ est donné par la relation (II.3) :

$$\theta = 1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (\text{II.3})$$

II.2. 2 Méthodes électrochimiques :

II.2. 2. 1 Suivi du potentiel en circuit ouvert :

La mesure du potentiel à circuit ouvert permet la mesure de la différence de tension et ceci par la mise en place d'un métal immergé dans un milieu corrosif et une électrode de référence appropriée (généralement électrode au calomel saturé ECS). Le potentiel à circuit ouvert dépend du métal lui-même, de sa composition, de la température [4]. C'est une grandeur qui résulte de l'équilibre entre la réaction anodique d'oxydation du fer et la réaction cathodique de réduction d'oxygène, cette technique est souvent utilisée afin de détecter les zones corrodées [5].

II.2. 2.2 Courbes de polarisation

Les méthodes électrochimiques permettent l'étude du phénomène de corrosion selon les courbes de polarisation.

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et les résistances de polarisations (R_p). La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.1) [6].

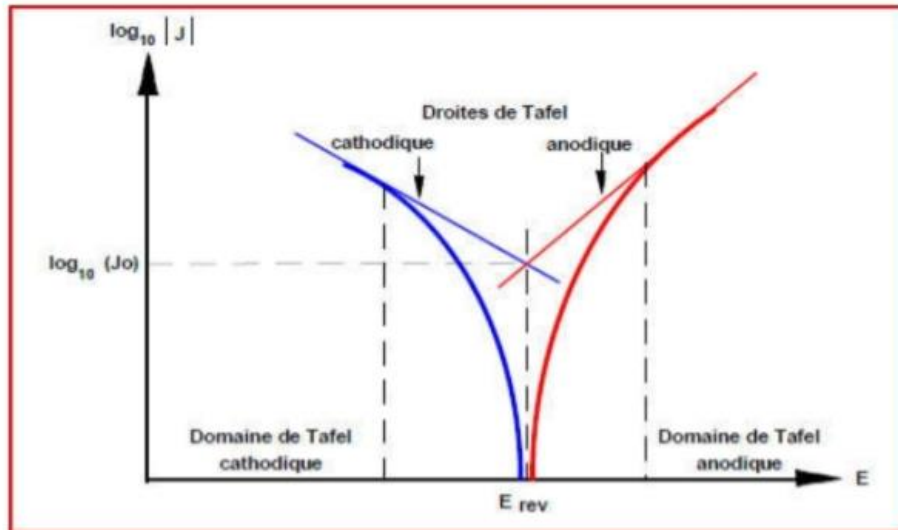


Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

II.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaires. Les techniques électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant-potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de la réaction globale du processus. L'emploi des techniques non stationnaires, telle que la spectroscopie d'impédance électrochimique, permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elle possède des constantes de temps suffisamment distinctes. [7].

II.2.2.3.1. Principe :

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution. Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi-stationnaire pendant la durée de la mesure. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps. L'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation E , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement, $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stationnaire I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré figure II.2.

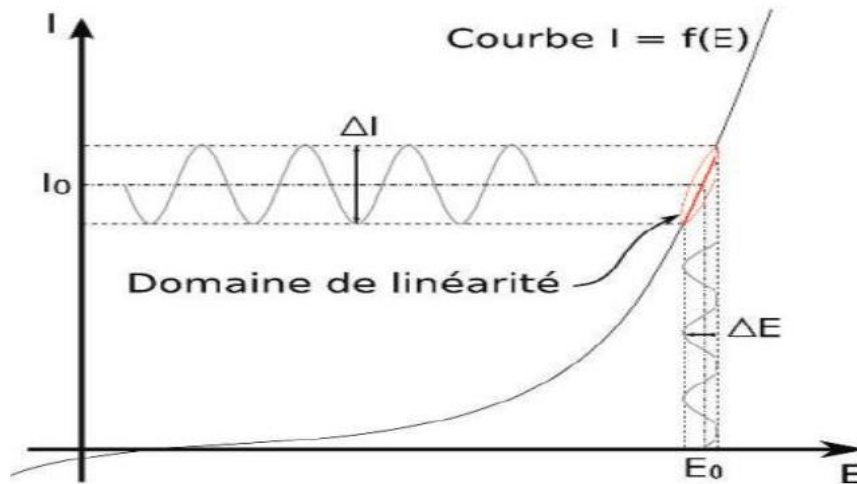


Figure II.2 : Schéma de principe d'impédance électrochimique.

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel [7].

L'impédance peut être représentée par deux représentations [8] (Figure II.3), en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire dite représentation de Nyquist, ou en coordonnées polaires par son module $|Z|$ dite représentation de Bode ; toutes les deux permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

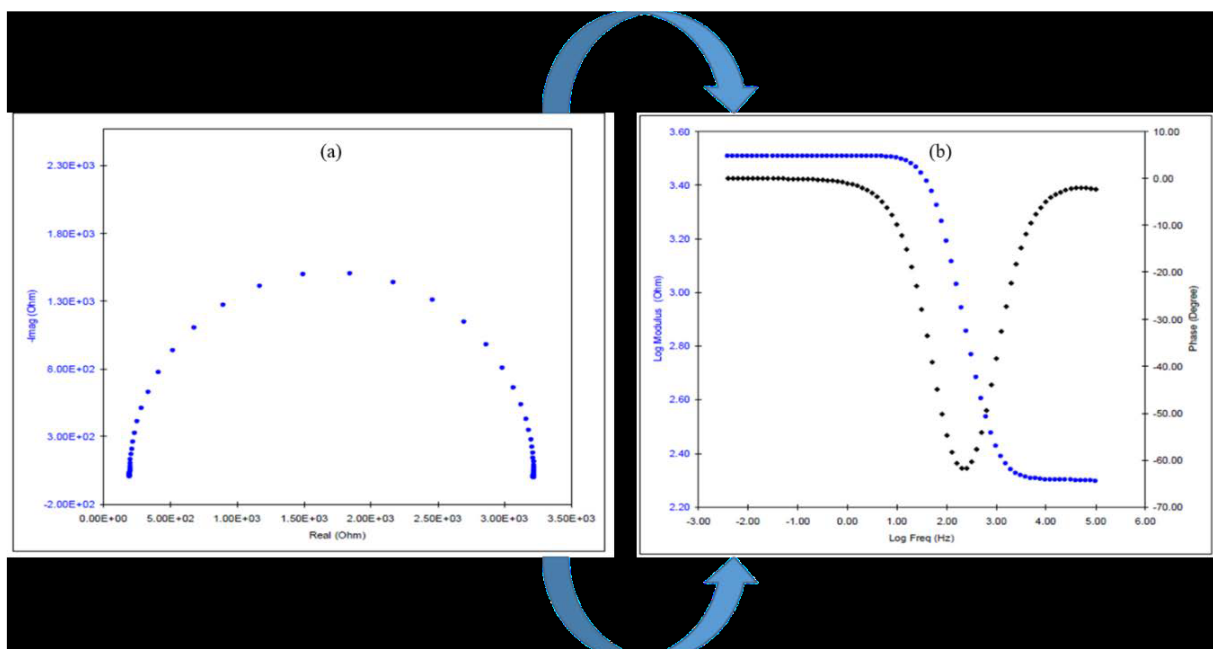
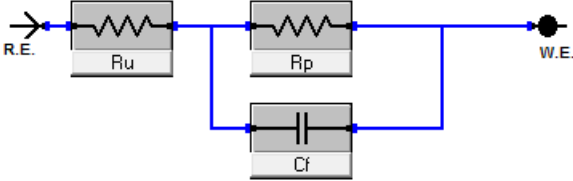
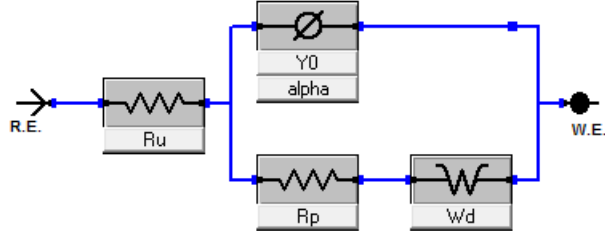
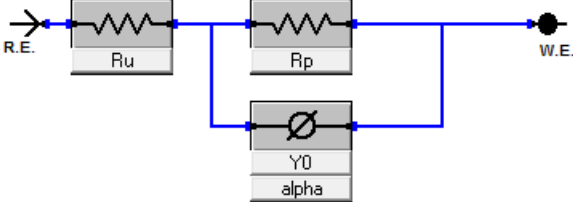
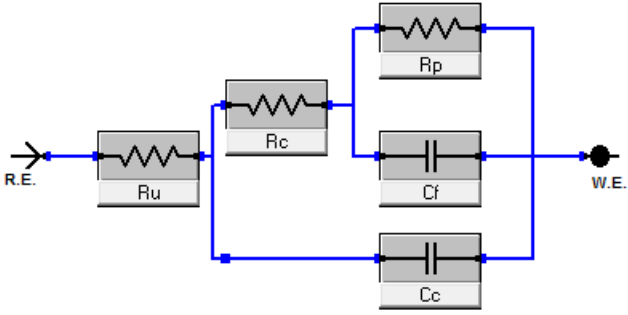
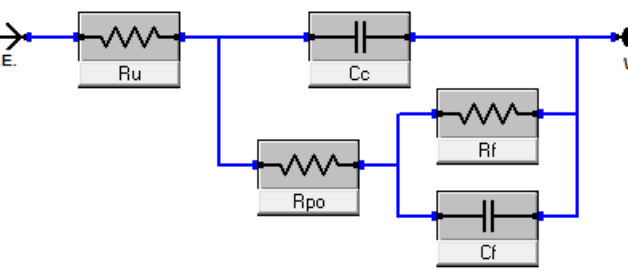
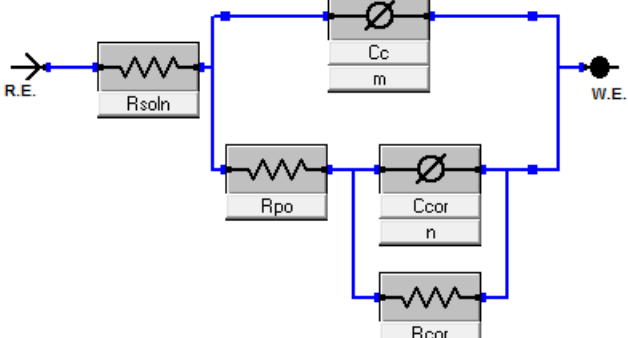


Figure II.3. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

La modélisation des impédances électrochimiques consiste à analyser des données d'un modèle déjà supposé pour fournir le modèle de circuit simple ou polyvalent équivalent approprié. Pour cela, il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Tableau II.1. Modèles standards des circuits équivalents [9]

Modèle	Schéma équivalent	Description
Randles		<ul style="list-style-type: none"> - Cellule Simple de Randles - Le modèle le plus courant utilisé pour le métal nu en solution
Modèle de diffusion		<ul style="list-style-type: none"> - Une constante de temps de Warburg ; - Un élément de Warburg modélisé le processus de diffusion.
CPE		<ul style="list-style-type: none"> - Élément de phase constant ; - Similaire à la cellule de Randles, mais avec un élément de phase constant remplaçant la capacité de double couche. Utilisé lorsque le centre du demi-cercle se trouve en-dessous de l'axe réel sur un tracé de Nyquist.

<p>Fer à béton revêtu</p>		<p>- Revêtement pour renforcer le fer à béton.</p>
<p>Métal peint</p>		<p>- Métal peint ; - Les défauts sont inclus dans le modèle par exemple les pores.</p>
<p>Métal peint (Modifié)</p>		<p>- Métal peint ; - Semblable au modèle de métal peint mais avec des constantes éléments de phase remplaçant la capacité de revêtement et la capacité de double couche.</p>

II.3 Techniques d'analyses morphologiques couplées à l'analyse élémentaire

II.3.1 Spectroscopie infrarouge IR :

Cette spectroscopie est technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels des produits. Le domaine de fréquence le plus couramment utilisé s'étend de 4000 à 450 cm^{-1} et correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibrations peuvent être des vibrations d'élongation ou de déformation (Figure II.4) et seules celles entraînant une variation du moment dipolaire de la molécule sont actives pour cette spectroscopie [10].

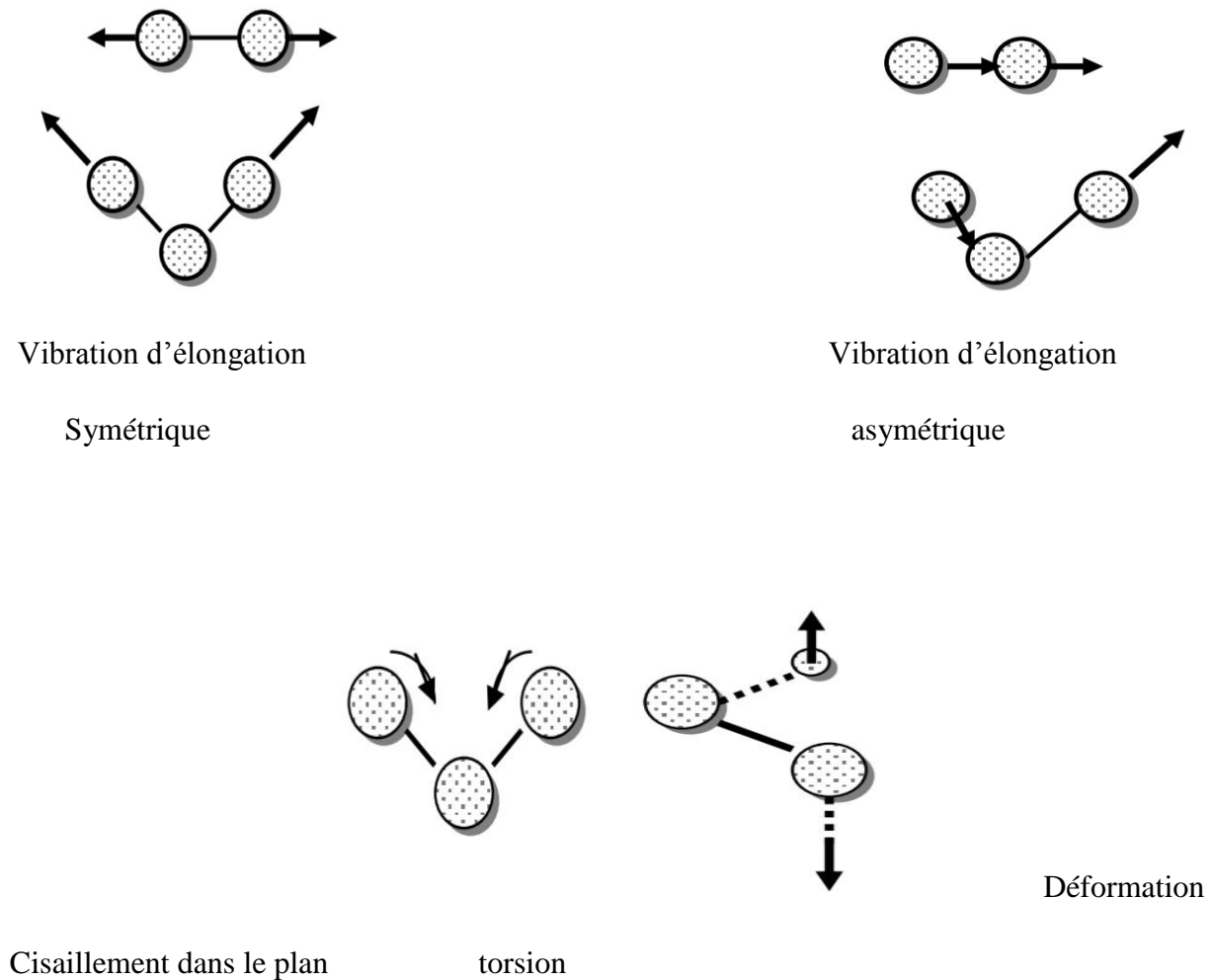


Figure II.4 : Types de vibration

II.4 Isothermes d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation existante entre le développement de l'adsorption et la pression du gaz à adsorber à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [11].

II.4.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption à la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1-\theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Le rapport $(\frac{\theta}{(1-\theta)})$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir :

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

Où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption, θ est taux de recouvrement de la surface θ avec ($0 < \theta < 1$).

II.4.2 Isotherme d'adsorption de Temkin :

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [12]

Le taux de recouvrement est donné par :

$$\theta = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \ln K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (II.6)$$

Avec :

- α est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.
- C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans la solution.
- K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption est reliée à l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 par la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp (\Delta G_{ads}^0 / RT) \quad (II.7)$$

- R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue.

-La valeur de 55.5 correspond à la concentration de l'eau en solution en mole par litre [12].

II.4.3 Isotherme d'adsorption de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (II.8) [13].

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \alpha \ln C_{inh} \quad (II.8)$$

α : constante d'interaction entre particule adsorbées.

K_{ads} : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

θ : taux de recouvrement

II.4.4 Isotherme d'adsorption de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante [14] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-a \cdot \theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (\text{II.9})$$

Où : K_{ads} : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ; C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur; a : Paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

Le paramètre d'interaction a prend des valeurs positives quand l'énergie libre d'adsorption diminue et négatives lorsque l'énergie augmente selon la relation ci-dessous :

$$\Delta G = \Delta G^\circ \pm aR \cdot T \quad (\text{II.10})$$

Références :

- [1] H. Birouk, O. Benmeddour, Etude de l'effet inhibiteur du marrube blanc sur la corrosion de l'acier X42 dans le milieu H_2SO_4 0.5M, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2022.
- [2] B. Grosgeat, P. Colon, La corrosion, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010.
- [3] N. Saigaa, Etude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique, Mémoire de Master, Université de Tébessa, Algérie, 2016.
- [4] H.A. Videla, Manual of biocorrosion. Lewis Publishers, Boca Raton, 1996.
- [5] C.H. Klouche, H.Y. Gaouar, Effets des inhibiteurs type carboxylate sur les caractéristiques électrochimiques des aciers noyés dans les milieux simulant les matériaux cimentaires, Mémoire de Master, Université, Université de Tlemcen, Algérie, 2020.
- [6] D.C. Zocher, Mater. Perform, 15, 33, 1976.
- [7] N. Bouamama, S. Madene, Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [8] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des matériaux, vol. 12. Presses polytechniques et universitaires Romandes, p. 552, 1997.
- [9] I. Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications, Université de Lorraine, France, 2018.
- [10] Robert M Silverstein, Francis X Webster, David J Kiemle, Identification spectrométrique de composés organiques, 2ième édition, De Boeck.
- [11] N. Djakmo & K. Bettayeb, Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-mercaptopbenzothiazole sur le charbon actif à base de marc de raisin par la méthode linéaire et non-linéaire, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, 2021.
- [12] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2012.

[13] N. Djakmo, K. Bettayeb, Optimisation des isothermes d'adsorption du 2-mercaptobenzothiazole sur le charbon actif à base de marc de raisin par la méthode linéaire et non-linéaire, Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, 2021.

[14] C. ZENASNI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base du poly (4-vinylpyridine), Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.

Chapitre III :
Matériaux et Techniques
Expérimentales

III.1. Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques exploitées sont la méthode de perte de masse et les techniques électrochimiques à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance.

Il s'agit d'un inhibiteur vert à base de feuilles de figuier préparé par une méthode économique et simple qui respecte les principes de la chimie verte et économique.

Cette démarche englobe l'étude des différents paramètres qui ont une influence sur l'efficacité inhibitrice notamment la concentration, le temps et la température. De plus différents isothermes ont été testés pour mieux décrire le mécanisme d'adsorption de cet inhibiteur sur l'acier.

III.2. Matériau d'étude :

Le matériau utilisé est un acier ordinaire A9M. Sa composition chimique est mentionnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier AM9 étudié.

Élément	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fe
Teneur %	0.1	0.29	0.04	0.004	0.005	0.07	0.034	0.007	0.011	99.13

La teneur en fer est très élevée, elle est de l'ordre de 99,13 %. La composition en éléments normaux d'élaboration Mn, Si, Cr, P, Ni, et S sont relativement faibles (<5%). C'est donc un acier non allié.

III.2.1 Préparation du matériau :

Les étapes de préparation de l'acier sont :

1/ Découper les échantillons à l'aide d'une tronçonneuse sous formes de plaques rectangulaires de $1 \times 2 \text{ cm}^2$.

2/ Les surfaces des coupons d'acier subissent avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage manuel au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine à l'aide du papier de carbure de silicium (Sic) (de grade 80 jusqu'au 2000), afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.

3/ Ensuite, les échantillons sont lavés avec de l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée, enfin séchés et stockés.

III.3 Milieu corrosif :

La solution corrosive est une solution acide chlorhydrique 1 M.

III.4 Préparation de l'inhibiteur :

Les feuilles de figuier de la région de Guelma cueillies au cours de la saison 2023.

1/ Dès la réception au laboratoire, les feuilles sont séparées du reste, et lavées avec l'eau de robinet.

2/ Le séchage a été effectué dans un endroit bien aéré et à l'abri de la lumière solaire pendant trois semaines ; ensuite elles ont été broyées finement à l'aide d'un moulin à café. La poudre obtenue a été ensuite stockée.



Figure III.1 : Poudre de feuilles de figuier.

III.4.1 Extraction de l'inhibiteur :

a/ Matériels utilisés :

- Bécher de 1 L
- Entonnoir
- Papier filtre
- Agitateur thermostat
- Appareil ultrasons

b/ Préparation de l'inhibiteurs :

- ✓ On mélange 500 mL d'eau distillée et 50 g de la poudre de feuilles de figuier dans un bécher de 1000 mL.
- ✓ Le bécher a été mis dans un bain marie de température 40 °C et sous agitation pendant trois heures.
- ✓ Le mélange récupéré après 3h a été introduit dans un sonicateur « bain à ultrason ».
- ✓ Après l'extraction, une filtration sous vide a été effectuée pour récupérer le filtrat.
- ✓ Le filtrat récupéré est conservé dans une fiole au frigo.



Figure III.2 : Etapes de préparation de l'extrait de feuilles de figuier.

c/ Caractéristiques de l'inhibiteur préparé :

L'inhibiteur vert (EFF) préparé selon le Protocole expérimental précédent possède les caractéristiques suivantes :

Densité : 1,009

pH : 7,8

III.5 Protocole de la méthode gravimétrique :

La gravimétrie est l'une des méthodes les plus anciennes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur dans une solution électrolytique. Les échantillons en acier sont des plaques rectangulaires de $1 \times 2 \text{ cm}^2$.

Ces échantillons sont immergés dans le milieu corrosif (acide chlorhydrique 1M), sans et avec l'addition de différentes concentrations d'extrait EFF à température constante.

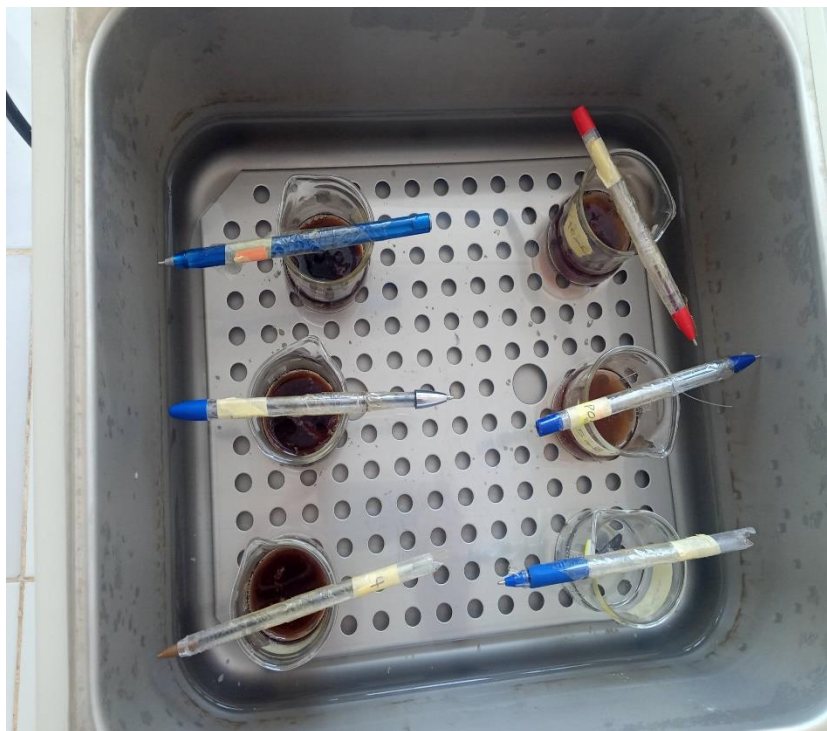


Figure III.3 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur (EFF).

III.6 Méthodes électrochimiques :

La méthode électrochimique permet de tracer les courbes de polarisation, les courbes de Tafel et d'extrapolation les paramètres cinétiques de la corrosion de l'acier A9M en absence et en présence d'inhibiteur.

III.6.1 Dispositif :

Notre étude électrochimique a été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

La chaîne électrochimique utilisée comprend :

Un potentiostat/galvanostat Versa STAT 3 (Princeton Applied Research, AMETEK, USA).

Une unité traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel « VersaStudio » permettant de calculer les paramètres électrochimiques.

Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre devient stable.

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel (-250 à 250 mV/ E_{corr}) à une vitesse de balayage de 5 mV/s.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées en utilisant une gamme de fréquences de 10 kHz à 5 mHz et une amplitude de 10 mV avec 5 points par décade. La représentation de Nyquist et Bode des données d'impédance a été analysée avec le logiciel Z-view.



Figure III.4 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

III.6.2 Cellule électrochimique :

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule en verre, à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée, qui contient l'électrolyse où sont introduites les trois électrodes :

1. L'électrode de référence (Ag/AgCl).
2. L'électrode de travail (acier).
3. Contre électrode (platine) ou l'électrode auxiliaire.

Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

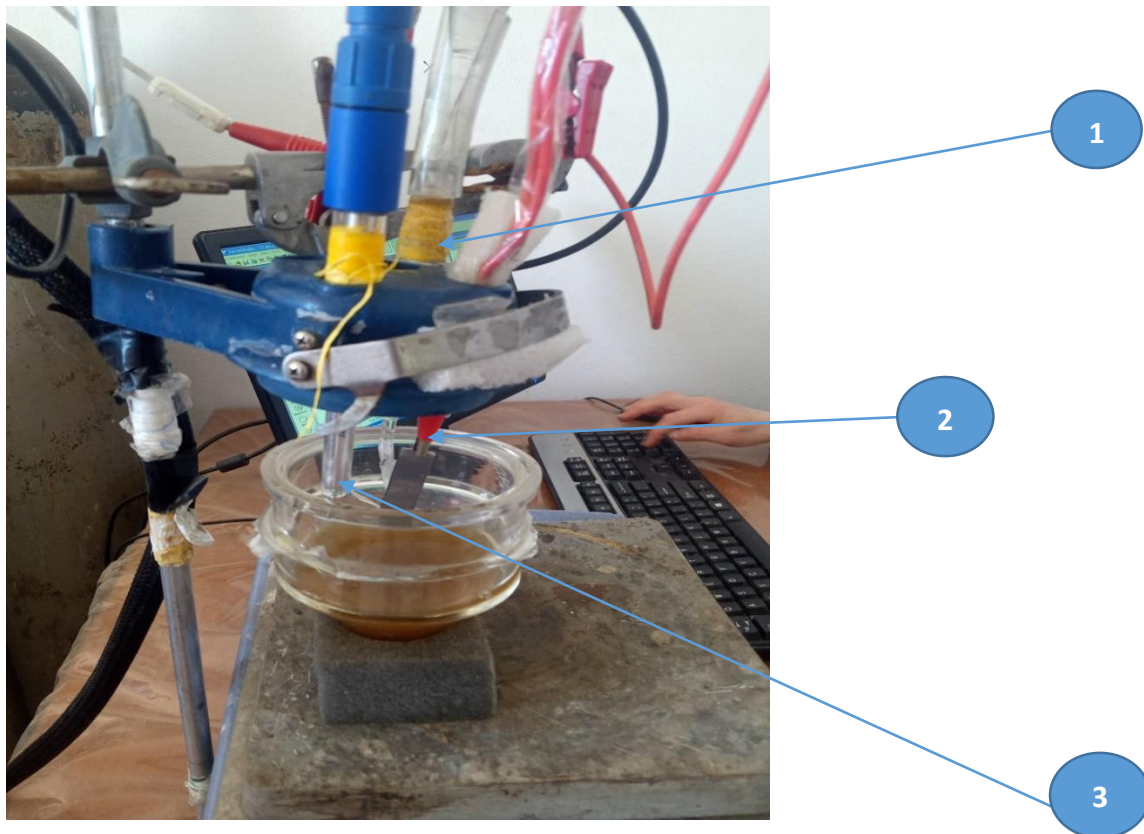


Figure III.5 : Cellule électrochimique utilisée.

III.7 Méthodes de caractérisation :

III.7.1 Analyse par infrarouge FTIR :

Cette partie a été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université de Guelma.

Le spectromètre utilisé est un Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

Chapitre IV :
Résultats et Discussion

IV.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de feuilles de figuier (EFF) sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique (HCl 1M). Dans un premier temps, la poudre des feuilles de figuier a été analysée par FTIR. L'efficacité de cet inhibiteur vert a été évaluée en utilisant la gravimétrie suivi d'une étude électrochimique par le suivi du potentiel du circuit ouvert OCP au cours du temps, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

IV. 2 Caractérisation de la poudre des feuilles de figuier par FTIR :

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse employée pour déterminer la composition en groupements fonctionnels de la poudre des feuilles de figuier. Le spectre FTIR a été enregistré en mode de transmittance dans la gamme des nombres d'onde allant de 4000 à 450 cm^{-1} . Une analyse approfondie du spectre de la figure IV.1 permet de déceler la présence des groupes hydroxyle (O-H) détectée par une d'absorption intense et large au environ de 3400 cm^{-1} . Deux bandes à 2917 et 2849 cm^{-1} sont dues à des vibrations d'élongation CH symétriques et asymétriques (ν_{CH} , alkyle). Les bandes d'adsorption entre 2350 et 2300 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation $\text{C}\equiv\text{N}$. La région 1760–1500 cm^{-1} correspond à C=O des esters, des acides et des carboxylates et C=C aux vibrations d'étirement du cycle aromatique. Les bandes entre 1200 et 1100 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation C–O et C–N ainsi qu'aux vibrations de déformation OH. Les bandes fortes entre 1150 et 1000 cm^{-1} sont principalement causées par les vibrations d'étirement C–O endocycliques et exocycliques des glucides. Enfin, les bandes d'absorption inférieures à 1000 cm^{-1} correspondent au groupe C–H aliphatique et aromatique [1].

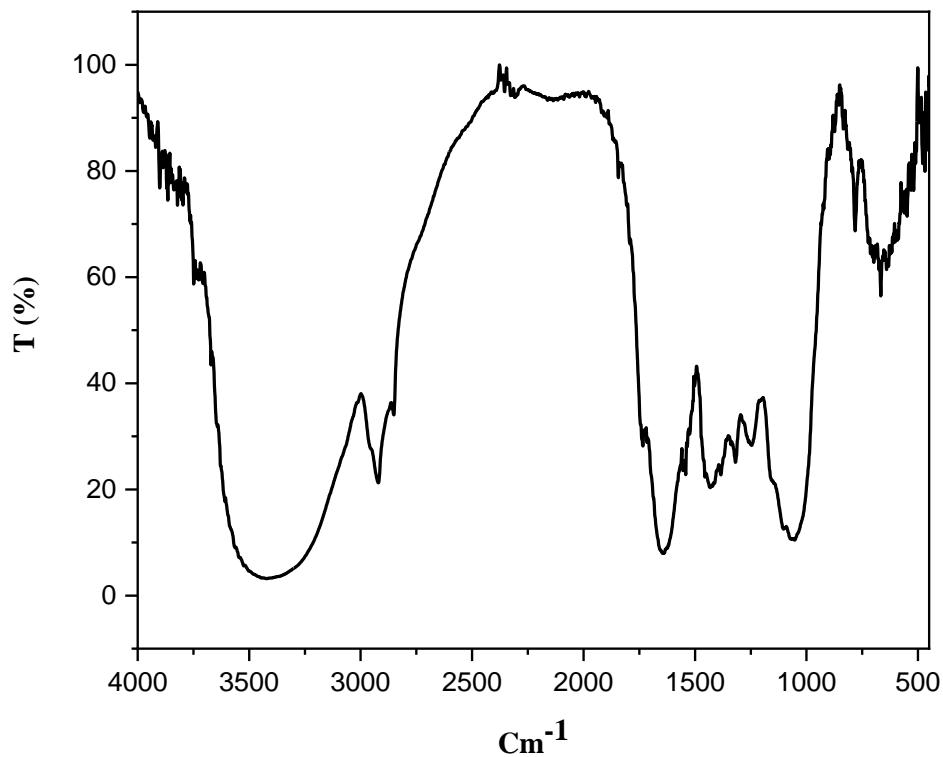


Figure IV.1 : Spectre FTIR de la poudre des feuilles de figuier

IV. 3 Paramètres physico-chimiques du milieu corrosif :

Le milieu corrosif est une solution de HCl 1M préparée à partir d'une solution de HCl du Fluka dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres physico-chimiques du milieu corrosif.

Propriété	%	Masse molaire g/mol	Densité	Point d'ébullition en °C	Pression de vapeur en hpa
HCl	37	36,46	1,19	42	965

IV.4 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif :

IV.4.1 Méthode de perte de masse :

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosive de HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteur d'extrait des feuilles de figuier à différentes concentrations.

La vitesse de corrosion des échantillons de l'acier (V_{corr}) exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ a été calculée à partir de la détermination de la méthode de perte de masse.

A. Effet du temps d'immersion :

Le temps d'immersion est un facteur très important, pour étudier son effet sur la vitesse de corrosion de l'acier cela nous avons testé différents temps d'immersion à savoir 1, 2, 3 et 4 h dans HCl (1M).

Les résultats trouvés sont donnés par la figure IV.2.

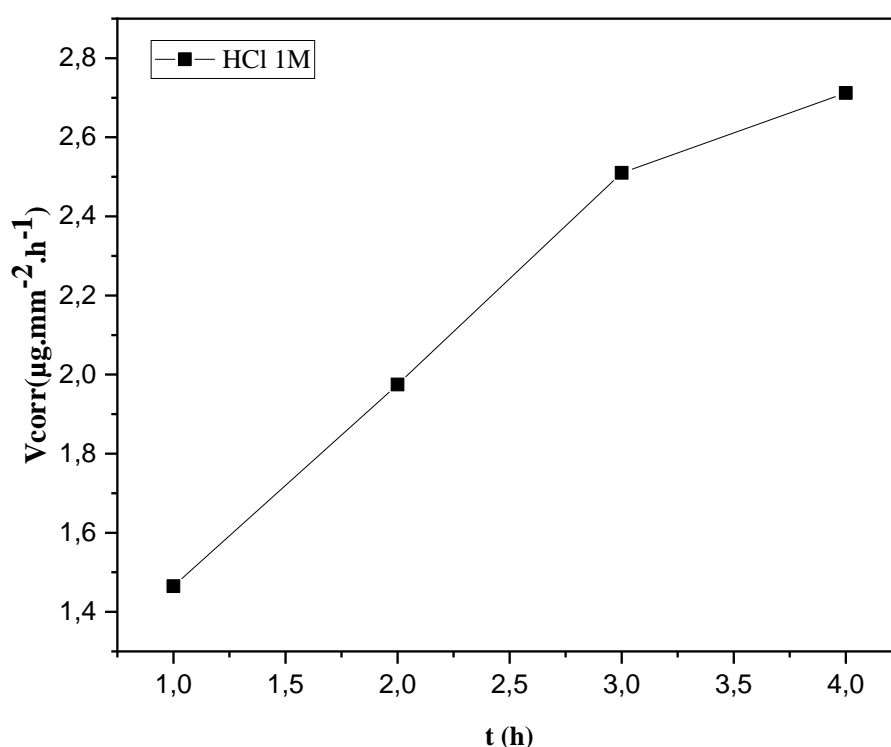


Figure IV. 2 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl (1M) au cours de temps.

La vitesse de de corrosion est directement proportionnel au temps d'immersion.

IV.5 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur EFF :

IV. 5. 1 Etude de l'effet de temps d'immersion :

Pour étudier l'effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur l'acier AM9 en milieu HCl 1M pendant 1, 2, 3 et 4 heures en présence de différentes concentrations de EFF (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5 V/V). La vitesse de

corrosion exprimées en ($\mu\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et l'efficacité inhibitrice en fonction du temps sont données par les Figure IV. 3 et Figure IV. 4 respectivement.

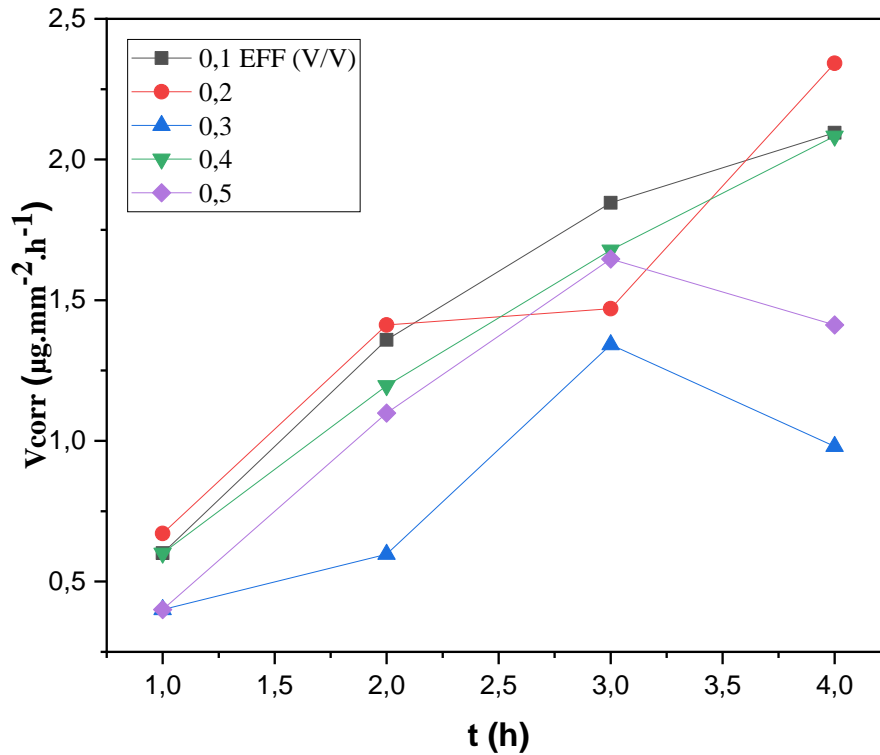


Figure IV. 3 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu corrosif au cours de temps en présence de différentes concentrations de EFF.

Il faut signaler que la valeur de vitesse de corrosion la plus faible est obtenue pour une durée d'immersion d'une heure, cette valeur sera prise comme référence dans ce qui suit.

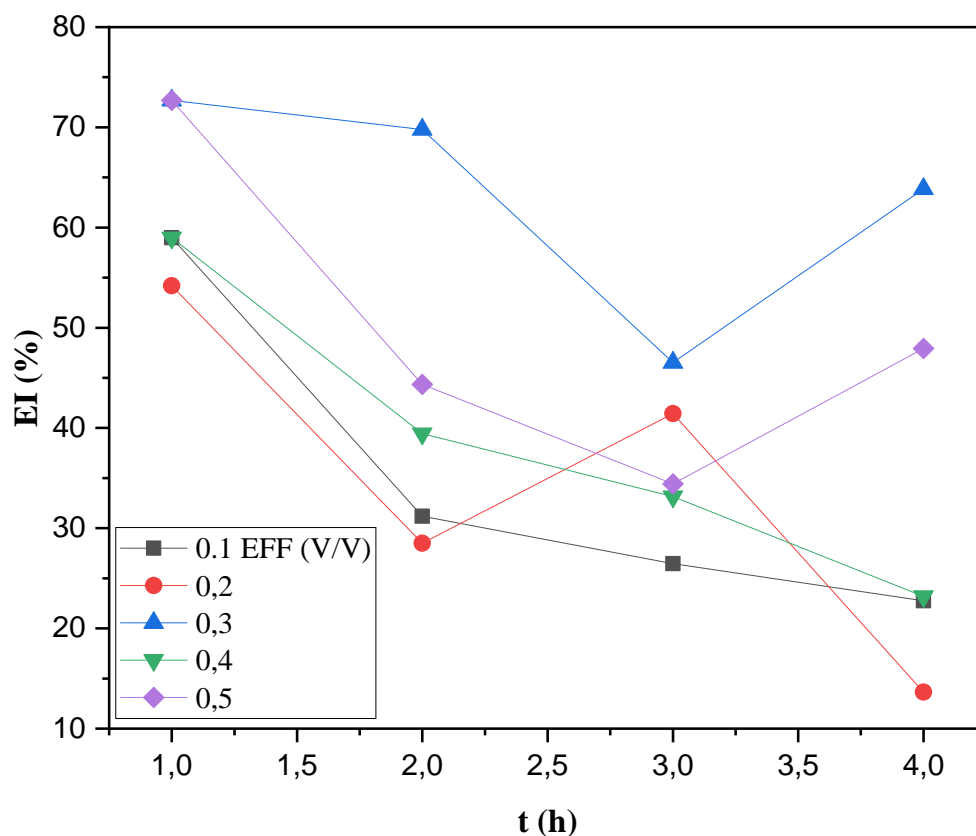


Figure IV. 4 : Evolution de l'efficacité inhibitrice l'acier dans le milieu corrosif au cours du temps en présence de différentes concentrations de EFF.

IV. 5. 2 Etude de l'effet de la température

Pour évaluer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait EFF comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier en milieu acide, nous avons réalisé des mesures de perte en masse à différentes températures et les résultats trouvés sont résumés sous forme de vitesse de corrosion, efficacité et taux de recouvrements (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé pour la corrosion de l'acier dans HCl (1M).

T (K)	C_{inh} (V/V)	$V_{corr}(g/mm^2 \cdot h^{-1}) 10^{-7}$	EI%	θ
298	-	14,65	-	-
	0,10	6,01	58,98	0,59
	0,20	6,71	54,20	0,54
	0,30	4,00	72,70	0,73
	0,40	6,01	58,98	0,59
	0,50	4,00	72,70	0,73
308	-	20,95	-	-
	0,1	9,8	53,22	0,53
	0,2	12,55	40,09	0,40
	0,3	6,71	67,97	0,68
	0,4	9,87	52,89	0,53
	0,5	9,96	52,46	0,52
318	-	36,98	-	-
	0,1	19,6	47,00	0,47
	0,2	14,12	61,82	0,62
	0,3	13,42	63,71	0,64
	0,4	11,52	68,85	0,69
	0,5	11,95	67,68	0,68
328	-	57,94	-	-
	0,1	29,4	49,26	0,49
	0,2	21,96	62,10	0,62
	0,3	18,46	68,14	0,68
	0,4	21,4	63,06	0,63
	0,5	19,93	65,60	0,66
338	-	196	-	-
	0,1	45,33	76,87	0,77
	0,2	34,52	82,39	0,82
	0,3	30,21	84,59	0,84
	0,4	29,63	84,88	0,85
	0,5	35,87	81,70	0,82

D'après le tableau IV.2, à une température constante, la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl (1M) en présence de l'extrait EFF diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de feuille de figuier. Tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration. Cette efficacité inhibitrice s'améliore de plus en plus avec la température.

Le comportement de l'acier dans le milieu corrosif en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de feuilles de figuier en fonction de la température est illustré par la Figure IV.5.

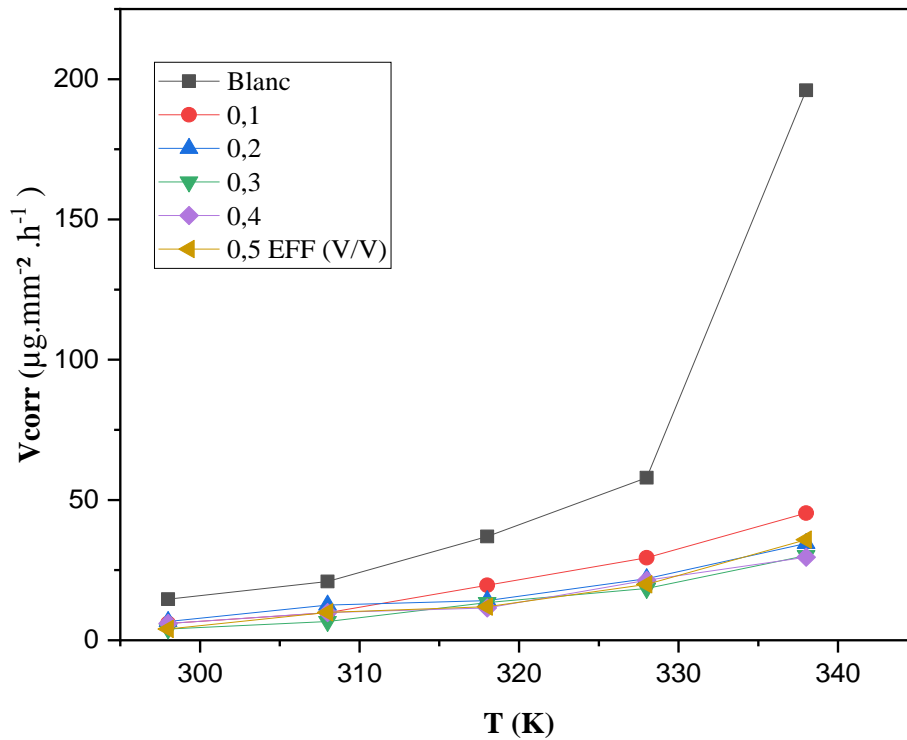


Figure IV.5 : Comportement corrosif de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence de EFF.

La figure IV.5 montre clairement que la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur EFF est nettement inférieure de celle du blanc seul (HCl 1M). Cette vitesse augmente avec l'élévation de la température.

L'efficacité inhibitrice de EFF à différentes concentrations en fonction de la température est illustrée par la figure IV.6.

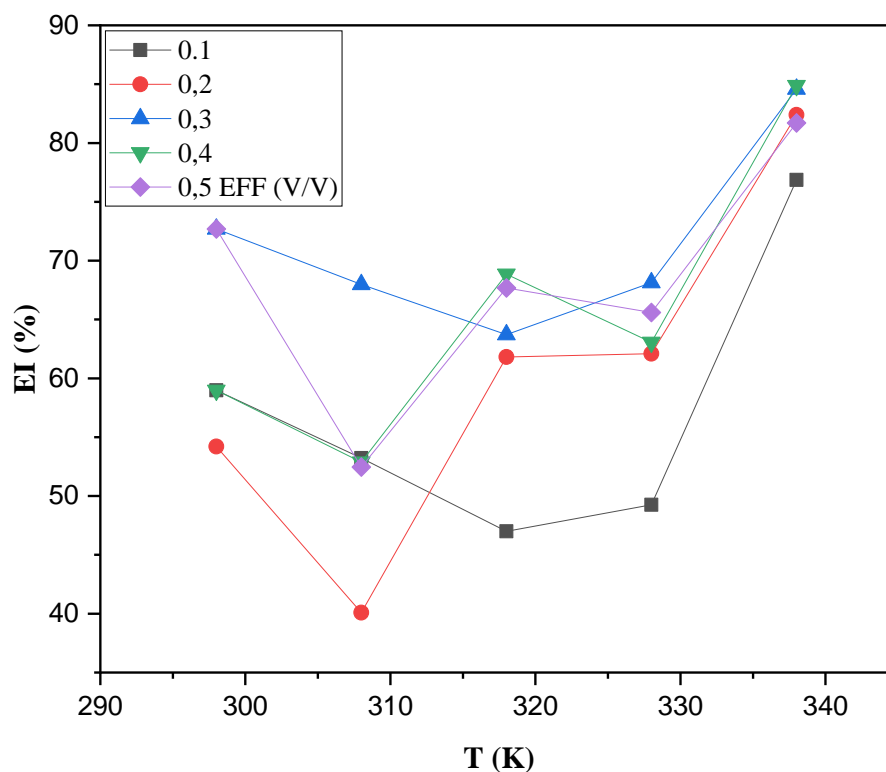


Figure IV.6 : Efficacité inhibitrice de EFF à différentes concentrations et températures.

La figure IV.6 montre clairement, l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de figuier dans HCl (1M). La concentration optimale qui offre une meilleure efficacité inhibitrice de 72,7 % est de 0,3 (V/V) à 298K. Cette efficacité peut atteindre 84, 59 % à 338K.

IV. 5. 3 Paramètres d'activation

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, les paramètres d'activation tels que (E_a), l'enthalpie (ΔH°_a) et l'entropie (ΔS°_a) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes [2]:

$$V = K \times \exp \frac{-E_a}{R \times T} \quad (IV.1)$$

$$V = \frac{RT}{N \times h} \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(\frac{-\Delta H}{R \times T} \right) \quad (IV.2)$$

V : est la vitesse de corrosion. R est la constante des gaz parfaits. T : est la Température absolue.
K : est le facteur pré-exponentiel. h : la constante de Planck. N : le nombre d'Avogadro.

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de EFF étudiées est donnée par la figure IV.7. À partir de ces droites, nous pouvons calculer les énergies d'activation.

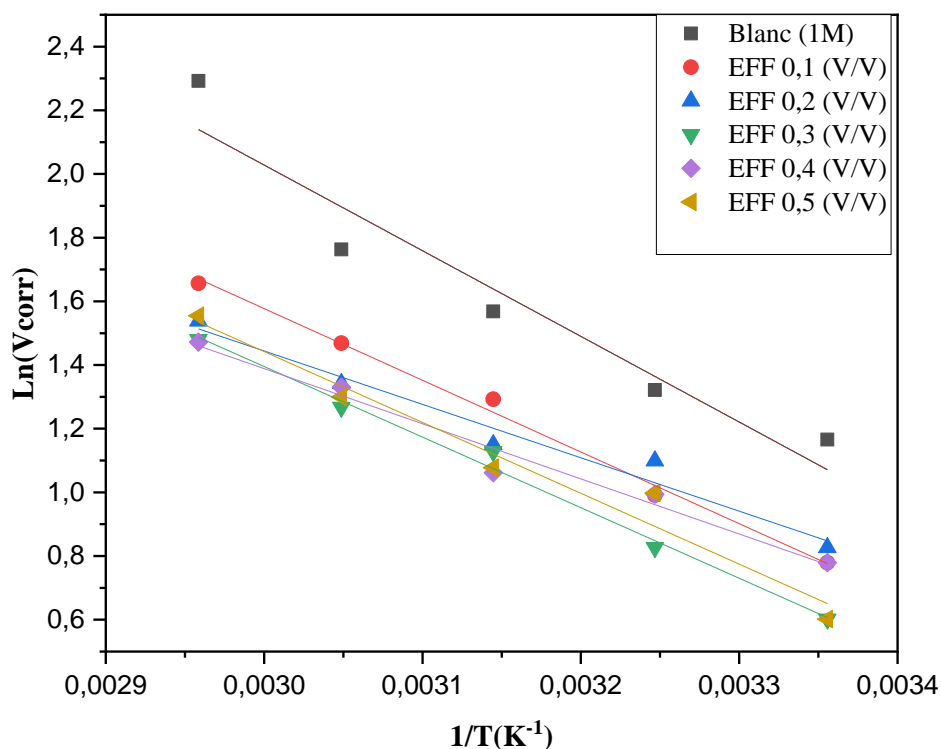


Figure IV.7 : Droites d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence EFF à différentes concentrations

La figure IV.7 montre la variation de $\ln(V_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température sont sous forme des droites avec une pente de $(-E_a/R)$ à partir desquelles les valeurs de E_a sont calculées (Tableau IV.3).

La figure IV.8 montre la variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température sont aussi sous forme des droites avec une pente de $(-\Delta H^{\circ}a/R)$ et l'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de $(\ln(R/Nh) + \Delta S^{\circ}a/R)$ à partir desquelles les valeurs de $\Delta H^{\circ}a$ et $\Delta S^{\circ}a$ sont calculées (Tableau IV.3).

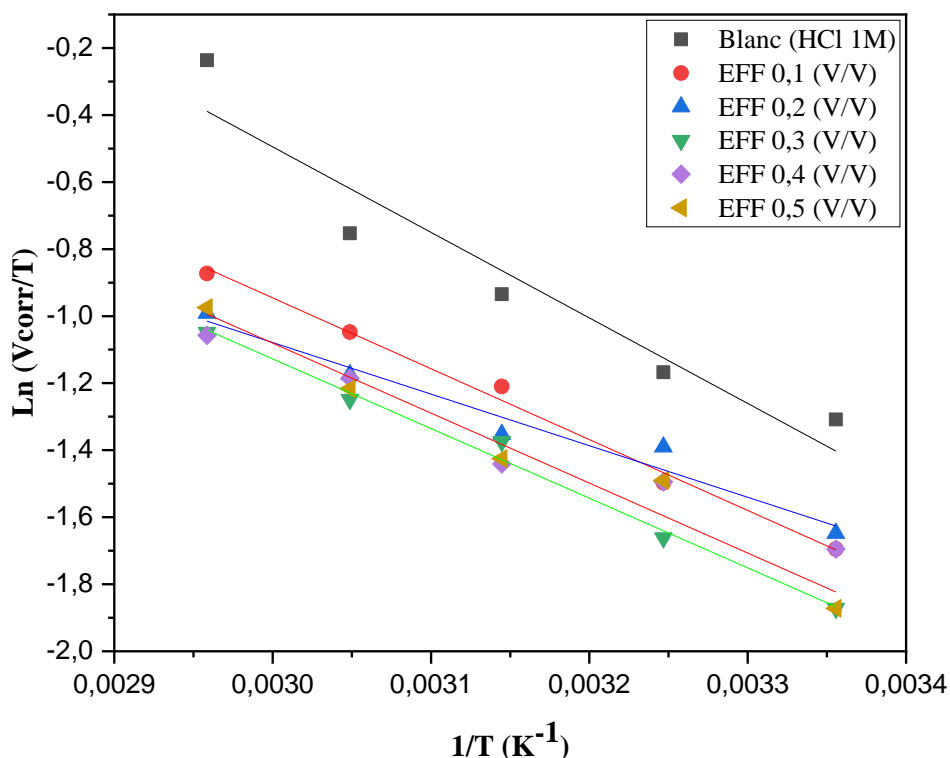


Figure IV.8 : Courbes de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour EFF dans HCl 1M.

La figure IV.8 montre la variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température sous forme des droites avec une pente de $(-\Delta H^{\circ}a/R)$ et l'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de $\ln(R/Nh) + \Delta S^{\circ}a/R$ à partir desquelles les valeurs de $\Delta H^{\circ}a$ et $\Delta S^{\circ}a$ sont calculées (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 : Energie d'activation, ΔHa et ΔSa pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence de EFF à différentes concentrations.

Concentration (V/V)	Ea (Kj/mol)	Log(A)	ΔHa (Kj/mol)	ΔSa (J/molK)
Blanc (HCl 1M)	51,510	10,098	48,873	-117,870
0,1	43,117	8,333	40,481	-151,677
0,2	32,110	6,475	29,473	-187,251
0,3	42,437	8,044	39,800	-157,205
0,4	33,148	6,582	30,511	-185,198
0,5	42,614	8,119	39,977	-155,773

L'addition de l'extrait EFF dans le milieu corrosif provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie du système. L'énergie d'activation du milieu corrosif (HCl 1M) est de l'ordre de 51,5 KJ/mol. Elle diminue jusqu'à (43 au 32) KJ/mol en présence de EFF. La diminution des valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'extrait EFF indique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature chimique (liaisons stables), les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ces interactions font intervenir un transfert de charge ou un partage d'électron entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales insaturées de la surface du métal. Cela est confirmé par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'élévation de température [3].

Dans le cas contraire où $E_a(\text{blanc}) < E_a(\text{inh})$, l'inhibiteur s'adsorbe par des interactions physiques. On assiste dans ce cas à une diminution d'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température.

Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH°_a) reflètent la nature endothermique de la réaction de dissolution de l'acier.

Les valeurs élevées et négatives de l'entropie d'activation ΔS°_a indiquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en fer-complexe activé dans la solution.

IV. 5. 4 Isothermes d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait des feuilles de figuier est le résultat de l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à la température ambiante. Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich ont été ciblés pour vérifier le mécanisme d'adsorption. Le coefficient de corrélation est utilisé comme un critère de choix de l'isotherme appropriée.

Les résultats trouvés sont donnés par le tableau (IV.4).

Tableau IV.4: Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption à 298. 308. 318. 328 et 338 K.

T (K)	LANGMUIR	TEMKIN	FRUMKIN	FREUNDLICH
	R			
298	0,965	0,555	-0,054	0,591
308	0,957	0,195	-0,415	0,180
318	0,998	0,956	0,801	0,873
328	0,996	0,853	0,581	0,728
338	0,999	0,759	0,544	0,596

Le tableau IV.4 montre que les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de Langmuir sont proches de 1. Dans ce cas, l'adsorption de EFF obéit au modèle de Langmuir. Les molécules inhibitrices forment une monocouche sur la surface de l'acier.

La figure IV. 9 regroupent les isothermes d'adsorption de Langmuir retenues à différentes températures.

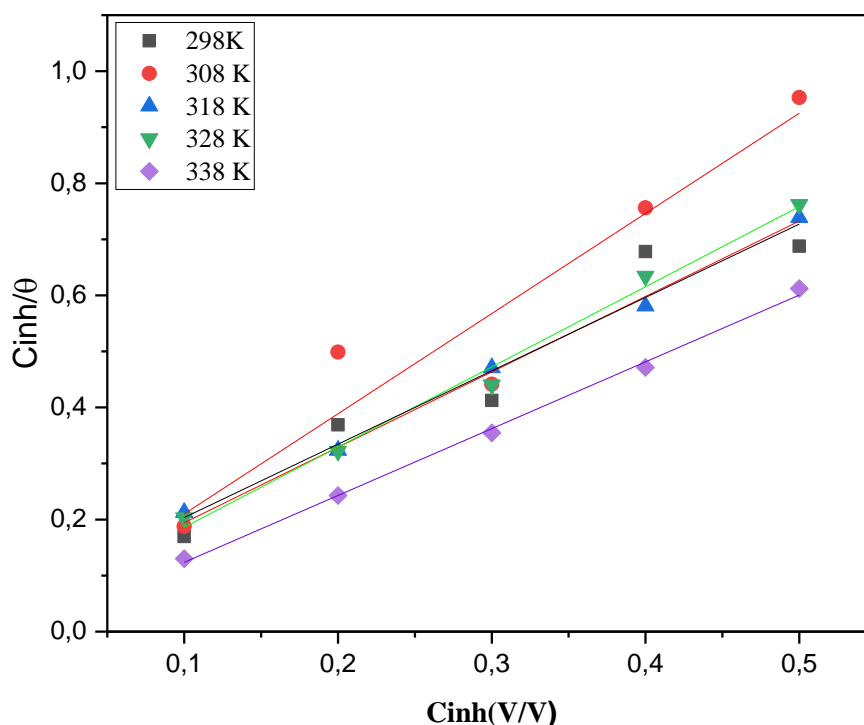


Figure IV. 9 : Isothermes d'adsorption de Langmuir retenues à différentes températures.

Selon l'isotherme de Langmuir, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

avec K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Il faut signaler que les pentes des droites de Langmuir sont légèrement supérieures à l'unité. Cela peut être attribué aux interactions entre les espèces adsorbées sur la surface métallique, ainsi que des changements dans la chaleur d'adsorption, avec une couverture de surface croissante ; ces facteurs qui n'ont pas été pris en compte par l'isotherme de Langmuir.

Les constantes d'équilibre du processus d'adsorption calculées à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir sont regroupées sous forme des histogrammes donnés par la figure IV.10.

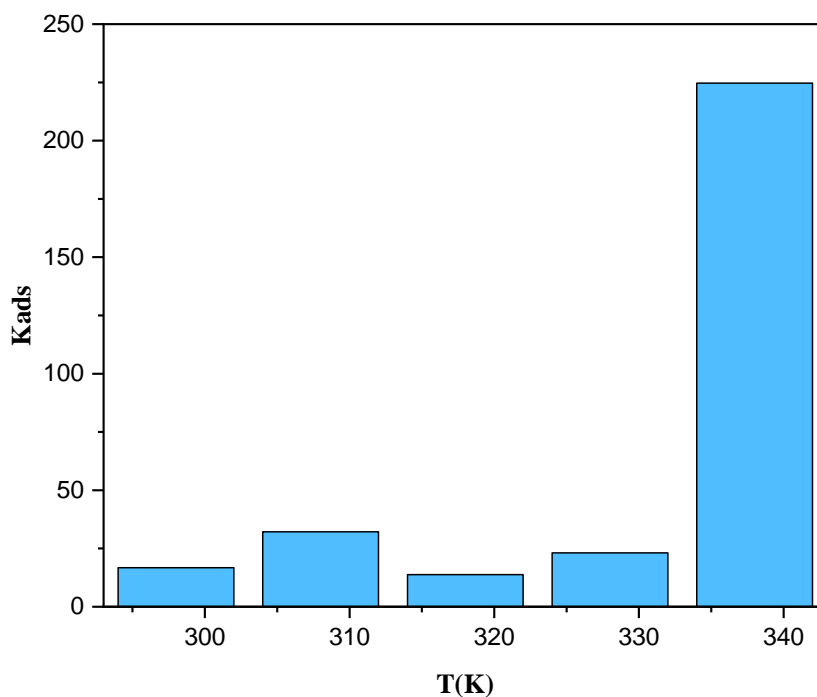


Figure IV. 10 : Evolution du coefficient d'adsorption K_{ads} en fonction de la température

D'après la figure IV.10, On peut noter que les molécules inhibitrices de EFF sont considérablement adsorbées à la surface de l'acier. Cela est confirmé par l'augmentation des valeurs de K_{ads} avec l'élévation de la température.

IV.6 Méthodes électrochimiques :

IV. 6.1 Suivi du potentiel du circuit ouvert :

Le potentiel libre ou potentiel de corrosion de l'acier dans HCl (1M) en absence et en présence de différentes concentrations de EFF a été suivi en fonction du temps d'immersion. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure IV.11.

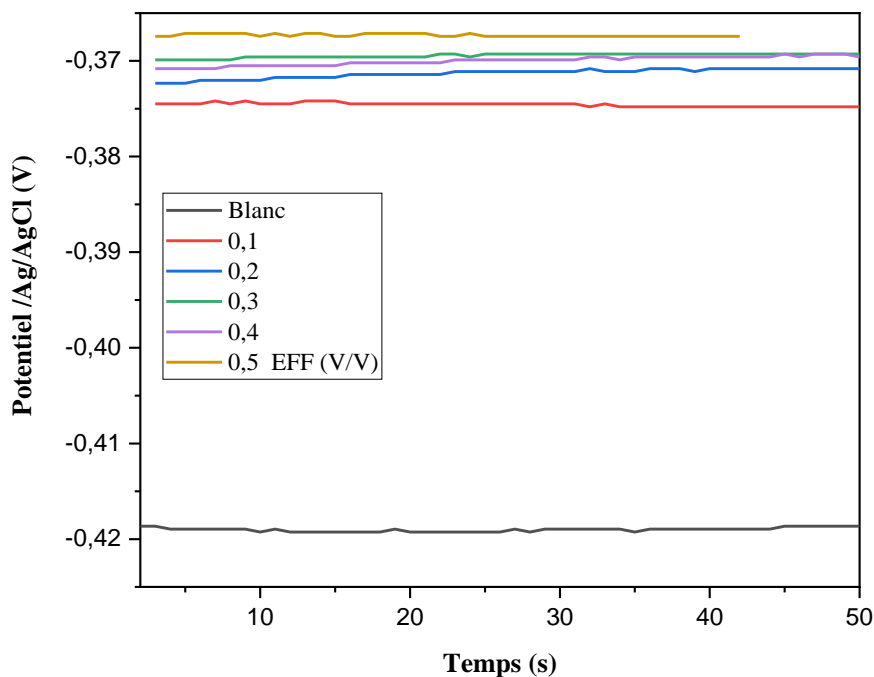


Figure IV. 11 : Variation de potentiel de libre (OCP) en fonction du temps d'immersion.

D'après la figure IV. 11, Sans inhibiteur, le potentiel OCP de l'acier tend à se stabiliser à une valeur de - 0,419 V/Ag/AgCl après 1 min d'immersion par contre que le potentiel de corrosion tend à se stabiliser à des valeurs supérieures et augmentent avec l'augmentation de la concentration de EFF.

IV. 6.2 Courbes de polarisation :

L'acier AM9 est soumis à des tests de corrosion en présence et en absence de l'extrait de feuilles de figuier EFF dans une solution corrosive d'acide chlorhydrique à 1 M. Les courbes de polarisation enregistrées sont regroupées dans la figure IV.12.

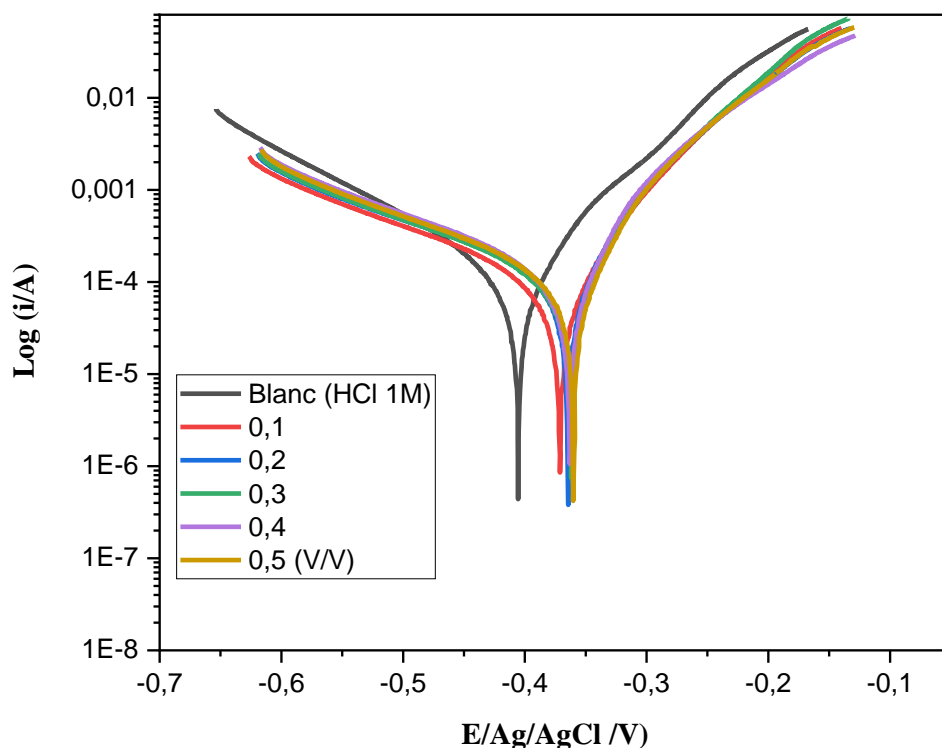
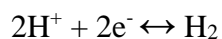
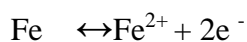


Figure IV. 12 : Courbes de polarisation de l'acier en l'absence et en présence de différentes concentrations de EFF dans une solution HCl à 1M

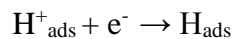
D'après les courbes de polarisation enregistrées, on peut faire les constatations suivantes :

- ✓ Abaissement de l'intensité du courant anodique et cathodique avec diverses concentrations de EFF dans une solution HCl à 1M, ce qui indique que l'addition de cet inhibiteur retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques suivantes :



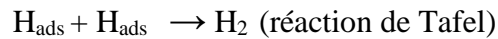
On admet généralement que cette réaction de réduction nécessite deux étapes successives [4] :

- La première est réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :

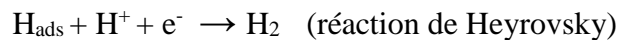


- L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

- soit purement chimique :



- soit électrochimique :



La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait EFF [5].

- ✓ Déplacement du potentiel de corrosion à une valeur maximale de ΔE_{corr} environ **45 mV** < **85 mV** par rapport au blanc, ce qui confirme que EFF agit comme un inhibiteur vert de type mixte [6].

IV. 6.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'activité anticorrosive de l'extrait EFF sur l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M a été réalisée par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique explique le mécanisme d'inhibition des inhibiteurs à la surface de l'électrode de travail. Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus à partir des mesures EIS pour l'acier immergé dans HCl à 1 M en absence et en présence de EFF sont présentés sur la figure IV.13 et la figure IV.14 respectivement. D'après ces graphiques, l'augmentation de la concentration de EFF entraîne une augmentation de l'impédance de l'acier. En plus on constate une seule boucle capacitive à haute fréquence d'où une seule constante de temps.

Les demi-cercles des diagrammes de Nyquist d'une électrode solide sont légèrement déformées. Ces électrodes solides montrent généralement des écarts par rapport au comportement idéal. Cette dispersion a été attribuée à la rugosité et à d'autres inhomogénéités de l'électrode solide, ainsi qu'à l'adsorption des anions [7].

La dispersion anormale de la capacité peut être représentée par un élément dit à phase constante (CPE) [8]. L'utilisation de CPE pour remédier à des circonstances non idéales sur des surfaces solides a été décrite ci-dessus.

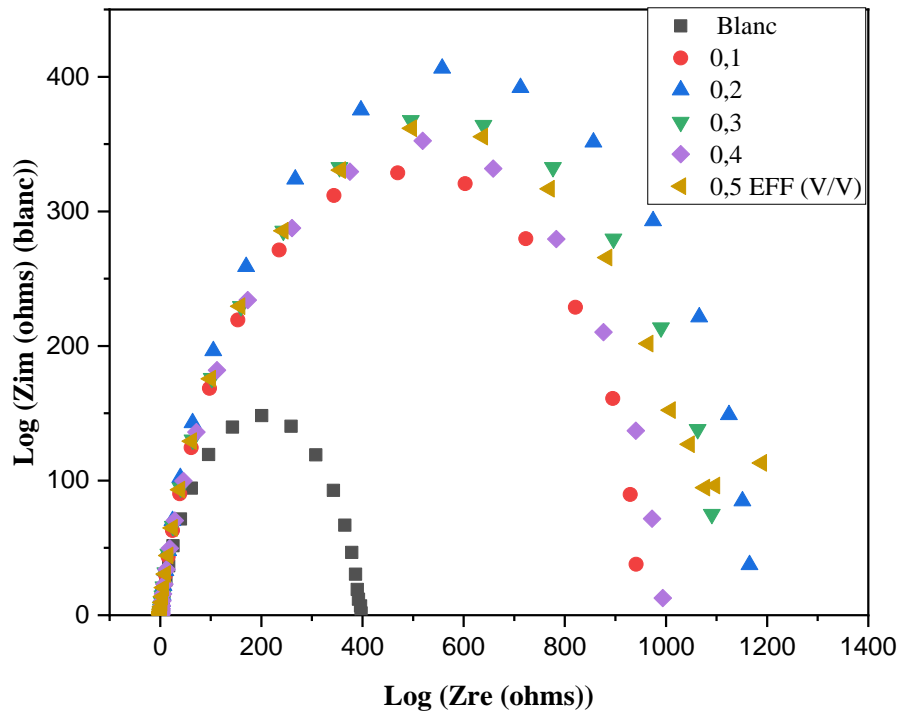


Figure IV. 13 : Diagrammes de Nyquist du système : acier / HCl à 1 M en présence et en absence de EFF à des concentrations.

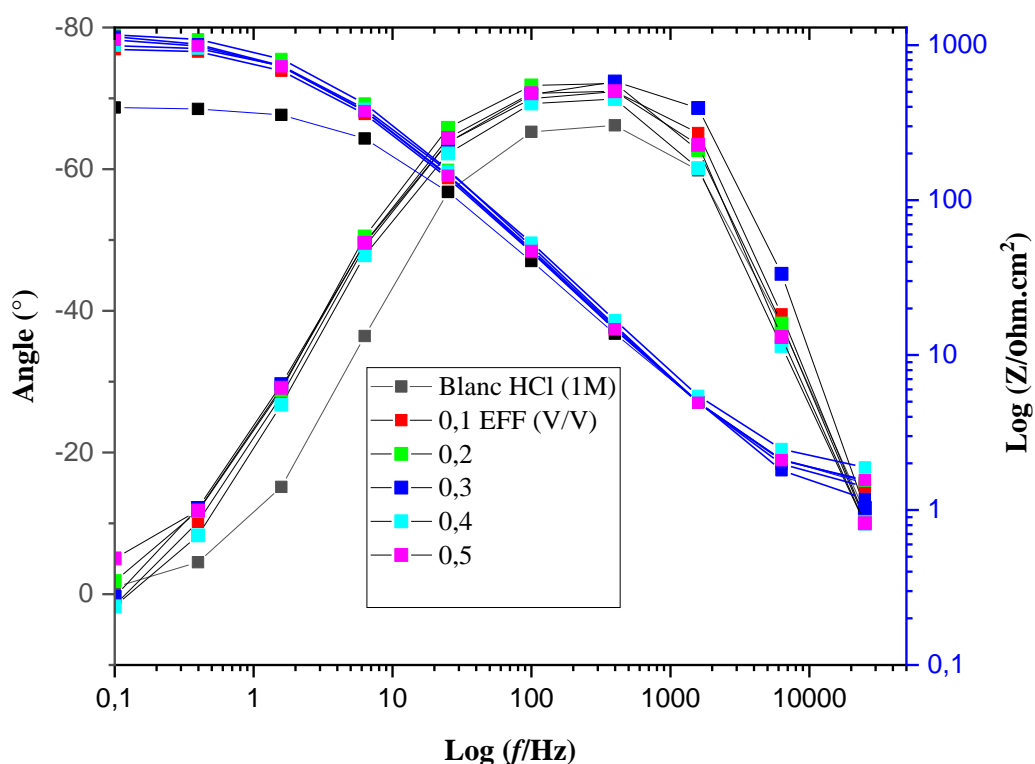


Figure IV. 14 : Diagrammes de Bode pour la dissolution de l'acier en l'absence et en présence de différentes concentrations de EFF dans HCl à 1 M.

De plus, l'ajout de l'extrait EFF conduit à une augmentation du diamètre des demi-cercles par rapport à la solution du blanc, indiquant que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface d'acier et la formation d'un film organique.

La représentation graphique et l'analyse des données expérimentales de l'impédance électrochimique est tracée par le logiciel ZView. Ce logiciel permet d'ajuster les données expérimentales en utilisant des modèles de circuits électriques équivalents et inversement, générer des données d'impédance à partir de simulation de circuits électriques équivalents.

Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été bien ajustés avec le circuit électrique équivalent de la figure IV.15.

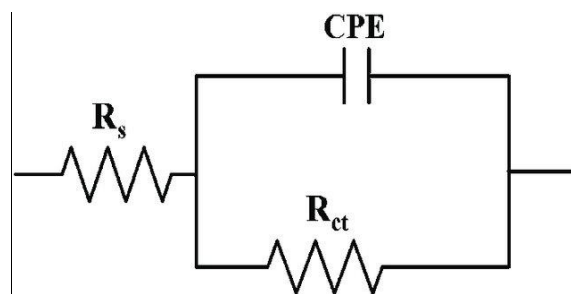


Figure IV.15 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal/électrolyte

Ce dernier simulé est constitué d'une résistance d'électrolyte (R_s) en série avec un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_{ct}).

Le CPE est utilisé pour expliquer la dépression du demi-cercle capacitif, ce qui correspond à une homogénéité parfaite de surface. L'impédance d'un CPE peut être définie comme l'équation :

$$Z_{CPE} = Q^{-2}(j\omega)^{-n} \quad (IV.3)$$

où Q est la constante de CPE, j est le nombre imaginaire $(-1)^{1/2}$, n est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface et ω est la fréquence angulaire pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale.

$$\omega = 2\pi f \quad (IV.4)$$

La relation qui lie la capacité de la double couche C_{dl} au Q est donné par la relation suivante :

$$C_{dl} = (QR_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad (IV.5)$$

L'efficacité inhibitrice peut être calculée à partir de la relation (IV.6)

$$EI\% = \frac{R_{tc}(\text{inh}) - R_{tc}^\circ}{R_{tc}(\text{inh})} \times 100 \quad (IV.6)$$

Où R_{tc} et R_{tc}° sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avec et sans inhibiteur respectivement [9].

Les paramètres d'impédance obtenus en ajustant les données de la spectroscopie d'impédance électrochimique par le circuit équivalent (**Figure III.15**), contenant la résistance de l'électrolyte (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}), l'élément à phase constante.

L'efficacité inhibitrice à des différentes concentrations de EFF pour la corrosion de l'acier dans HCl à 1M sont réunies dans le tableau IV. 5.

Tableau IV.5 : Paramètres d'impédance la corrosion de l'acier en présence de différentes concentrations de EFF dans HCl 1M

Concentration (V/V)	Rs ($\Omega.cm^2$)	Rtc ($\Omega.cm^2$)	$Q \times 10^{-5}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	Cdl ($\mu F.cm^{-2}$)	n	EI%
Blanc	1,32	396,60	12, 11	67	0,82	-
0,1	1,25	925,00	9,78	62	0,84	57,12
0,2	1,39	1125,00	8,20	57	0,86	64,76
0,3	1,01	1066,00	9,44	61	0,84	62,79
0,4	1,69	966,10	8,85	56	0,84	59,00
0,5	1,39	1036,00	9,61	62	0,84	61,72

L'efficacité inhibitrice de EFF calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge et atteint une valeur de 64% pour une concentration 0,2 (V/V) de EFF. La résistance du film a augmenté tandis que sa capacité a diminué.

Il ressort de ce tableau, que la présence de EFF augmente les valeurs de Rtc et réduit les valeurs Cdl. La diminution des valeurs de Cdl par rapport au blanc est dû à l'adsorption des molécules inhibitrices qui forment un film adhérent sur la surface métallique [10]. Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec ceux obtenus par polarisation potentiodynamique et des mesures de perte de poids.

Références

- [1] Robert M Silverstein, Francis X Webster, David J Kiemle, Identification spectrométrique de composés organiques, 2ième édition, De Boeck.
- [2] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac. Mater. Chem. Phys. 65(2000) 288–297.
- [3] A.R. Zadeh, I. Danaee, M.H. Maddahy, J. Mater. Sci. Technol. 29 (9) (2013) 884–892.
- [4] A. Benyachi, M.Roch, J. Pagetti, M. Troquet, Matériaux et Techniques, 76 (1988) 36.
- [5] X. Li, Corros. Sci.51 (2009) 620–634.
- [6] M. Messali, H. Lgaz, R. Dassanayake, R. Salghi, S. Jodeh, N. Abidi, and O. Hamed, J. Mol. Struct. 1145 (2017) 43–54.
- [7] S. Sharma, R. Ganjoo, S. Kr, N. Saha, A. Kang, H. Thakur, V. Assad, A.K. Sharma, J. Adhes. Sci. Technol. 36 (2022) 2067–2092.
- [8] H. Bentrach, Y. Rahali, and A. Chala, Corros. Sci. 82 (2014) 426–43.1
- [9] E.B. Caldon, M. Zhang, G. Liang, T.K. Hollis, C.E. Webster, D.W. Smith, D.O. Wipf, J. Electroanal. Chem. 880 (2021) 114858.
- [10] F. El-Taib Heakal, A.S. Fouda , M.S. Radwan, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 3140–3163.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est de valoriser l'extrait aqueux des feuilles de figuier (EFF) en tant qu'inhibiteur vert de corrosion de l'acier en milieu acide. Cet inhibiteur naturel est préparé par une méthode économique, simple qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations. L'efficacité inhibitrice d'extrait de feuilles de figuier (EFF) a été évaluée par la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'étude par gravimétrie a conduit aux résultats suivants :

- ✓ L'augmentation de la concentration d'EFF conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice.
- ✓ Le meilleur taux d'inhibition de l'ordre 72%.
- ✓ L'adsorption de notre inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.
- ✓ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'élévation de température indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal, cette conclusion est confirmée par la diminution de l'énergie d'activation en présence de EFF.
- ✓ Les molécules inhibitrices de EFF sont considérablement adsorbées à la surface de l'acier. Cela est confirmé par l'augmentation des valeurs de K_{ads} avec l'élévation de la température.

L'étude électrochimiques a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les courbes de polarisation enregistrées montrent un abaissement de l'intensité du courant anodique et cathodique avec diverses concentrations de EFF dans une solution HCl à 1M, ce qui indique que l'addition de cet inhibiteur retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques.

- ✓ La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait EFF.
- ✓ Déplacement du potentiel de corrosion à une valeur maximale de ΔE_{corr} environ 45 mV < 85 mV par rapport au blanc, ce qui confirme que EFF agit comme un inhibiteur vert de type mixte.
- ✓ Une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 65%.
- ✓ La présence de EFF augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge et réduit les valeurs de la capacité de la double couche.
- ✓ La diminution des valeurs de C_{dl} par rapport au blanc et dû à l'adsorption des molécules inhibitrices qui forment un film adhérent sur la surface métallique.
- ✓ Les résultats obtenus par EIS sont en bon accord avec ceux obtenus par polarisation potentiodynamique et des mesures de perte de poids.

Enfin, ce travail a permis de mettre en valeur les propriétés inhibitrices d'EFF, et les résultats trouvés sont prometteurs.

Nous proposons quelques perspectives pour compléter ce travail :

- ✓ L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par le MEB.
- ✓ L'utilisation des ressources de la chimie informatique pour établir des corrélations Structure moléculaire-Activité inhibitrice des composés majoritaires de l'extrait de feuilles de figuier.