

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de 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
Master



Spécialité : Chimie physique

Présentés par :

Benhamdi Naima

Seridi Abir

**Protection contre la corrosion de l'acier A9 en
milieu acide par des inhibiteurs verts**

Sous la Direction de : Dr SELAIMIA Radia

Juin 2025

إهداء

{ و آخر دعواهم ان الحمد لله رب العالمين {
له الفضل كله في كل ما مضى.. وفي كل ما سيكون..
هو من لامس قلبي بلطفه حين ضاق، فما هذا الوصول إلا أثر من رحمته.

إلى من غاب جسدا وبقي روحا لا تغادرني....
لم يعد ظلك يرافقني... بل صرت النور الذي أتبعه....
ما زلت أسمع صوتك في صمتي وأراك في كل لحظة انتصار....
إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم وأودعني الله....
أبي رحمة الله عليك

إلى البداية التي لا تختصر
إلى من جعل الجنة تحت أقدامها....
إلى من حملتني حبا وربتني صبرا وسهرت علي دعاء....
إلى من غرست في قلبي بذور الأمل، ورسمت بابتسامتها درب النجاح والعمل....
أمي

إلى من كانوا اتساعا في ضيق اللحظة، ثباتا يسبق حتى فكرة الانهيار..
أخوان بلال، رمزي.

لزهرة تنمو في قلبي آيات الرحمن

إلى من كانوا للروح سكنا لا يشيخ، وللأيام رفقة لا تقاس...
إلى نسغ الحياة حين جفت الطرق فكانوا الطريق....
امال، سيرين.

إلى رفيقة دربي....
في كل انحناءات التعب، كنتي استقامتي....
عبير.

إلى كل من امن بنجاحي وكان عوننا وسندا في هذه المسيرة.

إلى نفسي الطموحة....

{من قال أنا لها نالها وأنا لها وإن أبت رغما عنها أتيت بها....}

نعيمة





Dédicace

*A la fin de mon projet, je remercie d'abord **ALLAH** qui m'a toujours aidée et m'a accordé le courage et la patience tout au long de mon parcours scolaire.*

Je dédie ce travail :

*A ma merveilleuse mère « **MALIKA** », qui a toujours cru en moi et m'encouragé à poursuivre mes rêves. Sans toi je n'aurais pas acquis la force et la résilience nécessaires pour obtenir à ce stade. Je t'aime maman et j'implore le tout puissant pour qu'elle t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.*

*A mon cher père « **ABDELHAK** », ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Que dieu te garde et te protège.*

*A mes chers sœurs « **SOUMEYA** et **MERYEM** » et mon frère « **MOUHAMED** », pour leur présence constante, leur compréhension et leur encouragement tout au long de ce projet, leur soutien a été une source de motivation précieuse.*

A ma cousine et mes proches, avec lesquelles j'ai partagé des moments uniques, Merci pour leurs présences, leurs encouragements et leurs bienveillances dans chaque étape de ce parcours.

A toute ma famille, avec une pensée spéciale pour ma grande mère et mes amours tantes.

*Sans oublier mon binôme « **NAIMA** » qui m'a toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.*

A tous ce qui ont participé à ma réussite et a tous qui m'aiment.

SERIDI ABIR



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 commençons par exprimer nos profondes reconnaissances et nos vifs remerciements à notre directrice de mémoire Madame **SELAIMIA Radia**, qui nous a honorés en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, ses conseils fructueux et sa disponibilité, merci de nous avoir guidés avec patience.*

Notre gratitude va également aux enseignants du département des sciences de la matière, université de 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**, Melle **Chiheb Nadia**, qu'ils reçoivent l'expression de Notre profonde gratitude pour l'ambiance agréable.*

*Nos vifs remerciements vont également à monsieur **CHELAGHMIA Med Lyamine** pour son aide très précieuse pour l'étude électrochimique ainsi que Melle **KADRI Nahla** qu'ils trouvent ici notre profonde reconnaissance.*

Je tiens à remercier tous les ingénieurs des laboratoires pédagogiques du département des sciences de la Nature et de la vie (SNV) et du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de 8 Mai 1945, Guelma pour leurs aide précieuse.

Un remerciement exceptionnel à nos parents et à nos familles pour leurs soutiens, leurs présences et leurs encouragements.

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

Merci

الملخص

يُكرّس هذا العمل لدراسة تأثير مستخلص أوراق الزيتون (FO) والبردقوش (OM) , وكذلك مزيجهما (FO,OM) كمثبطات خضراء لتآكل الفولاذ A9 في وسط حمضي HCl 1M باستخدام تقنيات مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS) ، والاستقطاب الجهدى الديناميكي، والقياسات الوزنية.

من أجل فهم أفضل لطريقة عمل المثبط ضد التآكل، تم إجراء دراسة حرارية ديناميكية، إلى جانب تحليل نماذج الامتزاز المختلفة. أظهرت نتائج طريقة فقدان الكتلة والتقنيات الكهروكيميائية أن كلا المستخلصين يثبطان التآكل بكفاءة، خاصةً عند استخدام المزيج بينهما، حيث تصل فعاليته إلى 90٪ عند تركيز 50 جزء في المليون (ppm) يعمل هذا المثبط كمثبط أنودي، وتلتصق جزيئاته بسطح الفولاذ وفقاً لنموذج امتزاز لانغموير ، مما يشير إلى تكوين طبقة احادية. بالإضافة إلى ذلك تشير قيم طاقة التنشيط إلى أن عملية الامتزاز من نوع الامتزاز الفيزيائي physisorption. كما تؤكد أطياف FTIR و UV-Vis على وجود المجموعات الوظيفية مثل O-H، C-O و C=O .

تم فحص مورفولوجيا سطح الفولاذ باستخدام المجهر الضوئي، وقد أظهرت النتائج أن مستخلص أوراق الزيتون ومستخلص البردقوش، ومزيجهما يثبطون تآكل الفولاذ A9 كل فعال، ويشكلون غشاءً واقئياً يشكّل حاجزاً جيداً ضد تغلغل الوسط المتآكل إلى السطح المعدني.

الكلمات المفتاحية: التآكل، المثبطات الخضراء، مستخلص أوراق الزيتون، مستخلص البردقوش، الفولاذ، مثبط أنودي نموذج لانغموير، الامتزاز.

Résumé

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de feuilles d'olivier (FO), origan marjolaine (OM) et le mélange (FO, OM) en tant qu'inhibiteurs verts sur la corrosion de l'acier A9 dans un milieu acide « HCl 1M » en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique et des mesures gravimétriques. Pour mieux comprendre comment l'inhibiteur agit contre la corrosion, une étude thermodynamique a été effectuée, ainsi que l'analyse de différentes isothermes d'adsorption.

Les résultats de la méthode de perte de masse et les techniques électrochimiques montrent que les deux extraits inhibent efficacement la corrosion de l'acier notamment leur mélange où son efficacité peut atteindre 90 % pour une concentration de 50 ppm. Cet inhibiteur se comporte comme un inhibiteur anodique. Les molécules de l'inhibiteur se fixent sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir, ce qui indique la formation d'une monocouche. De plus, les valeurs de l'énergie d'activation indiquent que l'adsorption est de type physisorption. Le spectre FTIR et UV-Vis confirme la présence simultanée des groupements fonctionnels telles que O-H, C-O et C=O.

La morphologie de la surface de l'acier a été examinée à l'aide de l'imagerie par microscopie optique. Les résultats trouvés montrent que les extraits de feuilles d'olivier, Origan Marjolaine et le mélange entre FO et OM inhibe efficacement la corrosion de l'acier A9 et forme un film et constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration du milieu corrosif à la surface métallique.

Mots-clés : Corrosion, Inhibiteurs verts, Extrait de feuilles d'olivier, Extrait d'Origan Marjolaine, Acier, Inhibiteur anodique, Isotherme Langmuir, Adsorption.

Abstract

This work is dedicated to the study of the effect of olive leaf extract (OL), marjoram oregano (MO), and their mixture (OL, MO) as green inhibitors on the corrosion of A9 steel in an acidic medium (1M HCl), using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization, and gravimetric measurements. To better understand how the inhibitor acts against corrosion, a thermodynamic study was conducted, along with the analysis of different adsorption isotherms.

The results from the weight loss method and electrochemical techniques show that both extracts effectively inhibit steel corrosion, especially their mixture, which can reach up to 90% efficiency at a concentration of 50 ppm. This inhibitor behaves as an anodic inhibitor. The inhibitor molecules adhere to the steel surface according to the Langmuir isotherm, indicating the formation of a monolayer. Moreover, the activation energy values suggest that the adsorption is of the physisorption type. FTIR and UV-Vis spectra confirm the simultaneous presence of functional groups such as O-H, C-O, and C=O.

The steel surface morphology was examined using optical microscopy. The findings show that olive leaf extract, marjoram oregano extract, and their mixture effectively inhibit the corrosion of A9 steel, form a protective film, and thus act as a good barrier against the penetration of the corrosive medium to the metallic surface.

Keywords : Corrosion, Green inhibitors, Olive leaf extract, Marjoram oregano extract, Steel, Anodic inhibitor, Langmuir isotherm, Adsorption.

Table des matières

Dédicace	
Remerciements	
Résumé	
Table des matières.....	i
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	x
Liste des abréviations.....	xi
Introduction générale.....	2
Chapitre I : Généralités sur la corrosion et Inhibiteurs de corrosion.	
I.1. Définition.....	05
I.2. Causes de la corrosion.....	05
I.3. Les types des corrosions.....	05
I.3.1. Corrosion chimique (Sèche).....	06
I.3.2. Corrosion électrochimique (Humide).....	06
I.3.3. Corrosion biochimique (Bactérienne).....	06
I.4. Les formes de la corrosion.....	06
I.4.1. Corrosion uniforme.....	06
I.4.2. Corrosion localisée.....	06
I.4.2.1. Corrosion par piqûres.....	07
I.4.2.2. Fissuration par corrosion sous contrainte (SCC).....	07
I.4.2.3. Corrosion en crevasse.....	08
I.4.2.4. Corrosion galvanique.....	08
I.4.2.5. Corrosion par érosion.....	09
I.4.2.6. Corrosion inter granulaire.....	09
I.5. Méthodes de protection contre la corrosion.....	10
I.5.1. Protection par revêtements.....	10
I.5.2. Protection par inhibition.....	12
I.6. Introduction aux inhibiteurs de corrosion.....	12
I.7. La définition des inhibiteurs.....	13

I.8. Propriétés.....	13
I.9. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion.....	14
I.10. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	15
I.11. Nature des inhibiteurs.....	16
I.12. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	17
I.13. Introduction.....	18
I.14. La définitions des inhibiteurs verts.....	18
I.15. Propriétés des inhibiteurs verts.....	18
I.16. Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion.....	19
I.17. Conclusion.....	24
Références bibliographiques.....	25

Chapitre II : les différentes techniques pour évaluer l'efficacité inhibitrice.

II.1. Introduction.....	29
II.2. Méthodes d'étude de corrosion générale.....	29
II.2.1. Méthode non électrochimique.....	29
II.2.1.2. Méthode gravimétrique.....	29
II.2.1.2.1. Vitesse de la corrosion.....	29
II.2.1.2.2. L'efficacité inhibitrice.....	29
II.2.1.1. Examen visuel et microscopique.....	30
II.2.2. Méthode électrochimique.....	30
II.2.2.1. Méthodes stationnaires.....	30
II.2.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP).....	30
II.2.2.1.2. Courbes de polarisation.....	30
II.2.2.1.2.a. Méthode des droites de Tafel.....	31
II.2.2.1.2.b. Mesure de la résistance de polarisation R_p	32
II.2.2.2. Méthode transitoire (non stationnaire)	33
II.2.2.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	33
II.3. Techniques d'analyses morphologiques couplées à l'analyse élémentaire.....	37
II.3.1. Spectroscopie infrarouge IR.....	37
II.3.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis)	38
II.3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)	38

II.4. Les isothermes d'adsorption.....	38
II.4.1. Selon le modèle de Langmuir.....	39
II.4.2. Selon le modèle de Temkin.....	40
II.4.3. Selon le modèle de Freundlich.....	40
II.4.4. Selon le modèle de Frumkin.....	40
II.5. Conclusion.....	41
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III : Matériels et Méthodes expérimentales.

III.1. Introduction	46
III.2. Réactifs et matériels utilisés	46
III.3. Conditions expérimentales.....	47
III.3.1. Matériau d'étude.....	47
III.3.2. Préparations d'échantillons.....	47
III.4. L'inhibiteur vert	48
III.4.1. Feuille d'olivier.....	48
III.4.2. Origan Marjolaine.....	48
III.5. Méthode d'extraction.....	49
III.5.1. Extrait Origan marjolaine (OM).....	49
III.5.2. Extrait Feuilles d'olivier (FO)	49
III.6. Mesures de la conductivité et du pH.....	50
III.7. Calcul de rendement	50
III.8. Tests d'identification	51
III.9. Analyse de l'extrait hydrométhanolique	52
III.9.1. Dosage des polyphénols	52
III.9.2. Dosage des flavonoïdes.....	53
III.9.3. Dosage des tanins.....	54
III.10. Méthode d'étude expérimentale.....	55
III.10.1. Méthode gravimétrique	55
A. Milieu corrosif.....	56
B. Protocole	56
C. Mesure la vitesse de corrosion	56

III.11. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif	57
III.11.1. Effet du temps sur la vitesse de la corrosion.....	57
III.11.1.1 L'efficacité inhibitrice	57
III.11.2. Effet de la concentration sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion	57
III.11.3. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion	58
III.12. Étude électrochimique	58
III.13. Spectroscopie infrarouge	59
III.13.1. Prétraitements des données spectrales	60
III.13.2. Amélioration du signal.....	60
III.14. Microscopie optique.....	60
III.15. Conclusion.....	61
Références bibliographiques.....	62

Chapitre IV : Résultats et Discussion.

IV.1. Introduction.....	64
IV.2. Mesure du pH et de la Conductivité de chaque solution	64
IV.3. Etude phytochimique	65
IV.4. Tests phytochimiques	66
IV.4.1. Tests d'identification.....	66
IV.5. Analyse de l'extrait hydrométhanolique.....	67
IV.5.1. Dosage des polyphénols	67
IV.5.2. Dosage des flavonoïdes.....	69
IV.5.3. Dosage des tanins.....	70
IV.6. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif	71
IV.6.1. Méthode de perte de masse.....	71
IV.6.1.1. Effet du temps d'immersion.....	72
IV.7. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur vert	73
IV.7.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion.....	73
IV.7.2. Effet de la température sur la vitesse de la corrosion.....	75
IV.8. Paramètres d'activation	76
IV.9. Isotherme d'adsorption.....	81

IV.10. Etude électrochimique.....	83
IV.10.1. Polarisation potentiodynamique.....	83
IV.10.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	86
IV.10.3. Spectroscopie FTIR	89
IV.10.4. Résultats de la microscopie optique (MO)	92
Références bibliographiques.....	95
Conclusion générale.....	98
Annexes.....	101

Liste des figures

Figures	Page
Figure I.1: Réaction chimique a l'interface matériau/environnement.	5
Figure I.2 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.	6
Figure I.3 : a) Piqûres de corrosion sur un couteau en acier inoxydable (12 % Cr) b) Coupe métallographique de piqûres (plan de coupe perpendiculaire à la lame)([Baïlon.J.P et al ; 2000]).	7
Figure I.4 : Corrosion sous contrainte dans le chlorure de magnésium d'un acier inoxydable ([Benard.J, et al ; 1969]).	8
Figure I.5 : a) : Corrosion Caverneuse b) : Représentation schématique du mécanisme de corrosion caverneuse.	8
Figure I.6 : Principe de la corrosion galvanique (exemple pour l'acier au carbone).	9
Figure I.7 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente ([Benard.J, et al ; 1969]).	9
Figure I.8 : a) : Corrosion Intergranulaire. b) : Représentation schématique de particules des carbures de chrome qui ont précipité le Long de joints de grains d'un acier inoxydable ([William.D, et al ; 2001]).	10
Figure I.9 : Les moyens protection contre la corrosion.	10
Figure I.10 : les propriétés des inhibiteurs de corrosion.	14
Figure I.11: a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.	15
Figure I.12: Classement des inhibiteurs de corrosion.	16
Figure I.13: Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024).	19
Figure I.14 : 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 2014 à 2024).	20

Figure I.15: 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 2014 à 2024).	20
Figure II.1 : représente une courbe de polarisation typique en coordonnées $E = f(\text{Log } i)$.	32
Figure II.2 : Courbe de polarisation $I = f(E)$.	32
Figure II.3 : Schéma de principe d'impédance électrochimique.	34
Figure II.4 : a) diagramme d'impédance correspondant b) circuit équivalent : représentation simplifiée d'une interface électrochimique.	34
Figure II.5 : Représentation d'impédance électrochimique, (a) : bode et (b) : Nyquist L'analyse des données d'un modèle présupposé pour fournir un modèle de circuit simple.	35
Figure II.6 : Types de vibration.	37
Figure III. 1 : Les pièces acier A9 utilisé.	47
Figure III.2 : La feuille et la poudre de marjolaine.	48
Figure III.3: Filtration Des extraits (feuille d'oliver, marjolaine, mélange).	49
Figure III.4 : Évaporateur rotatif du model (« BuchiRotavapor R-300 Evaporation Systems »).	49
Figure III.5 : Les Extraits (feuilles d'olivier, marjolaine, mélange).	50
Figure III.6 : Appareils de mesure du PH et du conductimètre.	50
Figure. III.7 : Schéma récapitulatif du protocole expérimental.	51
Figure III.8 : Protocole expérimental de dosage des polyphénols totaux.	53
Figure III.9: Protocole expérimental de dosage des flavonoïdes.	54
Figure III.10: Protocole expérimental de dosage des tanins.	55
Figure III.11: Dispositif pour l'étude gravimétrique.	56
Figure III.12 : L'essai de la corrosion.	57
Figure III.13 : Immersion d'échantillons d'acier dans des solutions d'extraits à différentes concentrations.	57
Figure III.14 : Bain marie isotherme « fisher scientific ».	58
Figure III.15: Cellule électrochimique.	59

Figure III.16 : Spectromètre FTIR « Spectrum One ».	60
Figure III.17 : Microscope optique « OPTIKA ».	61
Figure IV.1 : le rendement de chaque variété.	65
Figure IV.2 : courbe d'étalonnage d'acide gallique.	68
Figure IV.3 : Concentration du polyphénol dans chaque variété.	68
Figure IV.4 : courbe d'étalonnage de la quercétine.	69
Figure IV.5 : Concentration du flavonoïde dans chaque variété.	70
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage de la catéchine.	70
Figure IV.7 : Concentration du Tanin dans chaque variété.	71
Figure IV.8 : Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans HCl 1M.	72
Figure IV.9 : Évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.	74
Figure IV.10 : Vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M et des inhibiteurs avec addition de différentes concentrations.	74
Figure IV.11: Effet de la température sur L'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu HCl 1M.	76
Figure IV.12: Effet de la température sur la vitesse de la corrosion de l'acier En milieu HCl 1M.	76
Figure IV.13 : Variation de $\ln(V/T)$ en Fonction de l'inverse de la température du Blanc.	77
Figure IV.14 : Variation de $\ln(V/T)$ en Fonction de l'inverse de la température du FO.	77
Figure IV.15 : Variation de $\ln(V/T)$ en Fonction de l'inverse de la température du M.	78
Figure IV.16 : Variation de $\ln(V/T)$ en Fonction de l'inverse de la température du OM.	78
Figure IV.17 : Variation de $\ln(V)$ en Fonction de l'inverse de la température du Blanc.	79
Figure IV.18 : Variation de $\ln(V)$ en Fonction de l'inverse de la température du FO.	79
Figure IV.19 : Variation de $\ln(V)$ en Fonction de l'inverse de la température du M.	80
Figure IV.20 : Variation de $\ln(V)$ en Fonction de l'inverse de la température du OM.	80
Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence de M.	82

Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence de OM.	82
Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence de FO.	82
Figure IV.24 : Courbes de polarisation de l'acier A9 en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur dans HCl (1M).	84
Figure IV.25 : Diagrammes SIE en mode de Nyquist- Bode pour l'acier A9 dans HCl (1M) pour différentes concentrations d'inhibiteur : FO, OM et M à 25°C.	88
Figure IV.26 : Spectres FTIR FO, OM et M.	90
Figure IV.27 : Microscopies optiques de l'acier A9 dans HCl 1M en absence et en présence D'inhibiteur FO, OM et M.	94

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Modèles standards des circuits équivalents.....	35
Tableau III.1 : Les réactifs utilisée lors de l'expérimentation.....	46
Tableau III.2 : Equipements et verrerie utilisée lors de l'expérimentation.....	46
Tableau III.3: Composition chimique de l'acier A9.....	47
Tableau IV.1 : les mesures effectuées du PH et conductivité.....	64
Tableau IV.2 : les mesures effectuées.....	65
Tableau IV.3 : les résultats des tests de flavonoïde et tanins.....	67
Tableau IV.4 : Concentration des polyphénols de chaque variété.....	68
Tableau IV.5 : Concentration des flavonoïdes de chaque variété.....	69
Tableau IV.6 : Concentration des tanins de chaque variété.....	71
Tableau IV.7 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction du temps.....	72
Tableau IV.8 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion en fonction de la concentration.....	73
Tableau IV.9 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion en fonction de la température.....	75
Tableau IV.10 : les valeurs d'énergies d'activation de chaque variété.....	78
Tableau IV.11 : les valeurs d'enthalpie ΔH et entropie ΔS d'activation de chaque variété.....	80
Tableau IV.12 : les coefficients de détermination d'isothermes d'adsorption.....	81
Tableau IV.13 : Paramètres électrochimiques de chaque variété.....	86

Liste des abréviations

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.

E_a : l'énergie d'activation.

E_{corr} : le Potentiel de corrosion.

E : Efficacité inhibitrice.

ECS : Électrode de Calomel Saturée.

FO : feuille d'Olivier.

I_{corr} : la vitesse instantanée de corrosion.

IR : infrarouge.

K_{ads} : Constant d'adsorption.

M : Mélange.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

OCP : Potentiel en circuit ouvert.

OM : Origan Marjolaine.

R : Rendement.

R_p : la résistance de Polarisation.

SIE : La spectroscopie d'impédance électrochimique.

T : Température.

t : temps d'immersion en h.

V_{corr} : Vitesse de corrosion.

V_{inh} : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

ΔH[°]_a : l'enthalpie d'activation.

Δm : la perte de masse de l'échantillon.

$\Delta S^{\circ}a$: l'entropie d'activation.

θ : Taux de recouvrement.

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion des matériaux métalliques, notamment de l'acier, représente un enjeu majeur dans les secteurs industriels où les environnements sont particulièrement agressifs, comme les milieux acides. Elle engendre non seulement des pertes économiques importantes dues à la dégradation des équipements et aux arrêts de production, mais peut également provoquer des risques pour l'environnement et la sécurité humaine. Parmi les milieux les plus corrosifs figure l'acide chlorhydrique (HCl), fréquemment utilisé dans les opérations de décapage, de nettoyage industriel et de traitement des métaux.

L'acier, en dépit de ses excellentes propriétés mécaniques et de son coût abordable, reste très sensible à la corrosion en milieu acide. Ainsi, la recherche de solutions efficaces pour éliminer ou réduire ce phénomène est devenue indispensable. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus répandues pour protéger les métaux contre l'agression acide. Ces substances, lorsqu'elles sont introduites à faible concentration dans le milieu corrosif, permettent de ralentir la vitesse de corrosion en formant une couche protectrice sur la surface métallique.

Dans une étude expérimentale axée sur les concepts de la chimie verte, l'extrait des feuilles d'olivier et d'Origan marjolaine ainsi que leur mélange a été évalué en tant qu'agent anticorrosif naturel contre la corrosion de l'acier dans un environnement acide (HCl 1M).

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés d'un inhibiteur vert extrait à partir de feuilles d'olivier et Origan marjolaine par une méthode simple qui ne nécessite pas des réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations. Cet inhibiteur est destiné pour la protection de l'acier A9 contre sa corrosion en milieu acide l'action inhibitrice a été évaluée par la méthode gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'analyse microscopique de l'état de surface de l'acier A9 réalisée dans HCl 1M sans et avec inhibiteurs a été effectué par microscope optique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour chercher les groupements fonctionnels responsables de l'adsorption des molécules des inhibiteurs sur la surface métallique.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique qui devrait permettre de faire le point sur les phénomènes de corrosion et les inhibiteurs de corrosion, tout en donnant plus de détails et d'importance aux inhibiteurs verts et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre explique les principales méthodes expérimentales permettant de déterminer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.

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

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu acide HCl (1M) et en présence de l'extrait des feuilles d'oliver et les feuilles d'Origan marjolaine ainsi que leur mélange par la méthode gravimétrique et la méthode électrochimique.

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

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

***Chapitre I : Généralités sur
La corrosion Et Inhibiteurs de corrosion***

Partie 1 : La corrosion.

I.1. Définition :

La corrosion est un processus de dégradation qui se produit lorsqu'un métal ou un alliage métallique interagit chimiquement ou électrochimiquement avec son environnement. Ce phénomène entraîne une altération des propriétés physiques et mécaniques du matériau, souvent en le transformant en composés stables tels que des oxydes, des sulfures ou des carbonates, ce qui revient à son état naturel avant extraction et élaboration [1].

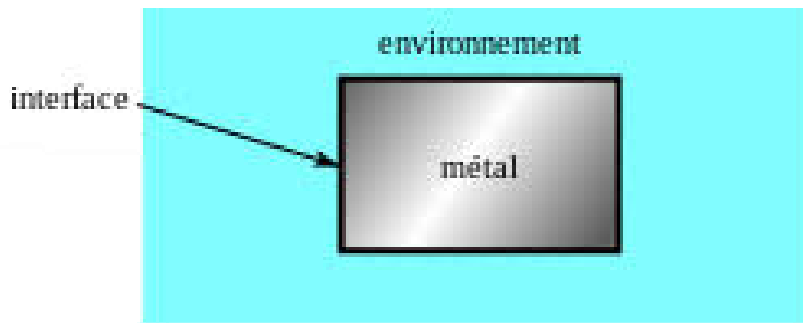


Figure I.1: Réaction chimique à l'interface matériau/environnement.

I.2. Causes de la corrosion :

Des interactions entre le métal et son environnement sont à l'origine de la corrosion. Il existe divers éléments qui peuvent l'affecter, tels que :

- La constitution du métal et sa structure à l'échelle microscopique.
- La composition chimique de l'environnement (acides, sels, humidité...).
- Les conditions physiques (température, concentration, irradiation...).
- Les sollicitations mécaniques (impacts, frottements, tensions...).

Ces composants peuvent fonctionner individuellement ou collectivement, contribuant à la détérioration du matériau [2, 3].

I.3. Les types des corrosions :

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

I.3.1. Corrosion chimique (Sèche) : La corrosion chimique se produit lorsque le métal réagit directement avec des substances agressives comme l'oxygène, les gaz acides (dioxyde de soufre, chlore) ou les hydrocarbures. Elle survient généralement en milieu sec et à haute température, notamment dans les moteurs, les chaudières et les industries chimiques.

I.3.2. Corrosion électrochimique (Humide) : Cette forme de corrosion nécessite un transfert d'électrons entre diverses régions du métal en contact avec un électrolyte (eau, humidité, solutions salines). Cela entraîne une oxydation graduelle du métal qui conduit à la création de rouille ou d'autres types de corrosion. La corrosion électrochimique, la plus courante, affecte de nombreuses structures métalliques en contact avec l'eau et l'air.

I.3.3. Corrosion biochimique (Bactérienne) : Elle résulte de l'action de micro-organismes tels que les bactéries et les champignons, qui génèrent des substances corrosives. Cette forme de corrosion touche notamment les infrastructures industrielles, les conduites de pétrole et les cuves renfermant des hydrocarbures ou de l'eau contaminée par des bactéries [5].

I.4. Les formes de la corrosion :

I.4.1. Corrosion uniforme :

C'est la forme la plus classique de corrosion. Elle attaque la surface métallique de manière uniforme, entraînant la formation d'oxydes comme la rouille sur le fer. Cette corrosion est relativement simple à détecter et mesurer, car elle affecte toute la surface du métal de la même façon [6].



Figure I.2 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

I.4.2. Corrosion localisée :

Elle peut être provoquée par des disparités de microstructure du matériau, par des entités agressives présentes dans l'environnement électrolytique ou encore par des phénomènes de

dépôt ou de confinement de l'électrolyte à la surface du matériau. La vitesse de progression de la corrosion est d'autant plus grande que le rapport entre la surface anodique et la surface cathodique est faible. Les principales formes de corrosion localisée, sont exposées ci- dessous [7].

I.4.2.1. Corrosion par piqûres :

Ce type de corrosion est localisé et crée de petites cavités à la surface du métal. Elle est souvent accélérée par la présence de chlorures et peut se produire dans des environnements agressifs. Les trous formés sont petits mais peuvent se corroder rapidement en profondeur, ce qui rend cette corrosion difficile à détecter [8].



Figure I. 3 : a) Piqûres de corrosion sur un couteau en acier inoxydable (12 % Cr).

b) Coupe métallographique de piqûres (plan de coupe perpendiculaire à la lame)

([Baïlon.J.P et al ; 2000]) .

I.4.2.2. Fissuration par corrosion sous contrainte (SCC) :

Cette corrosion résulte de l'interaction entre une contrainte mécanique et un environnement corrosif. Elle peut provoquer des fissures dans le métal, même sous des contraintes inférieures à la limite élastique, entraînant une défaillance soudaine [9].

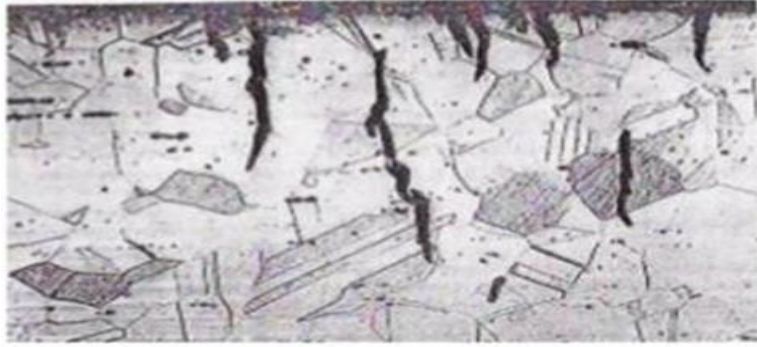


Figure I.4 : Corrosion sous contrainte dans le chlorure de magnésium d'un acier inoxydable ([Benard.J, et al ; 1969]).

I.4.2.3. Corrosion en crevasse :

Ce type de corrosion se produit dans les espaces confinés entre surfaces métalliques, souvent dans des zones à faible flux. Elle est favorisée par des différences de concentration d'oxygène, ce qui rend la zone anodique et accélère la corrosion [10].

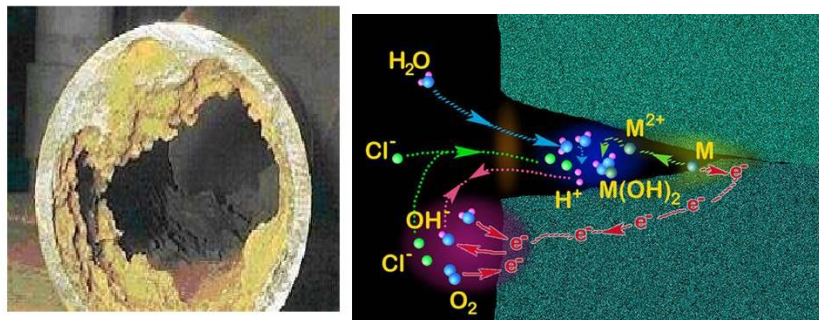


Figure I.5 : a) : Corrosion Caverneuse.

b) : Représentation schématique du mécanisme de corrosion caverneuse.

I.4.2.4. Corrosion galvanique :

Elle se produit lorsque deux métaux différents sont en contact électrique dans un électrolyte. Le métal moins noble se corrodé plus rapidement, tandis que le métal noble est protégé [11].

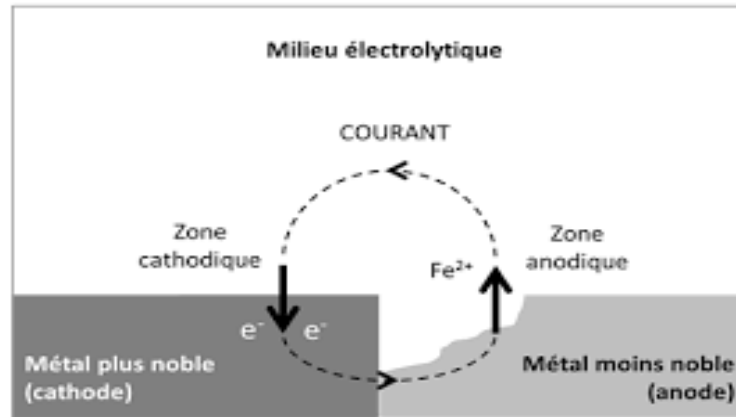


Figure I.6 : Principe de la corrosion galvanique (exemple pour l'acier au carbone).

I.4.2.5. Corrosion par érosion :

C'est une combinaison de corrosion chimique et d'érosion mécanique, souvent due au mouvement d'un fluide corrosif sur la surface métallique. Elle peut être accélérée par des particules abrasives dans le fluide [12].



Figure I.7 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente ([Benard.J, et al ; 1969]).

I.4.2.6 Corrosion intergranulaire :

Elle affecte les zones situées le long des joints de grains dans les alliages métalliques, souvent en raison d'impuretés ou de déséquilibres chimiques [13].

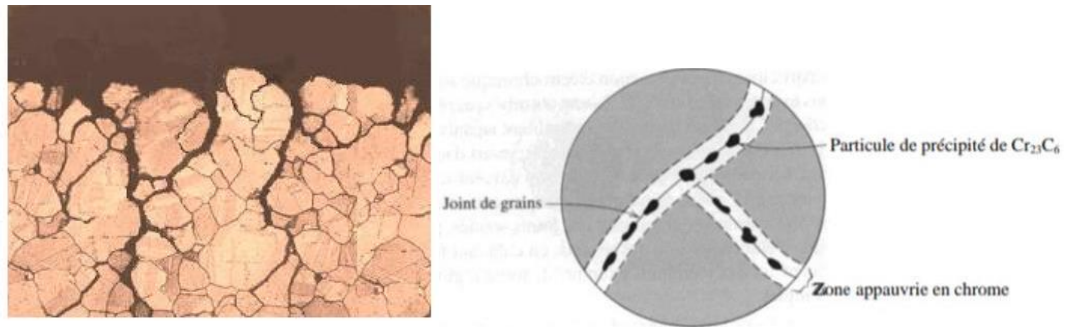


Figure I.8 : a) : Corrosion Intergranulaire.

b) : Représentation schématique de particules des carbures de chrome qui ont précipité le long de joints de grains d'un acier inoxydable ([William.D, et al ; 2001]).

Ces types de corrosion nécessitent des stratégies de prévention spécifiques pour minimiser leurs impacts sur les structures métalliques.

I.5. Méthodes de protection contre la corrosion :

I.5.1. Protection par revêtements :

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.9 indique quels sont ces moyens.

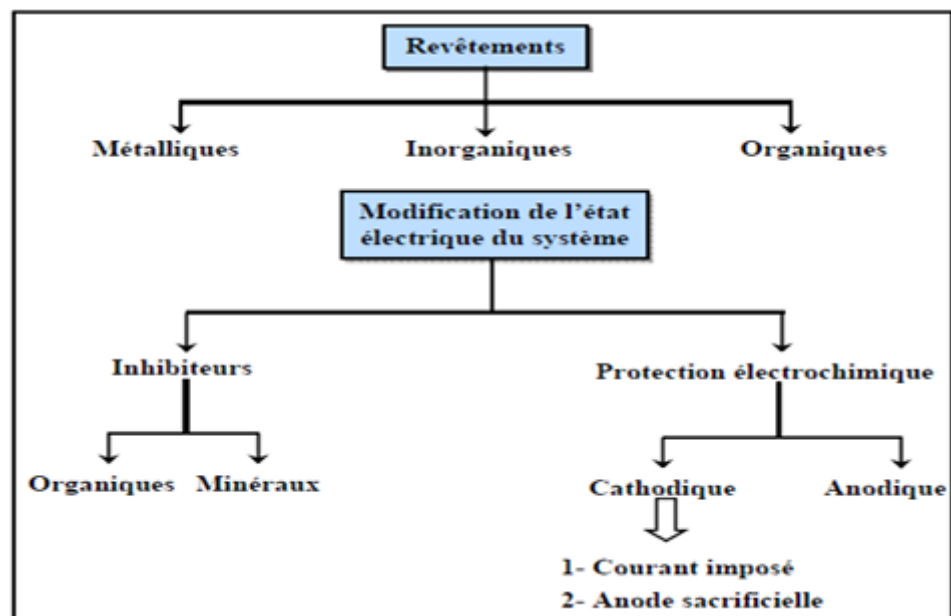


Figure I.9 : Les moyens protection contre la corrosion.

- **Métalliques** : On recouvre le métal avec un autre métal plus résistant à la corrosion, comme le zinc (galvanisation) ou le chrome (placage).

- **Inorganiques** : Utilisation de matériaux comme les oxydes (exemple : anodisation de l'aluminium) ou les céramiques pour protéger le métal contre la chaleur et la corrosion.
- **Organiques** : Application de peintures, vernis ou polymères (comme les époxydes) pour isoler le métal des agents corrosifs tels que l'eau et l'oxygène.

A. Les revêtements métalliques :

On distingue deux types de revêtements :

- **Anodiques**. Le revêtement est choisi parmi les métaux les moins nobles par rapport au métal de base. Il se corrodera préférentiellement à celui-ci dans le cas d'une discontinuité. Le principal revêtement utilisé est le zinc (parfois le cadmium) sous divers procédés,
- **Cathodiques**. Le revêtement est plus noble que le métal de base, et doit assurer une protection parfaite. Son recouvrement doit également être parfait, car la moindre discontinuité entraîne une corrosion locale accélérée du métal de base (ex. : or sur acier).

Ces deux types de revêtements sont efficaces et très utilisés dans l'industrie métallurgique. Leur utilisation dans le domaine des Sites et Sols Pollués semble moins évidente compte tenu des précautions à prendre lors de leur mise en place [14].

B. Les revêtements organiques :

Les revêtements organiques constituent des écrans ou "protections passives" contre la corrosion, en empêchant le liquide de toucher le solide métallique. Ainsi, aucune des réactions électrochimiques liées à la corrosion métallique ne peut se produire.

Il s'agit essentiellement de mettre en place des peintures, vernis, bitumes, graisses, cires et des huiles. Des revêtements polymères peuvent également être utilisés pour la protection de la surface interne de canalisations. Ces protections sont efficaces tant qu'elles restent étanches et adhérentes.

C. Revêtements inorganiques :

Parmi les revêtements inorganiques ; on distingue deux types :

- Les couches de conversion.
- Les couches étrangères au substrat. Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD

et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat [15].

I.5.2. Protection par inhibition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [16].

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.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisations.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux. On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons.
- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

Partie 2 : Les inhibiteurs de corrosion

I.6. Introduction aux inhibiteurs de corrosion :

La corrosion est un problème courant qui endommage les structures métalliques, notamment lorsque l'acier entre en contact avec des environnements acides. Pour éviter cela, des inhibiteurs de corrosion sont utilisés. Ces produits aident à protéger le métal, à prolonger sa durée de vie et à éviter des réparations ou des remplacements coûteux. En combinant ces inhibiteurs avec d'autres méthodes de protection, telles que des revêtements ou des traitements électriques, une meilleure protection contre la corrosion peut être obtenue. Afin de les utiliser correctement, il est important de comprendre leur fonctionnement et les facteurs qui affectent leur efficacité. Grâce à ces connaissances, nous pouvons choisir la solution adaptée à chaque situation et mieux protéger nos infrastructures de l'usure corrosive [17].

I.7. La définition des inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [18].

- Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation) :

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [19].

- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers):

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [20].

I.8. Propriétés :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage [21].

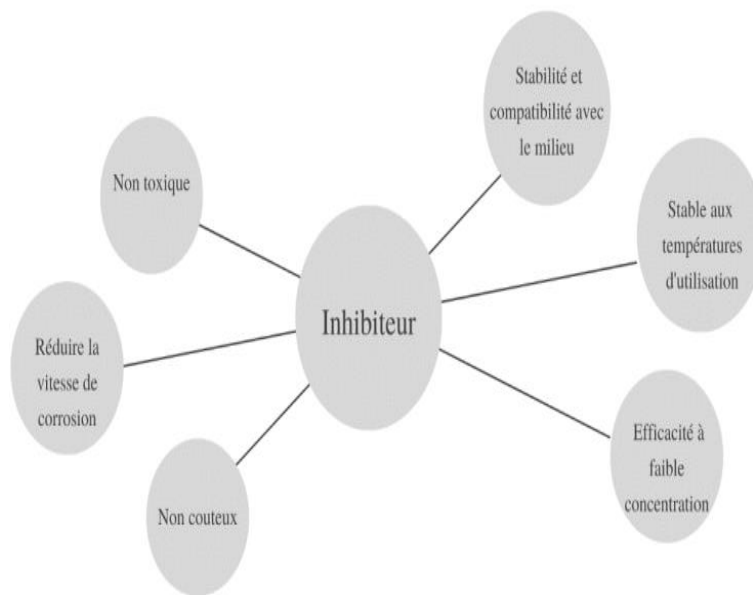


Figure I.10 : les propriétés des inhibiteurs de corrosion.

I.9.Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion fonctionnent selon différents mécanismes qui réduisent ou empêchent l'attaque du métal par les agents corrosifs. Ces mécanismes sont basés sur des interactions chimiques et électrochimiques qui modifient la surface métallique ou le milieu environnant. Voici les principaux mécanismes d'action :

a) Adsorption sur la surface métallique :

- L'inhibiteur forme une couche protectrice à la surface du métal.
- Cette adsorption peut être physique (physisorption) via des forces électrostatiques ou chimique par la formation de liaisons covalentes avec les atomes métalliques.

Les inhibiteurs organiques, tels que les amines et les composés à base de soufre, agissent principalement par ce mécanisme [22].

b) Modification du potentiel électrochimique :

- Certains inhibiteurs influencent le potentiel des électrodes métalliques, modifiant ainsi la cinétique des réactions électrochimiques de corrosion.
- Les inhibiteurs anodiques augmentent la formation d'une couche passive protectrice.

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réduction des ions hydrogène ou d'autres agents oxydants [23].

c) Formation de complexes insolubles :

- Certains inhibiteurs réagissent avec les ions métalliques dissous pour former des précipités insolubles qui protègent la surface métallique.
- Par exemple, les phosphates et les silicates créent des dépôts protecteurs en formant des complexes avec les cations métalliques.

I.10. Classification des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur mode d'action :

Inhibiteurs anodiques : Ils forment une couche passive sur l'anode pour ralentir la dissolution du métal. Exemples : chromates, phosphates [24].

Inhibiteurs cathodiques : Ils réduisent la vitesse des réactions cathodiques en limitant l'accès des ions H^+ . Exemples : sels de zinc, polyphosphates [25].

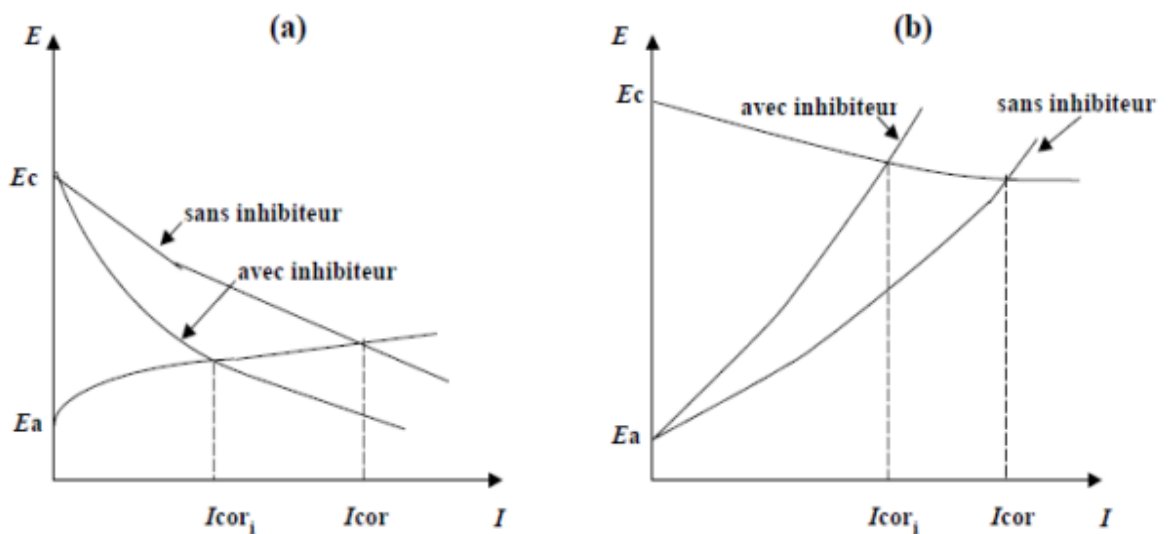


Figure I.11: a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique

b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

Inhibiteurs mixtes : Ils agissent à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques, offrant une protection plus large. Exemples : amines, composés organiques hétérocycliques [24].

Inhibiteurs volatils : Généralement utilisés pour la protection des équipements en stockage, ils forment une barrière protectrice en phase vapeur. Exemples : hydrazines, dérivés d'amine [26].

Inhibiteurs organiques et inorganiques :

Organique : Composés à base d'azote, de soufre ou d'oxygène qui adsorbent sur la surface du métal pour réduire la corrosion [24].

- Inorganique : Produits chimiques tels que les nitrates et silicates qui créent une barrière protectrice [27].

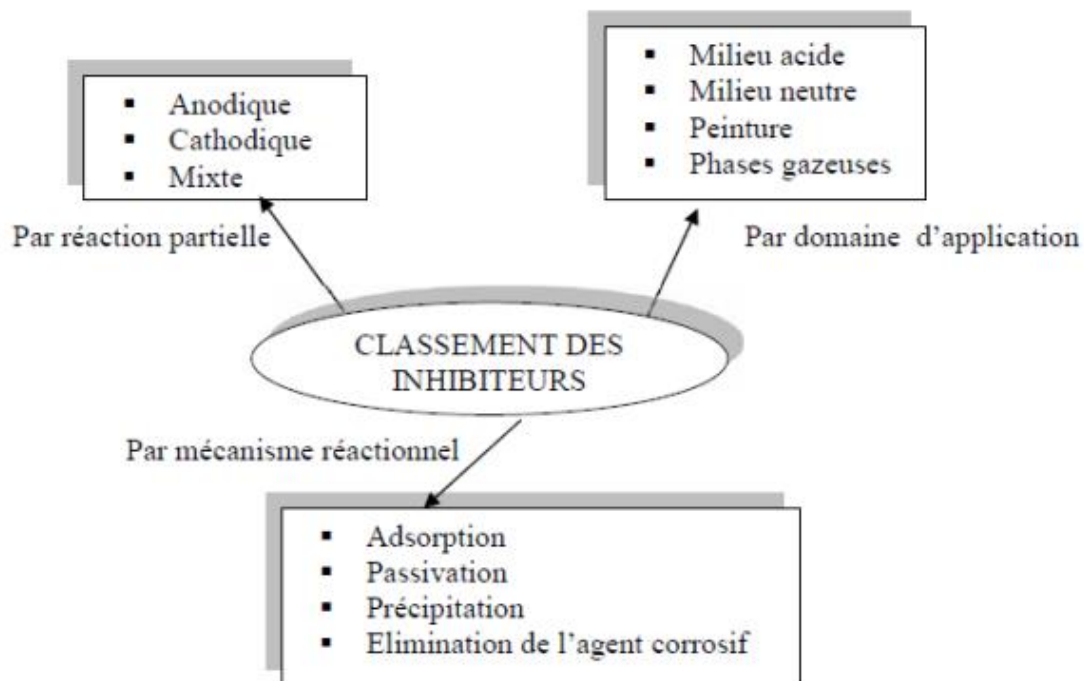


Figure I.12: Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.11. Nature des inhibiteurs :

- a. Les inhibiteurs organiques** : Les inhibiteurs organiques sont des molécules comportant du carbone et fréquemment d'autres éléments tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène. Ces substances ont la propriété de s'adsorber sur le métal et de créer une barrière protectrice.

Cette couche fait obstacle au contact entre le métal et l'environnement corrosif, diminuant ainsi la corrosion.

Cette catégorie comprend :

- Les amines, qui contiennent une abondance d'azote.
- Les composés contenant du soufre.
- Les alcools acétyliques.

Les inhibiteurs verts, également connus sous le nom d'extraits de plantes, tels que l'extrait de feuille d'olive, sont de plus en plus prisés pour leur caractère naturel et non nocif [28, 29].

b. Les inhibiteurs minéraux :

On utilise principalement les inhibiteurs minéraux dans des environnements neutres ou alcalins, mais leur utilisation est rare en milieu acide. En réalité, ce ne sont pas nécessairement les composés eux-mêmes qui exercent une action, mais plutôt les ions qu'ils libèrent dans l'eau (tels que les anions ou les cations).

On peut mentionner les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites et même les silicates comme des anions efficaces. En ce qui concerne les cations, les ions calcium (Ca^{2+}) et zinc (Zn^{2+}) sont parmi les plus couramment employés. Actuellement, l'usage de ces inhibiteurs diminue progressivement, car certains d'entre eux sont nocifs pour l'environnement. C'est pour cette raison que leur utilisation est principalement limitée aux systèmes fermés, tels que certains circuits industriels, où nous pouvons en contrôler l'application de manière plus efficace [30, 31].

I.12. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :

Les inhibiteurs de corrosion dans un environnement acide sont des composés chimiques qui contribuent à freiner ou prévenir la corrosion des métaux en cas d'exposition à des acides. Ces inhibiteurs incluent principalement les composés azotés tels que les amines, les composés soufrés et les alcools acétyléniques. Ces composés fonctionnent en créant une barrière de protection sur le métal. Elles opèrent en déplaçant les molécules d'eau habituellement liées au métal, ce qui prévient les réactions de corrosion. Par exemple, l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des milieux acides a été étudiée à l'aide d'extraits de feuilles de fenouil. En outre, on utilise certains composés à cycles aromatiques riches en électrons pour inhiber la corrosion dans des acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) [32].

Partie 3 : Les inhibiteurs verts**I.13.Introduction :**

La corrosion est un enjeu qui détériore les métaux tels que l'acier, dans des milieux corrosifs. On a recours à des inhibiteurs de corrosion pour prévenir cette situation. Cependant, les produits chimiques conventionnels peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement et la santé. Les inhibiteurs naturels, dérivés de végétaux tels que les feuilles d'olive et de marjolaine, proposent une alternative davantage sécuritaire et écoresponsable. Ces produits naturels créent une barrière de protection sur les métaux, diminuant par conséquent la corrosion. Ils sont écologiques, peu nocifs et plus économiques que les produits chimiques de synthèse [33].

I.14.La définitions des inhibiteurs verts :

Les inhibiteurs verts de corrosion sont des substances naturelles utilisées pour ralentir ou empêcher la rouille et la dégradation des métaux. Ils sont extraits de plantes, d'algues ou de déchets agricoles et contiennent des composés comme les tanins, les flavonoïdes, les alcaloïdes et les huiles essentielles. Ces substances forment une couche protectrice sur la surface du métal, empêchant ainsi le contact avec l'eau et l'oxygène, qui causent la corrosion. Contrairement aux inhibiteurs chimiques traditionnels, les inhibiteurs verts sont biodégradables, non toxiques et respectueux de l'environnement. Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie pour protéger les structures métalliques, comme les pipelines, les réservoirs ou les machines, tout en réduisant les effets négatifs sur la nature et la santé humaine [34].

I.15.Propriétés des inhibiteurs verts :

Plusieurs composés organiques ont fait l'objet d'études concernant leur potentiel à lutter contre la corrosion, et il a été observé que ceux qui renferment des éléments tels que l'azote, le soufre et l'oxygène montrent une capacité inhibitrice significative. Les inhibiteurs provenant d'extraits végétaux sont désormais une ressource précieuse et écologique, Proposant une option aisément disponible et durable. Ces extraits contiennent une grande quantité de composés affichant une inhibition très efficace [35].

On désigne souvent les inhibiteurs nuisibles pour l'environnement sous le terme « inhibiteurs gris », tandis que ceux qui respectent l'environnement sont qualifiés d'« inhibiteurs verts ». Plusieurs options écologiques ont vu le jour récemment, y compris des composés biologiques, des acides aminés, des extraits botaniques et même des métaux rares. Ces options cherchent à substituer les inhibiteurs classiques par des solutions plus écologiques et pérennes [36].

I.16.Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion :

Plusieurs extraits de feuilles de plantes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux dans des milieux variés. Cependant, l'acier et ses alliages ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs à cause de leur utilisation fréquente dans l'industrie.

La Figure I.13 montre le nombre d'articles publiés dans la base de données Scopus jusqu'au **21 mai 2024**, sur le thème « *Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion verts* ». On remarque une augmentation importante du nombre de publications, ce qui montre un intérêt croissant pour ce sujet.

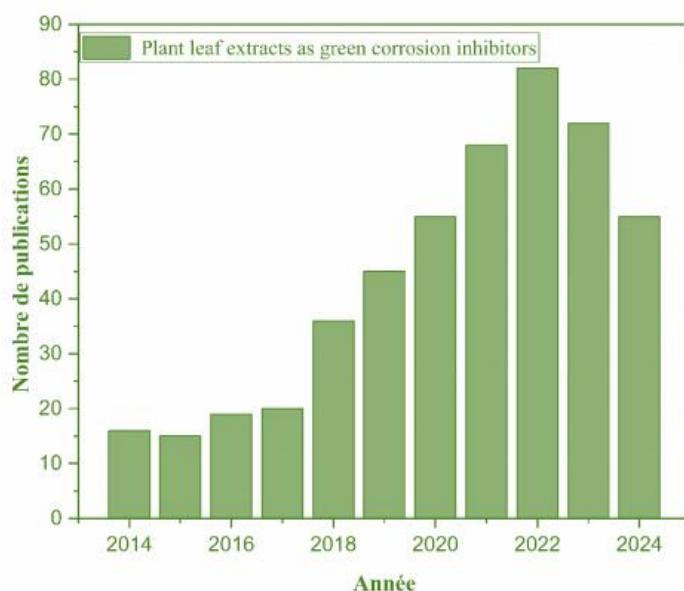


Figure I.13: Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024).

En effectuant une recherche plus précise en incluant le terme « acier » dans les mots clés précédents, le nombre d'articles recensés s'élève à 345/484, ce qui représente 71%. La

Figure illustrée La distribution des articles par année.

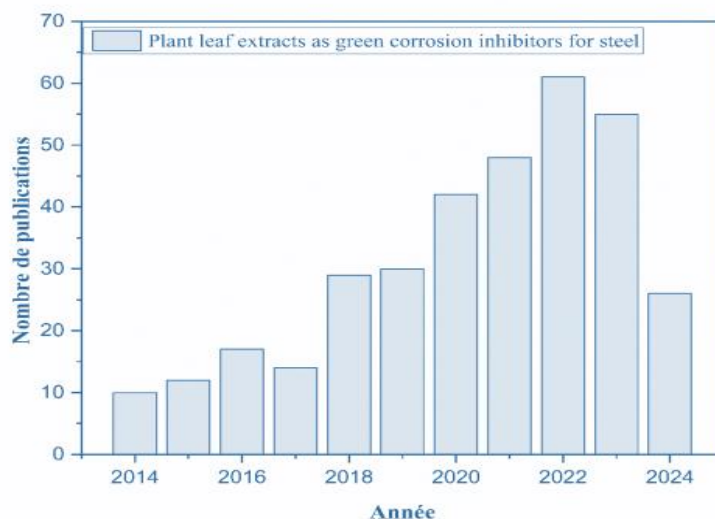


Figure I.14 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024).

L'application des extraits des feuilles de plantes comme inhibiteurs vert de la corrosion de l'acier en milieu acide représente 51% comme le montre la Figure I.15.

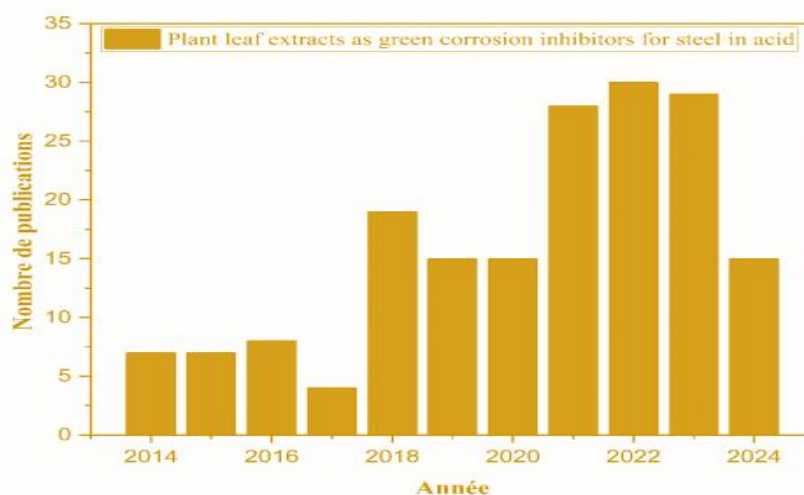


Figure I.15 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes en milieu acide (base de données Scopus de 2014 à 2024).

Dans cette section, on va présenter quelques travaux de recherche publiés ces dix dernières années, qui ont porté sur l'utilisation d'extraits de feuilles de plantes pour lutter contre la corrosion.

Velayutham Rajeswari et ses collègues (2014) ont étudié l'effet de deux extraits de feuilles : *Eleusine aegyptiaca* et *Croton rottleri*, pour inhiber la corrosion de la fonte dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M. Pour tester leur efficacité, ils ont utilisé plusieurs méthodes comme la perte de masse, la polarisation Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ils ont aussi analysé la surface des échantillons avec des techniques comme le FT-IR, l'UV-Visible et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats ont montré une bonne efficacité : 91 % pour *E. aegyptiaca* et 96 % pour *C. Rottleri* respectivement [37].

S. Noyel Victoria et ses collègues (2015) ont étudié l'effet de l'extrait alcoolique de feuilles de *Psidium guajava* (goyave) sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu d'acide phosphorique à 1 M. Pour ce faire, ils ont utilisé plusieurs techniques : la perte de masse, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La surface des échantillons a aussi été observée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Ils ont constaté que l'efficacité de l'inhibition augmentait avec la concentration de l'extrait, atteignant 89 % à 800 ppm. Cependant, cette efficacité diminuait légèrement à 87 % lorsque la concentration montait à 1200 ppm [38].

Ismat H. Ali (2016) a étudié le comportement de corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M, en présence d'extrait de feuilles de mogno. Les tests ont été réalisés à l'aide de plusieurs méthodes, notamment la perte de masse, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie électronique à balayage. L'efficacité d'inhibition la plus élevée mesurée était de 90,18 [39].

De leur côté, R.S. Nathiya et Vairamuthu Raj (2017) ont évalué l'effet inhibiteur des extraits aqueux (DCWE) et méthanoliques (DCME) de feuilles de *D. cochleata* sur la corrosion de l'aluminium dans une solution d'acide sulfurique à 1 M. Pour ce faire, ils ont utilisé la méthode de perte de masse, des mesures électrochimiques, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation des extraits a été effectuée grâce à la

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'efficacité de l'inhibition a atteint respectivement environ 95,09 % pour le DCME et 71,56 % pour le DCWE [40].

Yujie Qiang et ses collaborateurs (2018) ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M, en utilisant l'extrait de feuilles de Ginkgo (GLE). Ils ont employé des méthodes électrochimiques telles que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition. Pour analyser la morphologie et l'état de la surface, ils ont utilisé des techniques comme la microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM), la microscopie à force atomique (AFM), et la mesure du potentiel de charge nulle (PZC). Les résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition dépassait 90 % en présence de 200 mg/L de GLE à toutes les températures testées [41].

Ali Dehghani et ses collaborateurs (2019) ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'eucalyptus (ELE) sur la corrosion de l'acier doux (MS) dans une solution d'acide chlorhydrique. Cette étude combinait des approches expérimentales et théoriques. L'extrait d'eucalyptus a été caractérisé par des analyses FT-IR et UV-Vis, et l'inhibition de la corrosion a été évaluée grâce à des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique. Les morphologies de la surface métallique ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). L'efficacité d'inhibition obtenue était d'environ 88 % avec 800 ppm d'ELE après 5 heures d'exposition [42].

De leur côté, Le Thanh Dégarni et al. (2020) ont présenté l'extrait de feuilles de *Houttuynia cordata* comme un inhibiteur de corrosion vert de type mixte pour l'acier dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Ils ont utilisé plusieurs méthodes pour évaluer son efficacité : polarisation potentiodynamique (PD), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), résistance de polarisation linéaire (LPR), mesure gravimétrique et calculs théoriques. La morphologie de la surface et la composition de l'inhibiteur ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR), chromatographie en phase gazeuse couplée

à la spectrométrie de masse (GC-MS) et spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). L'inhibiteur a montré des performances exceptionnelles avec une efficacité de 98,3 % à 1500 ppm [43].

En 2021, Nayem Hossain et ses collaborateurs ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de *Paederia Foetida* sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M. Ils ont utilisé plusieurs méthodes pour évaluer l'inhibition : la perte de masse, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi que la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'efficacité d'inhibition maximale observée était de 73,77 % après 3 jours d'exposition [44].

Lixia Cao (2022) a préparé un extrait de feuilles de *Dimocarpus longan Lour* (DLLE) comme inhibiteur vert de corrosion pour le cuivre dans une solution d'acide sulfurique. Les performances anticorrosion de l'extrait ont été étudiées à l'aide de la polarisation potentiodynamique, de l'impédance électrochimique, de la microscopie électronique à balayage, de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et de calculs théoriques. L'efficacité d'inhibition obtenue était de 98 % à 318K [45].

En 2023, Fatma Kaya et ses collègues ont préparé des extraits de feuilles de *Rheum ribes* pour lutter contre la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M. L'efficacité de protection de l'extrait a été étudiée par résistance de polarisation linéaire, spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique. Les surfaces métalliques ont été observées par microscopie électronique à balayage, spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, mesure de l'angle de contact et microscopie à force atomique. À une concentration de 1000 ppm d'extrait, l'efficacité de protection était de 91,8 %, et elle augmentait avec l'ajout de KI [46].

En 2024, Xiong Sun a démontré l'efficacité des extraits de feuilles de *Metasequoia glyptostroboides* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux Q235 dans un milieu d'acide chlorhydrique à 1 M. Les tests ont été réalisés par analyse de perte de masse, spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectrophotométrie UV-visible ont été utilisées pour

caractériser l'extrait. Les surfaces métalliques ont été analysées par microscopie électronique à balayage, spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, mesure de l'angle de contact et microscopie à force atomique. À une concentration optimale de 500 ppm, l'efficacité inhibitrice a atteint 83,62 % [47].

I.17. Conclusion :

En conclusion, la lutte contre la corrosion nécessite une approche pluridisciplinaire, mêlant chimie, science des matériaux et ingénierie durable. Alors que les réglementations environnementales se durcissent, le développement d'inhibiteurs performants, économiques et écologiques restera un axe de recherche prioritaire, avec des retombées critiques pour la durabilité des infrastructures mondiales.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/techniques-du-batiment-connaître-les-matériaux-de-la-construction-43804210/la-corrosion-des-aciers-tba1054/presentation-de-la-corrosion-des-aciers-tba1054v2niv10001.html>.
- [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] Belhadj, N. (2018). Étude 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.
- [5] Videla, H. A., & Herrera, L. K. (2005). Microbiologically influenced corrosion : looking to the future. *International Microbiology*, 8(3), 169–180.
- [6] <https://sodiags.fr/5-principaux-types-de-corrosion/>.
- [7] Comité des techniciens ;1986, Reboul.M ; 2005.
- [8]<https://www.bernardoecenarro.com/fr/besa-lab/types-de-corrosion-et-categories-de-corrosivite/>.
- [9] <https://www.hilti.fr/engineering/article/les-principaux-types-de-corrosion/pzvjbpb>.
- [10] <https://www.univ-biskra.dz/enseignant/bensaada/corrosion.pdf>.
- [11] <https://www.swagelok.com/fr/toolbox/material-selection-guide/corrosion-types>.
- [12] <https://www.camfil.com/fr-fr/infos/electronique-optique/effets-de-la-corrosion>.
- [13] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>.
- [14] <https://selecdepol.fr/mesures-constructives/protéger-les-biens-métalliques-contre-la-corrosion>.
- [15] dieter-landolt: Corrosion et chimie de surface des métaux « traité des Matériaux ». Edition : Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12 (2003).

- [16] M. Lebrini : Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, (2005).
- [17] <https://www.univ-biskra.dz/enseignant/bensaada/corrosion.pdf>.
- [18] S. Ouchenane : Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E. Coli, Thèse de doctorat, université de Annaba (2013).
- [19] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere : Inhibiteur de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication (2002).
- [20] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection (1965).
- [21] P. Bommersbash, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, (2005).
- [22] univ-chlef.dz/ft/wp-content/uploads/2020/04/cours-de-corrosion-2020-1.pdf.
- [23] biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2022/03/LABBACI-Nour-el-Houda.pdf.
- [24] <http://eprints.univ-batna2.dz/978/1/inj%20YOUCEF%20AZOUZ%20AFAF.pdf>.
- [25] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/protection-contre-la-corrosion/inhibiteurs-de-corrosion>.
- [26] <http://processs.free.fr/page/inhibiteurs-corrosion/9126>.
- [27] <https://fr.chemtreat.com/cooling-systems-corrosion-inhibition/>.
- [28] <https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/inhibiteurs-de-corrosion/>.
- [29] corrosionsource.com/InterCorr/96, 1996.
- [30] <https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=3195038>.
- [31] Landolt, D. (1997) Traité des matériaux 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.
- [32] Chouafa S., & Teboula A. (2023). Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par l'extrait des feuilles de figuier (Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 – Guelma, Algérie). Université de Guelma.
- [33] <http://eprints.univ-batna2.dz/1860/1/hmadi%20latifa%20cd%202.pdf>.
- [34] <https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2022/05/Memoire-finalise.pdf> 24.

- [35] F.constantin , Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Université de Pitesti, Roumaine, 2011.
- [36] 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 H_2SO_4 2M, Mémoire de master, Université d'Oum el Bouaghi, Algérie, 2020.
- [37] V. Rajeswari, D. Kesavan, M. Gopiraman, P. Viswanathamurthi, K. Poonkuzhali, T. Palvannan, Appl. Surf. Sci. 314 (2014) 537-545.
- [38] S. Noyel Victoria, Rohith Prasad, R. Manivannan, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 2220-2238.
- [39] H. Ismat Ali, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 2130 – 2141.
- [40] R.S. Nathiya, R. Vairamuthu, Egypt. J. Pet. 26 (2017) 313-323.
- [41] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Corros. Sci. 133 (2018) 6-16.
- [42] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Biochem. 130 (2019) 107339.
- [43] L.T. Thanh, N.S.H. Vu, P.M.Q. Binh, V.A. Dao, V.T.H. Thu, P.V. Hien, C. Panaitescu, N.D. Nam, J. Mol. Liq. 315 (2020) 113787.
- [44] N. Hossain, M.A. Chowdhury, A.K.M. Parvez Iqbal, M.d. Sariful Islam, N.Y. Sheikh Omar, A.Z.A. Saifullah, Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 4 (2021) 100191.
- [45] L. Cao, Int. J. Electrochem. Sci. 17 (2022) 220743.
- [46] F. Kaya, R. Solmaz, İ.H. Geçibesler, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 143 (2023) 104712.
- [47] X. Sun, Int. J. Electrochem. Sci. 19 (2024) 100494.

***Chapitre II : Les différentes
Techniques
Pour évaluer l'efficacité inhibitrice***

II.1. Introduction :

La maîtrise de l'inhibition de la corrosion exige une compréhension approfondie des lois de base de la thermodynamique, de la chimie de surface et l'application des méthodes d'évaluation les plus récentes. Ce chapitre décrit les différentes méthodes utilisées dans cette étude [1].

II.2. Méthodes d'étude de corrosion générale :

Les techniques expérimentales utilisées pour évaluer le phénomène de corrosion peuvent être classées en deux catégories principales : les méthodes électrochimiques et les méthodes non électrochimiques. Parmi ces méthodes, on peut citer :

II.2.1. Méthode non électrochimique :**II.2.1.1. Méthode gravimétrique :**

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important. Elle évalue la corrosion en mesurant la perte de masse d'un échantillon métallique exposé à un milieu corrosif pendant un temps donné. Simple et accessible, elle est préférée à d'autres techniques plus complexes, mais ne permet pas d'analyser les mécanismes de corrosion [2].

II.2.1.1.1. Vitesse de la corrosion :

La vitesse de corrosion (V) : est déterminée par l'équation suivante :

$$v = \frac{\Delta m}{s.t} \text{ (g.h}^{-1}\text{.cm}^{-2}\text{)} \quad (\text{II.1})$$

Δm : la perte de masse en g déterminée par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

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

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

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

S : la surface totale exposée en cm^2 .

II.2.1.1.2. L'efficacité inhibitrice :

Il est donné par la formule suivante :

$$E = \frac{(V - V_{inh})}{V} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

V et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur [3].

II.2.1.2. Examen visuel et microscopique :

L'examen visuel et microscopique permet d'évaluer l'état de surface d'un métal corrodé, en détectant les dégradations visibles et en analysant en détail la morphologie des produits de corrosion pour mieux comprendre les mécanismes en jeu.

II.2.2. Méthode électrochimique :

L'étude électrochimique du comportement des aciers dans un environnement corrosif, avec ou sans inhibiteur, se base principalement sur l'analyse des courbes de polarisation et des droites de Tafel. Ces outils permettent de comprendre comment les aciers réagissent face à la corrosion et comment les inhibiteurs peuvent modifier ce comportement.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes principaux. Méthodes Stationnaires et Méthodes Non-Stationnaires ou Transitoires [4].

II.2.2.1. Méthodes stationnaires :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système qui se trouve dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique. Ces méthodes prennent en compte tous les couples redox présents dans la solution, ce qui permet d'analyser les réactions électrochimiques globales impliquées dans le processus de corrosion [5].

II.2.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) :

Il est une mesure électrochimique permettant d'évaluer l'état d'un métal en milieu corrosif. Il est déterminé en mesurant la différence de potentiel entre le métal et une électrode de référence, comme l'électrode au calomel saturé (ECS). Cette mesure reflète l'équilibre des réactions d'oxydation et de réduction à l'interface métal/électrolyte. Influencé par divers facteurs (nature du métal, composition, température), l'OCP est une méthode simple et non destructive, utilisée pour détecter la corrosion et évaluer l'état de passivation du métal [6].

II.2.2.1.2. 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 d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le Potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de Polarisation (R_p), les courants limites de diffusion [7,9].

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique, on distingue trois principaux types de cinétique [8].

- ✓ Cinétique de transfert de charge (activation).
- ✓ Cinétique mixte de transfert de charge.
- ✓ Diffusion.
- ✓ Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement ces 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.

Le tracé permet de valider les informations fournies par l'évolution du potentiel de corrosion et d'affiner leur interprétation en distinguant l'effet de l'inhibiteur sur les réactions élémentaires anodique et cathodique à l'électrode [9,7].

II.2.2.1.2.a. Méthode des droites de Tafel :

L'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion permet de déterminer le potentiel de corrosion E_{corr} , c'est-à-dire la même valeur qui est obtenue pendant la technique de potentiel à circuit ouvert, et le courant de corrosion (i_{corr}).

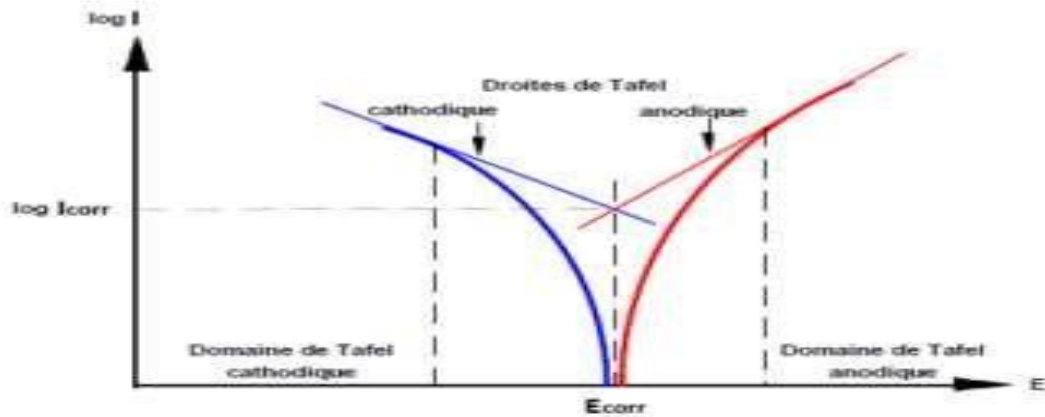


Figure II.1 : représente une courbe de polarisation typique en coordonnées $E = f(\log i)$.

II.2.2.1.2.b. Mesure de la résistance de polarisation R_p :

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu intrusive pour l'interface métal/milieu. Elle repose sur l'exploitation des caractéristiques des courbes ($i = f(E)$). Cette méthode consiste à appliquer un balayage de quelques millivolts autour du potentiel d'équilibre de la corrosion et à mesurer la variation de courant (Δi) correspondante.

L'inverse de la pente de la droite obtenue permet de calculer (R_p), selon la formule de Stern et Geary [10].

Pour une variation du potentiel donné, plus l'intensité varie et plus la R_p est faible. Par conséquent, une faible résistance de polarisation correspond à une forte vitesse de corrosion et Investment [11].

Grâce à la simplicité de son principe, cette méthode permet des mesures rapides. Cependant, leur interprétation reste complexe, car elles servent à déterminer les coefficients de Tafel b_a et b_c tout en étant principalement limitées aux mécanismes d'activation [12].

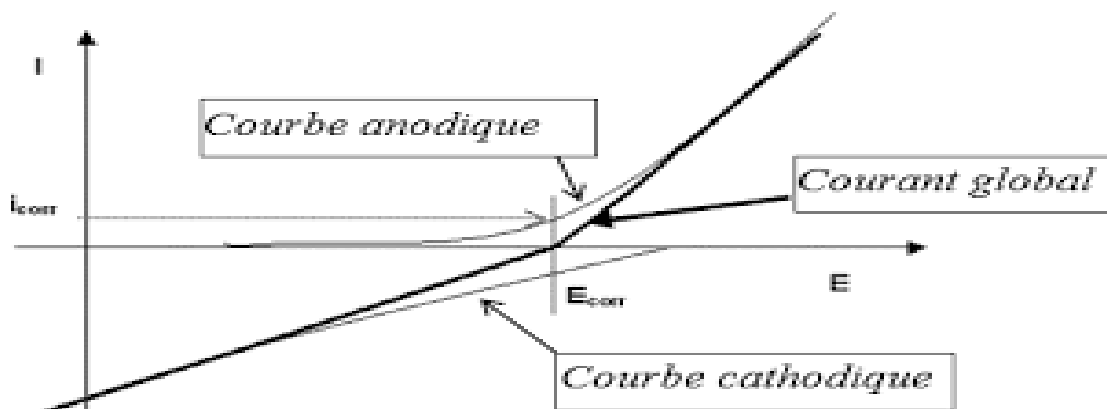


Figure II.2 : Courbe de polarisation $I = f(E)$.

II.2.2.2. Méthode transitoire (non stationnaire) :**II.2.2.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) :**

Un processus électrochimique global peut être segmenté en diverses réactions chimiques et/ou électrochimiques de base. Les méthodes électrochimiques stationnaires (tracé de courbes courant-potentiel stationnaires) sont utilisées pour identifier l'étape la plus lente qui restreint la rapidité de la réaction complète du processus. L'utilisation de méthodes non stationnaires, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique, offre la possibilité de différencier les diverses réactions élémentaires si leurs constantes temporelles sont suffisamment distinctes [13 ,14].

Principe :

La technique de l'impédance électrochimique, qui est non stationnaire, se base sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode/solution.

Les systèmes électrochimiques ne sont habituellement ni linéaires, ni fixes. Il est donc possible de mesurer leurs fonctions de transfert uniquement en employant des signaux à amplitude suffisamment faible, dans un point de fonctionnement que l'on présume quasi-stationnaire pendant la période de mesure. Dans ces circonstances, nous pouvons considérer que le comportement du système correspond à celui d'un système linéairement invariant dans le temps. L'impédance électrochimique est la technique qui consiste à superposer un potentiel sinusoïdal de faible amplitude et de fréquence déterminée à un potentiel de polarisation E constant, puis à mesurer la réaction du système en termes de courant. À l'inverse, $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant stable I_0 et, dans ce cas, le potentiel est enregistré figure.

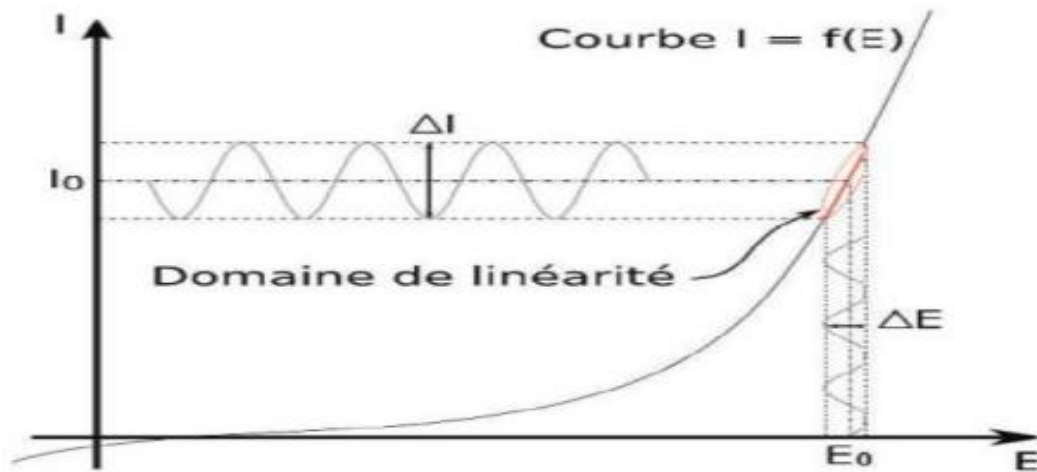


Figure II.3 : Schéma de principe d'impédance électrochimique.

La sélection du mode de régulation (en potentiel ou en courant) est déterminée par le système électrochimique, en particulier par la forme de sa courbe courant-potentiel [14,15].

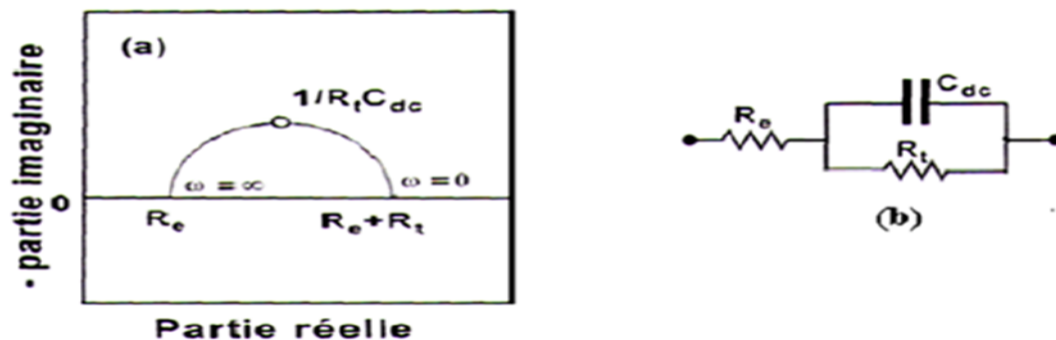


Figure II.4 :

a) diagramme d'impédance correspondant.

b) circuit équivalent : représentation simplifiée d'une interface électrochimique.

Pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion. L'impédance peut être décrite à l'aide de deux représentations. La première, en coordonnées cartésiennes, est obtenue par sa composante réelle et imaginaire, appelée représentation de Nyquist. La seconde, en coordonnées polaires, est définie par son amplitude $|Z|$, également connue sous le nom de représentation de Bode. Ces deux représentations illustrent comment Z varie en fonction de la fréquence f [16].

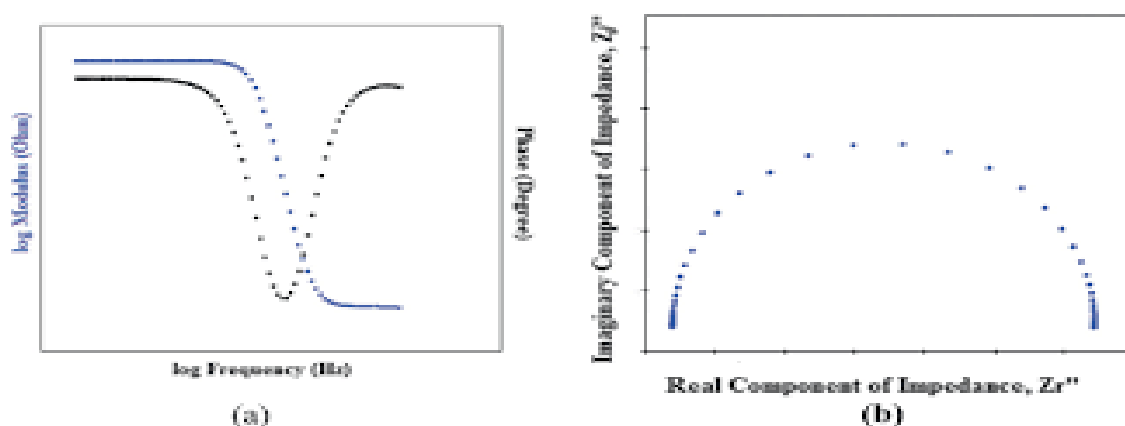
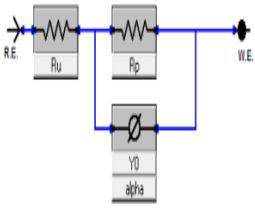
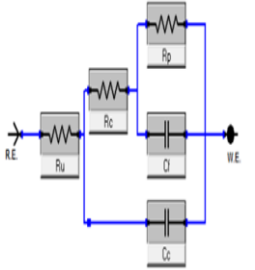
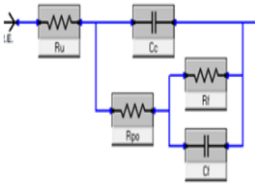
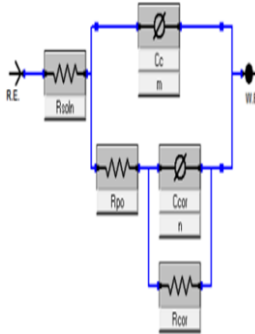


Figure II.5 : Représentation d'impédance électrochimique, (a) : bode et (b) : Nyquist.

L'analyse des données d'un modèle présumé pour fournir un modèle de circuit simple ou polyvalent équivalent approprié est ce qu'on nomme la modélisation des impédances électrochimiques. Il est donc nécessaire de respecter la logique physique du système : les processus qui se déroulent successivement sont connectés en série, tandis que les processus qui se déroulent simultanément sont raccordés en parallèle.

Tableau II.1 : Modèles standards des circuits équivalents [17].

Description	Schéma équivalent	Modèle
-Cellule Simple de Randles. -Le modèle le plus Courant utilisé pour le métal nu en solution.		Randles
-Une constante de Temps de Warburg. -Un élément de Warburg modélisé le processus de diffusion.		Modèle de Diffusion

- Élément de phase Similaire à la cellule Constant Remplaçant la capacité de double couche de Randles, mais avec le centre du demi-cercle se trouve en dessous de l'axe réel Sur un tracé de Nyquist.		CPE
- Un élément de phase Revêtement pour renforcer le fer à béton.		Fer à béton Revêtu
- Métal peint. - Les défauts sont inclus dans le modèle. par exemple les pores.		Métal peint
- Métal peint - Semblable au modèle de Métal peint mais avec des Constants éléments de phase Remplaçant la capacité De revêtement et la Capacité de double Couche.		Métal peint (Modifié)

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

L'analyse morphologique se concentre sur la forme et la structure des matériaux, tandis que l'analyse élémentaire détermine leur composition chimique. Ces techniques peuvent être couplées pour une compréhension plus approfondie des matériaux.

II.3.1. Spectroscopie infrarouge IR :

L'infrarouge (IR) spectroscopie est une méthode analytique efficace qui permet d'identifier la présence ou l'absence de groupes fonctionnels dans une molécule. Elle se base sur l'interaction des radiations électromagnétiques avec les divers liens chimiques dans une structure organique. Les vibrations moléculaires spécifiques, comme les étirements et déformations des liaisons atomiques, sont induites par les radiations infrarouges.

L'identification précise des groupes fonctionnels distinctifs est rendue possible grâce à la dépendance de ces vibrations à la nature des atomes concernés et à leur disposition. Pour le chimiste, la plage spectrale d'intérêt en IR va généralement de 4000 à 400 cm^{-1} . Au sein de cette gamme, l'absorption d'énergie par les liaisons provoque un changement des états vibrationnels de la molécule. Le spectre infrarouge obtenu montre plusieurs bandes d'absorption, indiquées en termes de nombre d'onde [18].

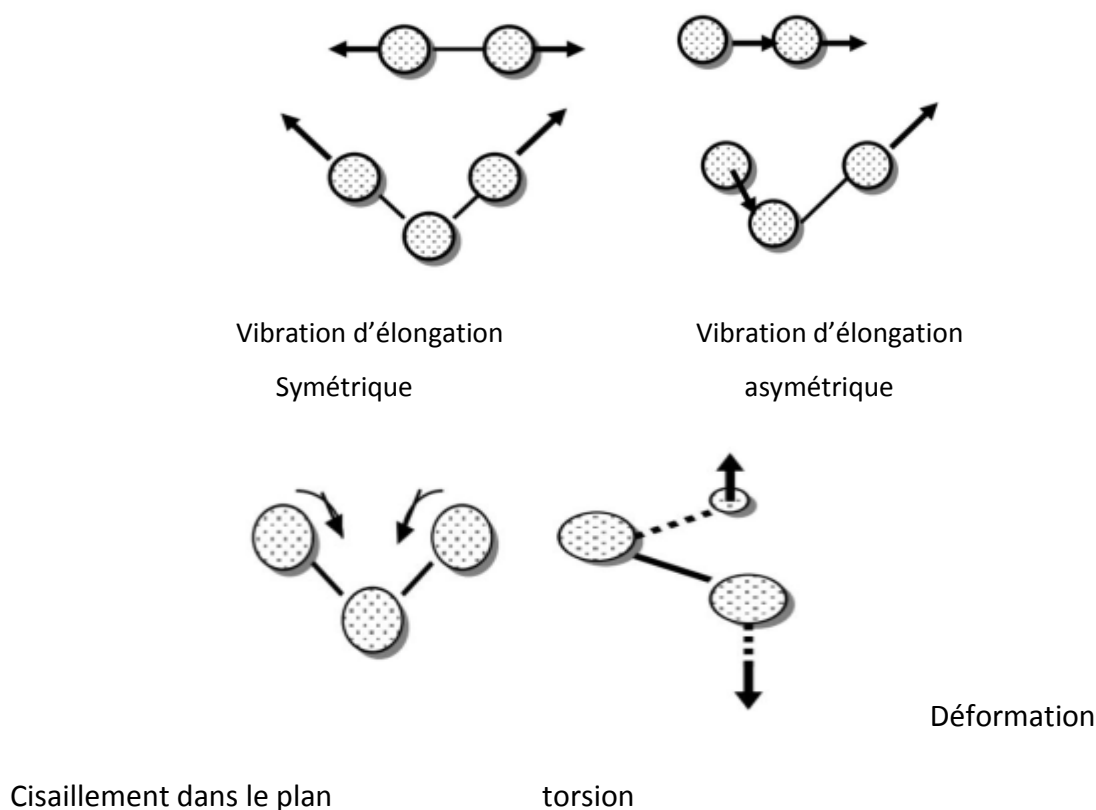


Figure II.6 : Types de vibration.

II.3.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis) :

L'analyse qualitative et quantitative est réalisée à l'aide de la spectrophotométrie dans l'ultraviolet et le visible. Elle s'appuie principalement sur le phénomène d'absorption de l'énergie lumineuse par une substance spécifique.

L'analyse spectrophotométrique UV-visible est une méthode appropriée pour mesurer la complexation, établir la stœchiométrie des complexes formés et déterminer leurs constantes d'équilibre.

Effectivement, en fonction des propriétés de complexation et d'absorption du ligand, on peut noter des changements spectraux qui sont propres à chaque élément métallique capable d'interagir avec lui.

Dans toutes les situations, la complexation des métaux lourds et des métaux de transition par les ligands analysés se traduit par une diminution ou une augmentation des intensités, avec des profils de spectres des complexes qui ressemblent à ceux des ligands libres (effet hypochrome) [19,20].

II.3.3. La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Microscopie Électronique à Balayage repose sur le phénomène des interactions entre les électrons et la matière, ce qui lui permet de générer des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB fonctionne sur le principe qu'un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon étudié, qui, en retour, réémet.

Quelques particules. Différents détecteurs analysent ces particules, ce qui permet de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface. Cette méthode, qui s'appuie sur l'analyse des photons X émis par un échantillon soumis au faisceau d'électrons incident, a permis de déterminer qualitativement la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. On fait appel à la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray) pour déterminer la composition chimique, en s'appuyant sur l'analyse des radiations X produites lors de l'interaction entre les électrons et la matière [20,19].

II.4. Les isothermes d'adsorption :

Décrivent la relation entre la quantité d'un adsorbat adsorbé sur une surface d'adsorbant et la pression (ou concentration) de l'adsorbat à température constante. Ces isothermes sont des outils essentiels pour comprendre les mécanismes d'adsorption et pour concevoir des

systèmes d'adsorption efficaces dans divers domaines, tels que l'environnement, la chimie et l'industrie [21].

II.4.1. Selon le modèle de Langmuir :

On suppose qu'il y a un nombre déterminé de sites à la surface. Chaque site n'est capable d'adsorber qu'une seule particule. De surcroît, étant donné que les interactions entre particules adsorbées sont omises, l'énergie d'adsorption reste constante [22].

La rapidité de l'adsorption est proportionnelle à la concentration d'inhibiteur C_{inh} et au pourcentage de sites d'adsorption non occupés $(1-\theta)$, en tenant compte que θ indique le pourcentage de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) \quad (II.3)$$

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

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (II.4)$$

A l'équilibre les deux vitesses sont égales :

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

Soit :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad (II.6)$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (II.7)$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (II.8)$$

Où :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} + C_{inh} \quad (II.9)$$

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est une droite de pente égale à l'unité.

II.4.2. Selon le modèle 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-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [23].

La formule pour le taux de recouvrement est la suivante :

$$\theta = \left(\frac{1}{\alpha}\right) \ln K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (II.10)$$

Où :

- α représente un paramètre tenant compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires au sein de la couche adsorbée.
- C_{inh} correspond à la concentration de l'inhibiteur dans la solution.
- K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption, qui est liée à l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp(\Delta G_{ads}^0 / RT) \quad (II.11)$$

-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 [24].

II.4.3. Selon le modèle 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 [25].

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \alpha \ln C_{inh} \quad (II.12)$$

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. Selon le modèle 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 : [26]

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-\alpha \cdot \theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (II.13)$$

Où :

K_{ads} : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.

α : 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 :

$$\Delta G = \Delta G^\circ \pm \alpha R \cdot T \quad (II.14)$$

II.5. Conclusion

En somme, l'étude de la corrosion repose sur une approche multidisciplinaire combinant des méthodes d'observation, de mesure gravimétrique et d'analyse électrochimique, renforcée par des techniques analytiques sophistiquées. Cette diversité méthodologique est indispensable pour une compréhension approfondie du phénomène, une évaluation fiable des risques et le développement de stratégies efficaces de prévention et de protection des matériaux.

Références bibliographiques

- [1] H. Birouk , O. Ben Meddour, Etude de l'effet inhibiteur du marrube blanc sur la corrosion de L'acier X42 dans le milieu H₂SO₄ 0.5M, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie,2022.
- [2] Antropov .L, 1st Butterworths,London,p.147, 1962, International Congress on Metallic Corrosion.
- [3] <https://journal.augc.asso.fr/index.php/ajce/article/download/ajce.35.1.6/1311/>.
- [4] <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2015-400-401-oct.-nov.-p96-vivier-hd.pdf>
- [5] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-et-expertise-en-corrosion-et-vieillissement-42499210/methodes-electrochimiques-appliquees-a-la-corrosion-cor810/>.
- [6] L. Oniciu, E. Constantinescu, « Electrochimie si corosiune », Editura Didactica si Pedagogica, Bucureset, (1982), 52-95.
- [7] H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [8] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [9] H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules. Bases de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [10] L. Din, J.P Millet, M. Abrudeau, « Comportement à la corrosion des alliages à base d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile », Bulletin Scientifique, Faculté de Génie Mécanique, Vol. 10, (2003), 29-35.
- [11] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarisation I: A Theretical « Analysis of the Slop of the Electrochemical Society », vol. 104, N° 1, (1957), 559-563.

- [12] N. Lebozec, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de Mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion », Thèse de doctorat Paris, (2000), pp. 7-10.
- [13] N. Bouamama, S. Madene, Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la en milieu marin, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [14] N. Bouamama, S. Madene, Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné.
- [15] de l'acier en milieu marin, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2015.
- [16] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des matériaux, vol.Presses polytechniques et universitaires Romandes, p. 552, 1997.
- [17] I.Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications.
- [18] Robert M Silverstein, Francis X Webster, David J Kiemle, Identification spectrométrique de composés organiques, 2ième édition, De Boeck.
- [19] L. Bouzidi : Synthèse, caractérisation structurale et application des ligands et complexes bases de Schiff comme inhibiteur de corrosion, Thèse de doctorat, Université de Sétif 2019.
- [20] L. Bouzidi : Synthèse, caractérisation structurale et application des ligands et complexes bases de Schiff comme inhibiteur de corrosion, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2019).
- [21] <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC5587542/>.
- [22] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993).
- [23] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en Thèse de doctorat, Université.
- [24] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de doctorat, Université de constantine, algérie ,2012.

[25] 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.

[26] 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 : Matériels et Méthodes Expérimentales

III.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les méthodes employées afin de mettre en relief leur valeur et leur importance dans l'analyse de l'efficacité inhibitrice de deux extraits de plante « feuilles d'olivier et Origan marjolaine ainsi que leurs mélange » à diverses concentrations, sur la corrosion de l'acier type A9, dans un environnement corrosif à base de chlorure d'hydrogène HCl (1M). Dans ce qui suit, nous détaillerons les conditions expérimentales ainsi que les diverses configurations que nous avons mises en place pour mener à bien cette étude.

III.2. Réactifs et matériels utilisés :**A. Réactifs :****Tableau III.1 :** Les réactifs utilisés lors de l'expérimentation.

Produits chimiques	Formules	Produits chimiques	Formules
Ethanol	C ₂ H ₆ O	Magnésium	Mg
Méthanol	CH ₃ OH	Chlorure de fer (III)	FeCl ₃
Acétone	C ₃ H ₆ O	Quercétine	C ₁₅ H ₁₀ O ₇
Acide chlorhydrique	HCl	Acide gallique	C ₇ H ₆ O ₅
Vanilline	C ₈ H ₈ O ₃	Folin Ciocalteu	H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀
Sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	Chlorure d'aluminium hexahydraté	AlCl ₃ (H ₂ O) ₆

B. Matériels de laboratoire :

Les équipements et verrerie utilisés sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Equipements et verrerie utilisés lors de l'expérimentation.

Etuve Mamert	Verre de montre
Balance	Barreau magnétique
Agitateur magnétique	Spatule
Tamis mécanique	Erlenmeyer
Fiole jaugée	Pipette pasteur
Bécher	Entonnoir

III.3. Conditions expérimentales :

III.3.1. Matériau d'étude :

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier doux de type A9, et sa composition chimique élémentaire en pourcentage [1] est précisée dans le tableau III.1 ci-après :

Tableau III.3: Composition chimique de l'acier A9.

Composant	Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fr
Pourcentage%	A9	0.1	0.29	0.04	0.004	0.005	0.07	0.034	0.007	0.011	99.439

Le pourcentage en fer est très élevé, elle de l'ordre de 99,439 %. 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.3.2. Préparations d'échantillons :

Des plaques de dimensions 2.9 cm x 0.9cm x 0.3cm ont été découpées à partir du matériau (figure III.3). Afin d'assurer la fiabilité des résultats, chaque plaque est soumise à un polissage de surface avec du papier abrasif de granulométrie toujours plus fine avant chaque test : P80/P320/P800/P1000/P1200/P2000 . Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourrait éventuellement rester à la surface, puis sécher à l'air libre.



Figure III. 1 : Les pièces acier A9 utilisés.

III.4. L'inhibiteur vert :

III.4.1. Feuille d'olivier :

Les feuilles d'olivier (FO) de la variété blanquette de Guelma ont été collectées au mois de janvier 2023 dans une ferme de Mr : MEKHANCHA LARBI Située à la wilaya de Guelma. Nous avons réalisé deux lavages avec de l'eau courante pour enlever la poussière et les impuretés qui peuvent être colées ou enrobées à l'intérieur des feuilles. Ces lavages sont suivis par un rinçage des feuilles à l'eau distillée. Après lavage, les feuilles sont égouttées dans air libre pendant 45 jours.

Le broyage des feuilles est effectué avec un mixeur électrique et la poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamis de diamètres 0,355 mm après de 0,125 mm pour enlever les particules de grande taille, la quantité obtenue est conditionnée dans une boîte bien fermé.

III.4.2. Origan Marjolaine :

Les feuilles d'Origan marjolaine (OM) « Petite plante aromatique vivace, Commune autour du bassin méditerranéen, elle est aujourd'hui principalement cultivée en Espagne et en Afrique du Nord » ont été obtenue du marché de la région de Guelma au cours de la saison 2025. Par la suite, elles sont mises à sécher à l'abri de la lumière et de l'humidité, à ambiante température.

Après séchage, la matière végétale a été réduite en poudre à l'aide d'un broyeur à hélice, de type « moulin à café électrique ». Nous avons utilisé un tamis de 0,355 mm pour enlever les particules de grande taille.



Figure III.2 : La feuille et la poudre de O.marjolaine.

III.5. Méthode d'extraction :

III.5.1. Extrait Origan marjolaine (OM) :

La préparation de l'extrait hydrométhanolique se fait par macération. La poudre de 60 g est laissée à macérer dans du méthanol à 80% pendant plusieurs jours sous agitation, Après filtration, le filtrat est évaporé dans un rotavapor à 45° puis lyophiliser, le lyophilisat est pesé pour calculer le rendement de l'extraction.

III.5.2. Extrait Feuilles d'olivier (FO) :

La préparation de l'extrait et hydrométhanolique se fait par macération. La poudre de 60 g est laissée à macérer dans du méthanol à 70% pendant 72 heures sous agitation, Après filtration, le filtrat est évaporé dans un rotavapor à 45° puis lyophiliser, le lyophilisat est pesé pour calculer le rendement de l'extraction.

Remarque :

Avec le même protocole, on a préparé un Extrait hydrométhanolique à partir de 30g de FO et 30g de OM (mélange M).

Tous les extraits ont été stockés dans des flacons en verre non transparent, gardés à l'abri de la lumière et à température ambiante jusqu'au moment de leur analyse (figure III.5).



Figure III.3: Filtration Des extraits (feuille d'olivier, marjolaine, mélange).

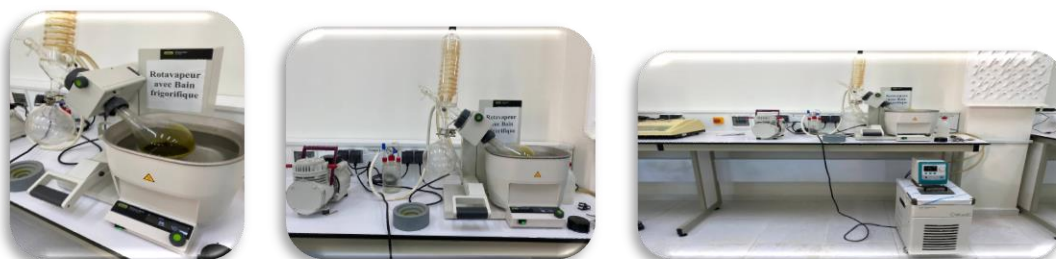


Figure III.4 : Évaporateur rotatif du model (« BuchiRotavapor R-300 Evaporation Systems »).

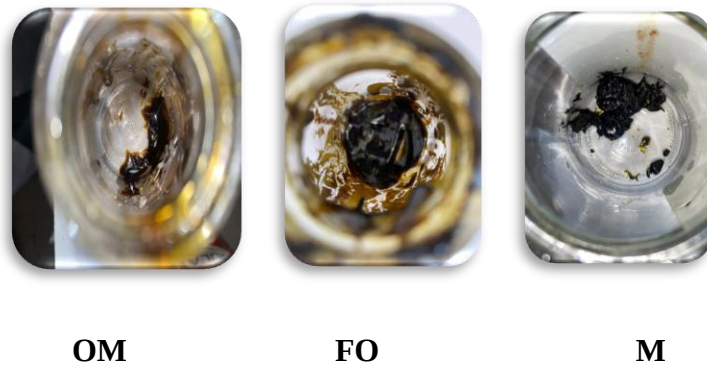


Figure III.5 : Les Extraits (feuilles d'olivier, O.Marjolaine, mélange).

III.6. Mesures de la conductivité et du pH :

Les mesures de pH et de conductivité ont été réalisées pour les différentes solutions : HCl, FO, OM et M. Pour cela, nous avons utilisé un conductimètre et un pH-mètre afin de déterminer les caractéristiques de chaque solution. Ces mesures nous ont permis de mieux comprendre l'environnement chimique dans lequel se produit la corrosion, avec ou sans l'ajout d'extraits naturels.

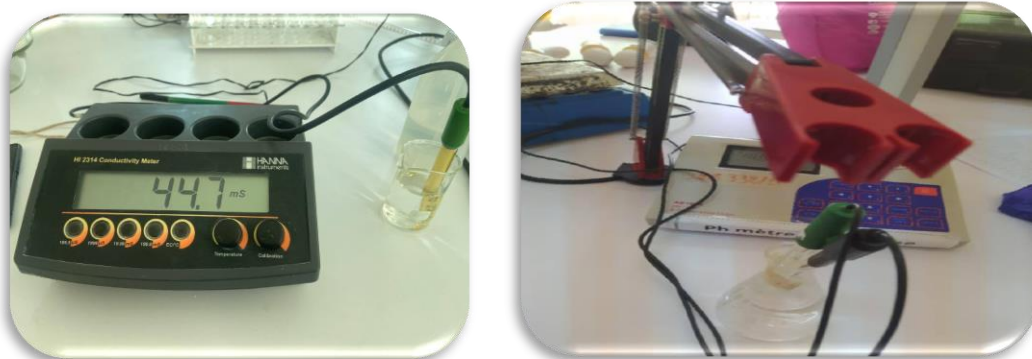


Figure III.6 : Appareils de mesure du PH et du conductimètre.

III.7. Calcul de rendement :

On peut déterminer le rendement de la plante en extrait sec en calculant le rapport suivant :

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

R : le rendement (%).

m_f : la masse finale obtenue après évaporation du solvant (g).

m_i : la masse initiale de la poudre (g).

Le schéma récapitulatif du protocole expérimental est représenté sur la figure III.6



Figure. III.7 : Schéma récapitulatif du protocole expérimental.

III.8. Tests d'identification :

Dans ce travail, les tests phytochimiques sont effectués sur une solution de l'extrait hydroalcoolique dissout dans du méthanol selon les méthodes décrites par Trease et Evans (1983) [2].

A. Flavonoïdes :

À 5 ml de chaque extrait, ajouté quelques gouttes de HCl concentré et quelques copeaux de magnésium. La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la couleur rouge ou orange.

B. Tanins :

Mélanger 2 ml de l'extrait avec 2 ml d'eau distillée, après ajouter 2 à 3 gouttes de la solution de FeCl_3 à 2%. La présence des tanins est indiquée par une coloration verdâtre ou bleu-noir.

III.9. Analyse de l'extrait hydrométhanolique :**III.9.1. Dosage des polyphénols :****Principe :**

Il repose sur la réduction en milieu alcalin de la mixture phosphotungstique phosphomolybdique du réactif de Folin par les groupes oxydables des composés phénoliques, ce qui entraîne la création de produits de réduction présentant une couleur bleue.

Ils montrent un pic d'absorption à 765 nm dont la force est proportionnelle à la concentration de polyphénols dans l'échantillon [3] .

Mode opératoire :

On ajoute 2.5 ml du réactif de Folin (dilué 10 fois) à 0.5 ml de l'échantillon ou du standard (préparés dans le méthanol), en effectuant des dilutions appropriées. Au bout de 4 minutes, on ajoute 2 ml d'une solution de carbonate de sodium (0,75%) au milieu réactionnel. Après une incubation de deux heures à température ambiante, on mesure l'absorbance à 765nm. L'évaluation de la concentration totale en polyphénols se fait à partir de la courbe d'étalonnage déterminée avec l'acide gallique ($200\mu g/ml$) et est exprimée en mg d'équivalent d'acide gallique par gramme d'extrait.

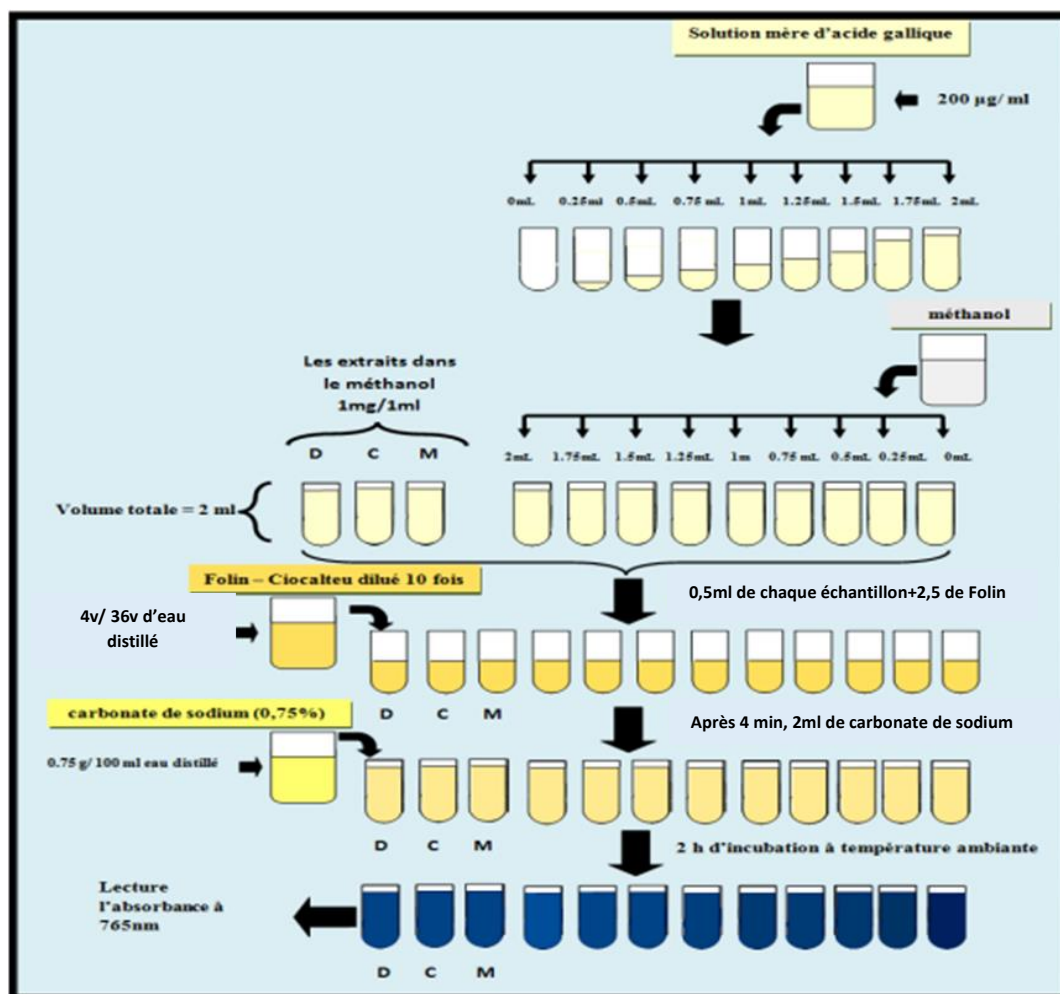


Figure III.8 : Protocole expérimental de dosage des polyphénols totaux [4].

III.9.2. Dosage des flavonoïdes :

Principe :

L'évaluation quantitative des flavonoïdes présents dans les extraits a été effectuée conformément à la Méthode utilisant le trichlorure d'aluminium (AlCl_3). Ce réactif crée un complexe flavonoïdes-Aluminium dont le pic d'absorption se situe à 430 nm [5].

Mode opératoire :

On prépare les échantillons en dissolvant 1 mg d'extrait dans 1 ml de méthanol. 1 ml de chaque échantillon est mélangé avec 1 ml de la solution d' AlCl_3 (2% dans le méthanol). Dix minutes après le commencement de la réaction, on mesure l'absorbance à 430 nm.

On établit une courbe standard distincte avec la quercétine (40 µg/ml) pour déterminer la concentration en flavonoïdes de chaque extrait. Les résultats de l'analyse sont indiqués en milligrammes équivalents de quercétine pour chaque gramme de lyophilisat.

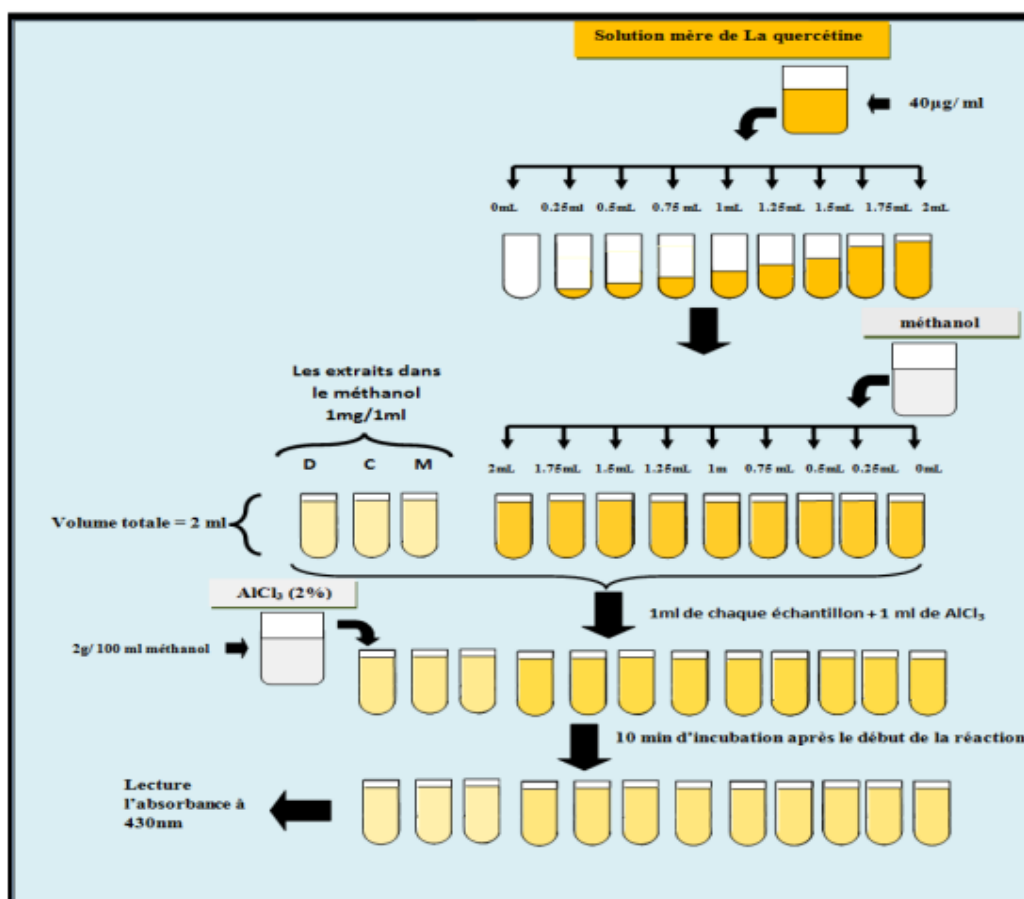


Figure III.9: Protocole expérimental de dosage des flavonoïdes [4].

III.9.3. Dosage des tanins :

Principe :

La méthode exposée par Julkunen-Titto (1985) a été utilisée pour déterminer la quantité de tanins condensés. La méthode colorimétrique, utilisant la vanilline avec l'HCl, est employée pour quantifier la teneur en tanins condensés des extraits. Cette technique repose sur l'interaction de la vanilline avec le groupement flavonoïde terminal des tanins condensés, entraînant la création de complexes rouges [6]. Cette réaction est due à la capacité des tanins à se convertir en anthocyanidols rouges par leur réaction avec la vanilline [7].

Mode opératoire :

On a incorporé 0,5 ml de l'extrait à 1,5 ml d'une solution de vanilline à 4% (élaborée dans le méthanol). On agite énergiquement le mélange obtenu et on y ajoute une quantité de 0.75ml d'HCl concentré. On laisse reposer le mélange obtenu à température ambiante dans une chambre noire pendant 20 minutes afin qu'il réagisse. On a procédé à la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde de 500 nm en utilisant comme référence un blanc composé d'une solution de 4% de vanilline.

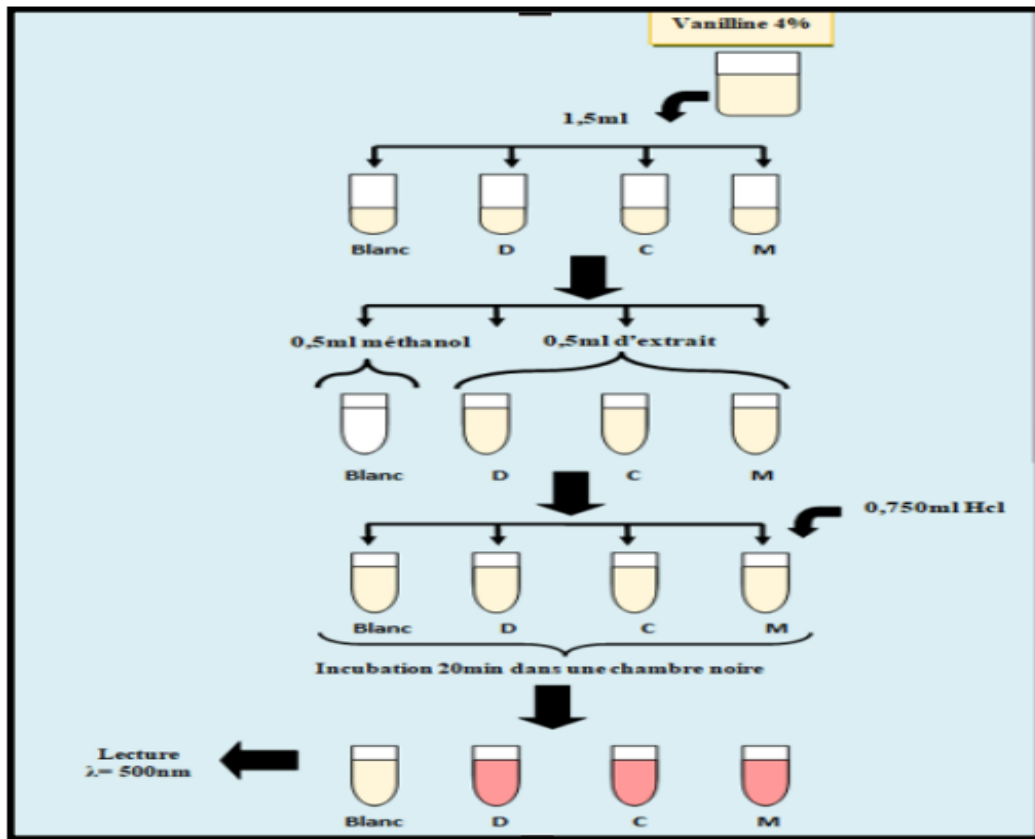


Figure III.10: Protocole expérimental de dosage des tanins [4].

III.10. Méthode d'étude expérimentale :

L'emploi des techniques électrochimiques est essentiel pour comprendre le phénomène de corrosion et saisir ses mécanismes. Néanmoins, la technique gravimétrique, qui est facile à mettre en œuvre et conserve l'atout d'offrir une mesure directe, demeure une méthode fondamentale et de référence. Effectivement, il est crucial de compléter les tests gravimétriques par des mesures électrochimiques stationnaires et transitoires afin de garantir l'exactitude des résultats obtenus et d'identifier le mécanisme présumé d'inhibition de la corrosion.

III.10.1. Méthode gravimétrique :

C'est une technique traditionnelle qui offre une évaluation directe de la vitesse moyenne de corrosion. Toutefois, sa reproductibilité n'est pas toujours satisfaisante, car son utilisation nécessite des conditions de dissolution générale et l'absence de formation d'une couche épaisse lors de la corrosion ou de son inhibition, ce qui peut restreindre son utilisation. Son application est assez simple et n'exige pas d'équipement considérable.

Cependant, cette technique ne facilite pas l'examen des procédés impliqués dans la corrosion. Elle implique l'évaluation de la diminution de masse, Δm , des échantillons en surface S durant la période d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La relation 2 fournit la vitesse de corrosion.

A. Milieu corrosif :

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%.

B. Protocole :

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un file support en polymère dans un b cher contenant 50 ml de HCl (1M).

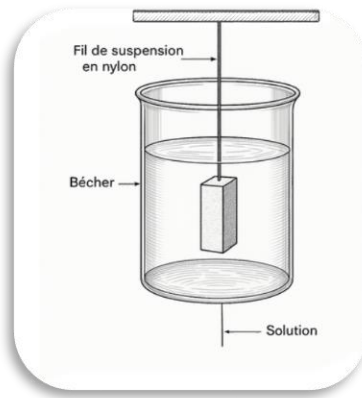


Figure III.11: Dispositif pour l tude gravim trique.

C. Mesure la vitesse de corrosion :

La formule suivante d finit la vitesse de la corrosion :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{III.2})$$

m_0 (mg) : la masse de l chantillon avant l essai.

m_1 (mg) : la masse de l chantillon apr s l essai.

Δm (mg) : la perte de masse de l chantillon.

L quation ci-dessous d termine la vitesse de corrosion (V) :

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

V : la vitesse de corrosion ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).

Δm : la perte de masse en (mg).

S : la surface expos e en (cm^2).

T : le temps d'exposition dans la solution (h).

III.11. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif :

III.11.1. Effet du temps sur la vitesse de la corrosion :

La vitesse de corrosion est déterminée pendant différents temps d'immersion (1h/2h/3h /4h /5h/6h), à température égale à 25°C (figure III.12).

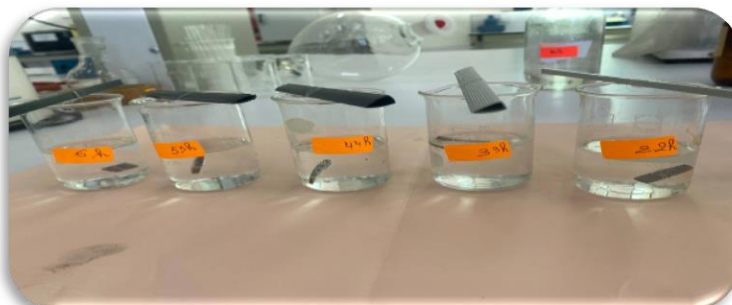


Figure III.12 : L'essai de la corrosion.

III.11.1.1 L'efficacité inhibitrice :

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

$$E \% = \frac{V - V_{inh}}{V} \cdot 100 \quad (III.4)$$

Et V_{inh} représente respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.11.2. Effet de la concentration sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion :

Pour étudier l'effet de la concentration sur l'efficacité d'inhibition, cinq béchers contenant de l'acier et l'extrait de chaque variété, préparés à des concentrations variables, ont été immergés pendant une durée déterminée (figure III.13).

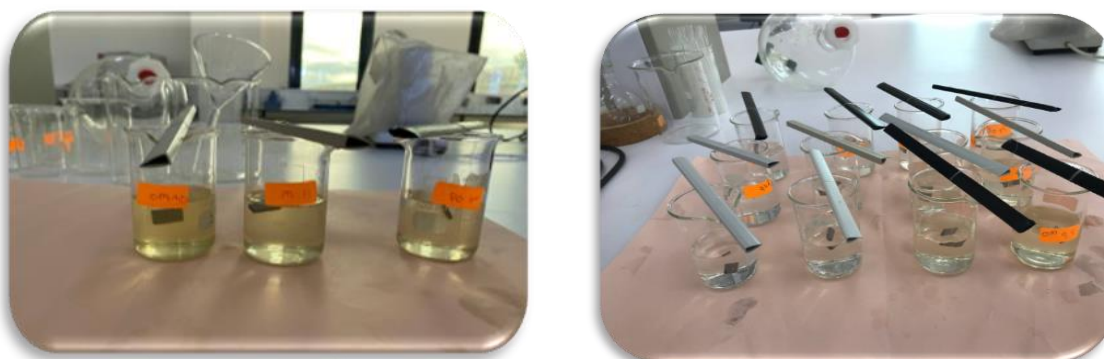


Figure III.13 : Immersion d'échantillons d'acier dans des solutions d'extraits à différentes concentrations.

III.11.3. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion :

Afin d'examiner l'impact de la température sur l'efficacité d'inhibition, nous avons immergé trois béchers contenant de l'acier et de l'extrait de chaque variété dans un bain-marie isotherme à diverses températures (30, 40 et 50°C) pendant une durée spécifiquement définie (figure III.14).

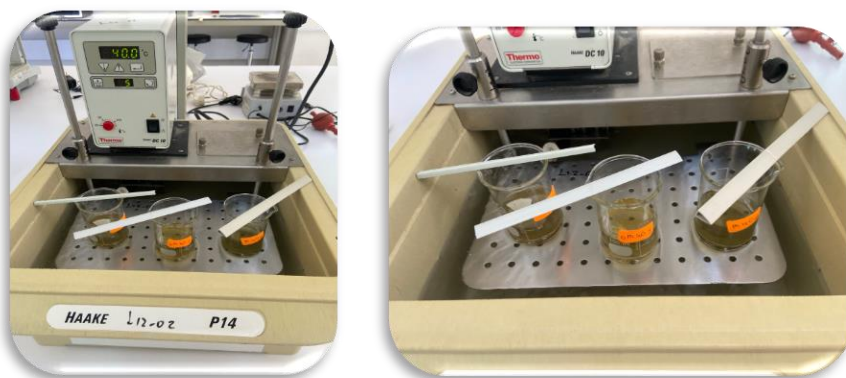


Figure III.14 : Bain marie isotherme « fisher scientific ».

Le principal inconvénient de cette technique est la difficulté à débarrasser totalement les produits de corrosion sans endommager le métal sous-jacent. Il est important de noter que la gravimétrie est la technique qui représente le mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se manifeste en réalité.

III.12. Étude électrochimique :

On peut déterminer l'adsorption des composés en surveillant le changement du potentiel en circuit ouvert au fur et à mesure du temps. Dans ce travail, les méthodes électrochimiques utilisées se classifient en deux groupes distincts : les techniques transitoires, également appelées méthodes non stationnaires (par exemple, la spectroscopie d'impédance électrochimique), et les techniques stationnaires (par exemple, les courbes de polarisation). Les mesures électrochimiques ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, AMETEK, USA). Les courbes de polarisation potentiodynamique et les tests d'impédance électrochimique ont été réalisés dans une cellule en verre contenant l'électrolyte et les trois électrodes conventionnelles. Une électrode de référence Ag/AgCl (KCl saturé) a été utilisée, tandis qu'un fil de Pt a servi d'électrode auxiliaire.

Les échantillons d'acier ont été employés comme électrode de travail, et une partie de 1 cm² a été exposée à la solution corrosive.



Figure III.15: Cellule électrochimique.

Avant de commencer les expériences, les électrodes ont été trempées dans la solution corrosive pour atteindre des valeurs stables du potentiel de circuit ouvert (OCP).

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été étudiées en balayant le potentiel de - 0,25 V à + 0,25 mv/ E_{cor} avec une vitesse de balayage de 5 mv/s. Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées en utilisant une plage de fréquence de 10 kHz à 10 mHz et une amplitude de 10 mV avec 5 points par décade. Le logiciel Z-view a été utilisé pour analyser les données tirées des diagrammes de Nyquist et de Bode.

III.13. Spectroscopie infrarouge :

Cette section a été mise en œuvre au sein du laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université de Guelma.

Le spectromètre en question est un Spectrum One de Perkin Elmer, fonctionnant grâce à un micro-ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition de données Spectrum. Ce dernier permet l'enregistrement des spectres dans la gamme du moyen infrarouge, selon la combinaison source/séparatrice/détecteur employée.



Figure III.16 : Spectromètre FTIR « Spectrum One ».

III.13.1. Prétraitements des données spectrales :

Les prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- ✓ La réduction du bruit dans les spectres.
- ✓ L'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base.
- ✓ L'affinage de la position des bandes d'absorption.
- ✓ L'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt.

III.13.2. Amélioration du signal :

Les spectres sont affectés par les propriétés physiques de l'échantillon (tailles et distribution des particules) et par des variations du chemin optique. Les prétraitements permettant d'améliorer le signal sont ainsi indispensables pour une meilleure analyse des données, en éliminant l'effet du bruit ou d'une déformation dans le spectre. Ces traitements comprennent :

- ✓ Correction linéaire de la ligne de base : Transforme une ligne de base pentue en une ligne de base horizontale.

III.14. Microscopie optique :

On a eu recours à la microscopie optique pour examiner les impacts de la corrosion sur les échantillons d'acier. À cet effet, nous avons eu recours à un microscope OPTIKA, qui offre la possibilité d'observer les détails de la surface du métal grâce à une excellente combinaison de lentilles et une source lumineuse LED. Cette constatation nous a permis de comparer la

condition de l'acier avant et après son exposition à la solution acide, avec ou sans inhibiteur, pour déterminer si l'extrait naturel préserve efficacement le métal contre la corrosion.



Figure III.17 : Microscope optique « OPTIKA ».

III.15. Conclusion

Ce Chapitre traite des techniques d'études et des conditions expérimentales, au cours desquelles nous examinerons l'impact de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux type A9 dans un environnement HCl 1 M grâce à trois extraits naturels, à savoir les feuilles d'olivier, l'origan marjolaine et leur mélange. Pour ce faire, on utilise la méthode de perte de masse ainsi que les techniques électrochimiques (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique). Par conséquent, nous allons définir certains paramètres thermodynamiques associés au processus de corrosion. Par la suite, nous procéderons à la caractérisation de la surface de l'acier doux à l'aide de la spectroscopie infrarouge (FTIR) et de la microscopie optique.

Références bibliographiques

- [1] Données fournies par le fournisseur de l'acier A9 (fiche technique interne)
- [2] Trease, GE et Evans, IC. (1983). Text book of pharmacognosy. 12th edn. London: Bailliere Tindall. P: 21–2.
- [3] Georgé, S., Brat, P., Alter, P., & Amiot, M. J. (2005). Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1370–1373.
- [4] https://dspace.univguelma.dz/jspui/bitstream/123456789/15165/1/GHAOUI_ABIR_F4.pdf
- [5] Bahorun, T., Luximon-Ramma, A., Crozier, A., & Aruoma, O. I. (1996). Total phenol, flavonoid, proanthocyanidin and vitamin C levels and antioxidant activities of Mauritian vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(5), 379–391.
- [6] Makkar, H. P. S. (2000). Quantification of tannins in tree and shrub foliage: A laboratory manual. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria. Schofield, P., Mbugua, D. M., & Pell, A. N. (2001). Analysis of condensed tannins: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 91(1–2), 21–40.
- [7] Sun, B., Ricardo-da-Silva, J. M., & Spranger, I. (1998). Critical factors of vanillin assay for catechins and proanthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4267–4274.

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'une formulation inhibitrice de corrosion utilisant des composés phénoliques extraits de plantes pour protéger l'acier en milieu acide. Dans cette étude, les feuilles d'olivier, l'origan (marjolaine) ainsi que leur mélange ont été utilisés comme sources naturelles d'inhibiteurs de corrosion. Deux techniques complémentaires ont été mises en œuvre : la méthode gravimétrique (perte de masse) et la méthode électrochimique.

La méthode gravimétrique vise à étudier l'influence de différents paramètres sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment la concentration de l'extrait, le temps d'immersion et la température. Elle permet d'évaluer la perte de masse de l'acier en présence et en absence d'inhibiteurs, et donc de déterminer leur efficacité.

La méthode électrochimique, quant à elle, permet de caractériser le type d'inhibition (anodique, cathodique ou mixte) et le mécanisme d'action des extraits testés. Elle fournit des informations précises sur la cinétique des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'acier en milieu corrosif.

L'objectif global de ce travail est donc d'évaluer et de comparer le pouvoir inhibiteur des extraits de feuilles d'olivier, d'origan, et de leur mélange, en vue d'une application efficace et écologique pour la protection de l'acier en milieu acide.

IV.2. Mesure du pH et de la Conductivité de chaque solution :

Cette section présente les résultats des mesures de pH et de conductivité des extraits dans une solution de HCl 1M de feuilles d'olivier (FO), d'Origan marjolaine (OM), et de leur mélange (M), afin d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques essentielles pour leur activité.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1 : les mesures effectuées du PH et conductivité.

Variétés	pH	Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}^2$)
Blanc (HCl 1M)	1.26	44.8
FO+ HCl	0.93	48.2
OM+ HCl	0.96	47.7
M+ HCl	1.06	38

Les extraits de feuilles d'olivier (FO), d'origan marjolaine (OM) et de leur mélange (M), lorsqu'ils sont ajoutés à une solution de HCl 1M, montrent des variations mineures du pH et de la conductivité par rapport au témoin (HCl seul). Ainsi, l'ajout de ces inhibiteurs ne change pas la structure chimique du HCl.

IV.3. Etude phytochimique :

Les composés phénoliques des feuilles d'olivier, de l'origan marjolaine et de leur mélange ont été extraits par la méthode de macération avant leur utilisation dans les tests de corrosion Tableau IV.2.

Le rendement de l'extraction est calculé par la relation suivante :

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

R : le rendement (%).

m_f : la masse finale obtenue après évaporation du solvant (g).

m_i : la masse initiale de la poudre (g).

Tableau IV.2 : Mesures effectuées.

	Macération		
Variétés	Feuille d'Olivier	O. Marjolaine	Mélange
Masse d'extrait (g)	15.05	3.58	6.44
Rendement(%)	25.09	5.97	10.74

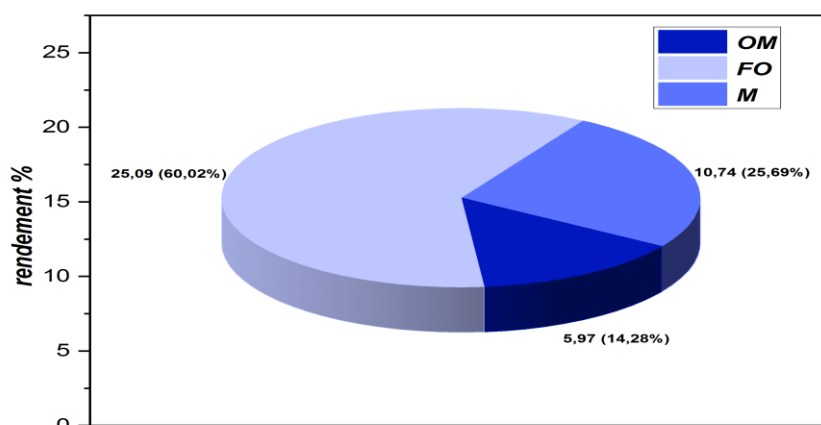


Figure IV.1 : Rendement de chaque variété.

L'extraction des composés phénoliques est plus élevée dans les feuilles d'olivier que dans celles de O.marjolaine ou dans leur mélange. Cela s'explique principalement par la richesse naturelle des feuilles d'olivier en composés phénoliques, qui se diffusent facilement dans le solvant. Le mélange, quant à lui, présente un rendement légèrement supérieur à celui de la marjolaine seule, grâce à la contribution des composés abondants dans l'olivier, ce qui augmente la quantité totale extraite. En revanche, l'O.marjolaine contient moins de composés phénoliques, ou ceux-ci sont plus difficiles à extraire, ce qui explique son rendement plus faible.

La méthode de macération a plusieurs avantages :

- ✓ Elle est facile à utiliser et ne demande pas de matériel compliqué.
- ✓ Elle permet d'extraire les composés doucement, sans les abîmer, surtout les polyphénols.
- ✓ Elle se fait souvent à température ambiante, ce qui protège les substances sensibles à la chaleur [1].

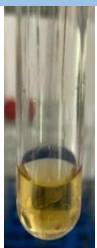
IV.4. Tests phytochimiques :

IV.4.1. Tests d'identification :

Les extraits obtenus à partir des feuilles d'olivier et de la O.marjolaine renferment une diversité de composés phénoliques aux structures variées. Pour mieux les identifier, nous avons effectué des tests phytochimiques ciblant les flavonoïdes et les tanins.

Les résultats sont présentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Résultats des tests de flavonoïde et tanins.

Variétés	test	La couleur	Le signe de la présence	Résultats
Feuille d'Olivier	Flavonoïde	Rouge ou orange	+	
	Tanins	Verdâtre ou bleu- noir	+	
O.Marjolaine	Flavonoïde	Rouge ou orange	+	
	Tanins	Verdâtre ou bleu- noir	+	

- ❖ Les analyses phytochimiques confirment la présence des flavonoïdes et tanins dans notre extrait, avec des résultats positifs pour l'ensemble des tests effectués.

IV.5. Analyse de l'extrait hydrométhanolique :

IV.5.1. Dosage des polyphénols :

La méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu a été utilisée pour déterminer la concentration en composés phénoliques totaux. La quantification a été réalisée en utilisant une courbe d'étalonnage linéaire de type ($y=ax$), basée sur des solutions standards d'acide gallique de diverses concentrations. Exprimée en (mg EAG/gES).

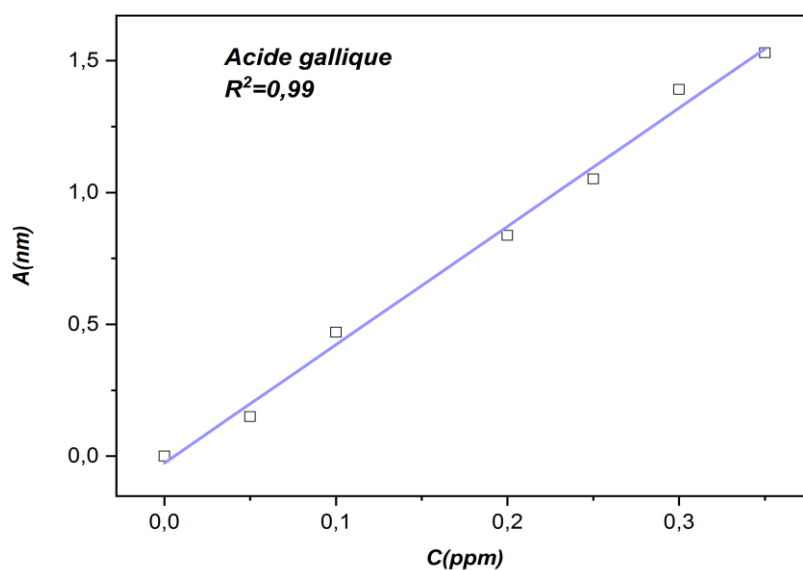


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique des polyphénols totaux sont résumés dans Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Concentration des polyphénols totaux de chaque variété.

Variétés	Feuille d'Olivier	O.Marjolaine	Mélange
Concentration du polyphénol (mgEAG/g d'extrait)	11.51	9.22	11.06

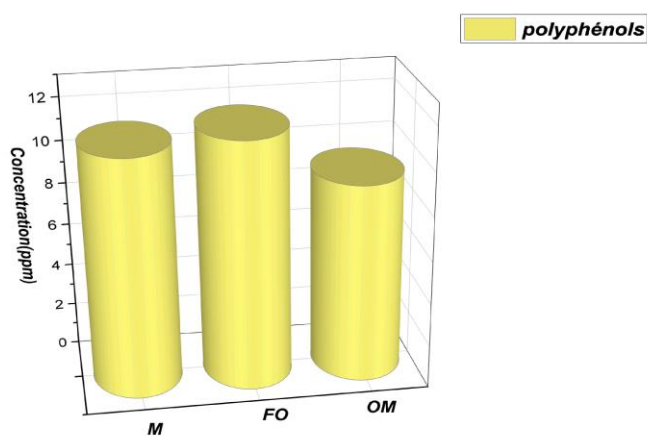


Figure IV.3 : Concentration des polyphénols totaux dans chaque variété.

Les résultats montrent que FO, OM et leur mélange (M) contiennent respectivement (11.51 mg EAG/g), (9.22 mg EAG/g) et (11.06 mg EAG/g).

IV.5.2. Dosage des flavonoïdes :

La détermination quantitative des flavonoïdes est exprimée en (mgEC/Gms) en utilisant l'équation ($y=ax+b$) de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage tracée par la quercétine.

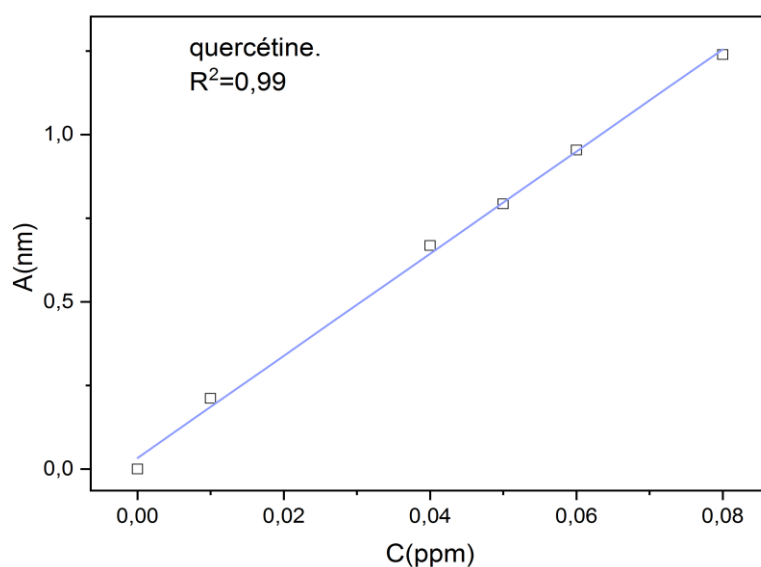


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage de la quercétine.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique des flavonoïdes sont résumés dans Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Concentration des flavonoïdes de chaque variété.

Variétés	Feuille d'Olivier	O. Marjolaine	Mélange
Concentration du flavonoïde (mgEQ/g d'extrait)	0.022	0.036	0.039

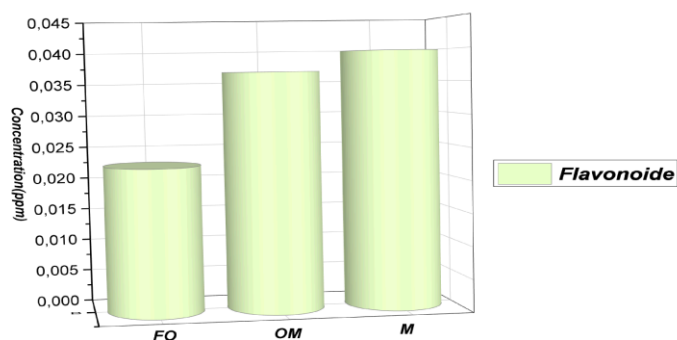


Figure IV.5 : Concentration du flavonoïde dans chaque variété.

Les résultats montrent que FO, OM et leur mélange (M) contiennent respectivement (0.022 mg EQ/g), (0.036 mg EQ/g) et (0.039 mg EQ/g).

IV.5.3. Dosage des tanins :

La détermination quantitative des tanins est exprimée en (mg EC/g), en utilisant l'équation ($y=ax+b$) de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage tracée par la catéchine.

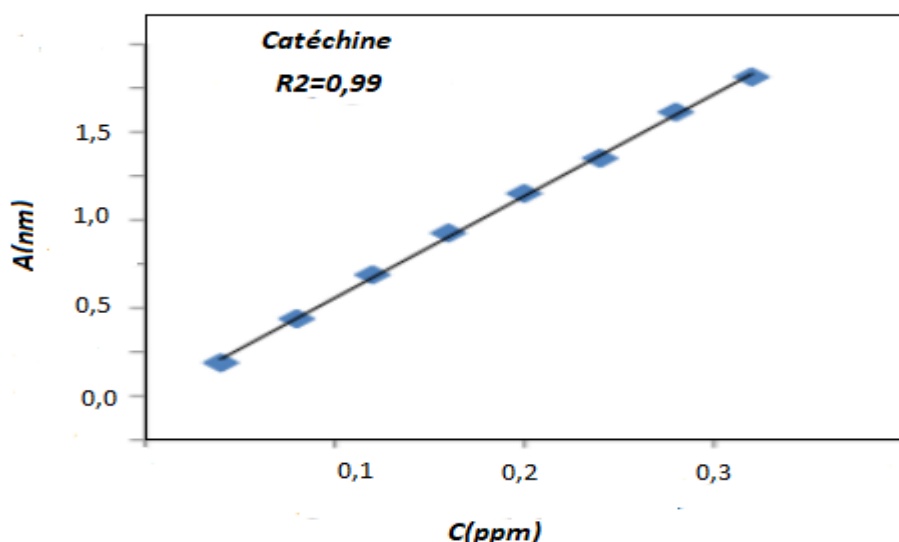
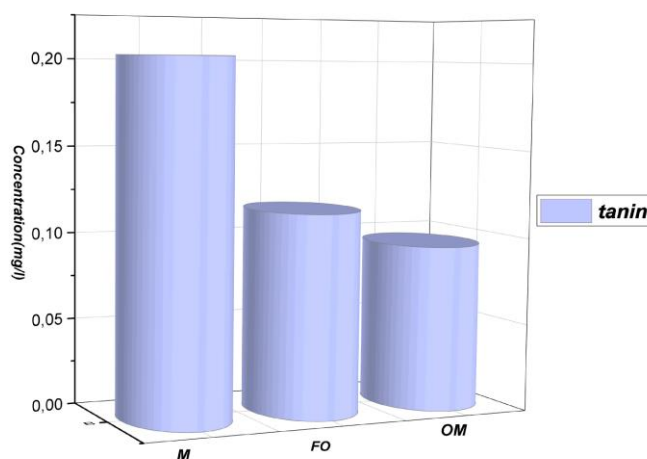


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage de la catéchine.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique des tanins sont résumés dans Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Concentration des tanins de chaque variété.

Variétés	Feuille d'Olivier	O.Marjolaine	Mélange
Concentration du tanin (mg EC/g)	0.116	0.094	0.202

**Figure IV.7** : Concentration du Tanin dans chaque variété.

Les résultats montrent que FO, OM et leur mélange (M) contiennent respectivement (0.116 mg EC/g), (0.094 mg EC/g) et (0.202 mg EC/g).

On constate que les deux plantes ainsi que leurs mélanges sont plus riches en polyphénols totaux.

IV.6. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif :

IV.6.1. Méthode de perte de masse :

Une série de mesures de perte de masse a été réalisée dans une solution corrosive de HCl 1M, en absence et en présence d'extraits de feuilles d'olivier, de O.marjolaine ainsi que de leur mélange, à différentes concentrations.

La vitesse de corrosion des échantillons d'acier (V_{corr}), exprimée en $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$, a été déterminée à l'aide de la méthode gravimétrique basée sur la perte de masse.

IV.6.1.1. Effet du temps d'immersion :

Le temps d'immersion constitue un facteur clé dans le processus de corrosion. Pour évaluer son influence sur la vitesse de corrosion de l'acier, des essais ont été réalisés avec différents temps d'immersion : 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures dans une solution de HCl 1M.

Les valeurs de la vitesse de corrosion au cours du temps sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction du temps.

t(h)	1	2	3	4	5
$V_{corr}(g.cm^{-2}.h^{-1})$	$23.6 \cdot 10^{-4}$	$10.1 \cdot 10^{-4}$	$11.7 \cdot 10^{-4}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$

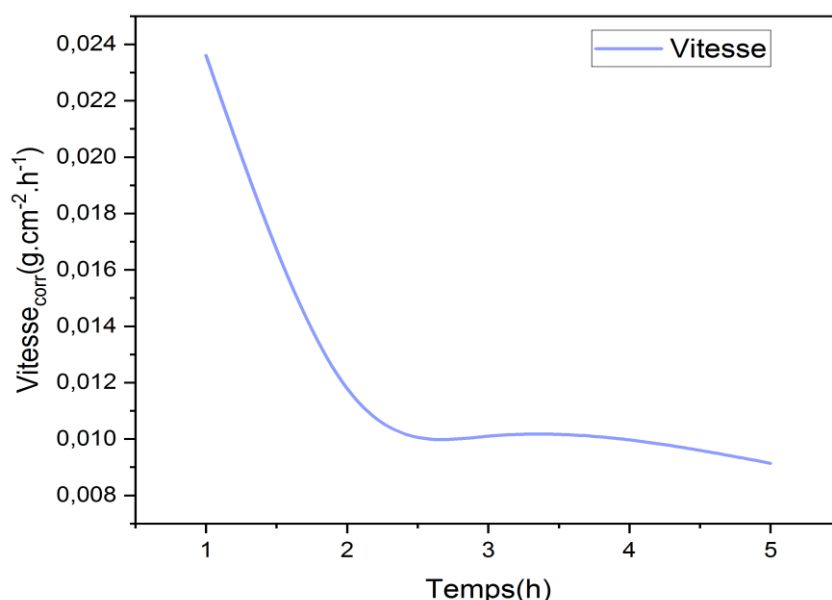


Figure IV.8 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans HCl 1M.

La figure IV.8 montre que la vitesse de corrosion de l'acier dans une solution de HCl 1M diminue progressivement avec l'allongement du temps d'immersion jusqu'à environ 2 heures. Ensuite, elle se stabilise ou diminue lentement.

Cette baisse s'explique par la formation spontanée d'une couche protectrice adsorbée à la surface du métal, limitant ainsi sa dissolution [2].

IV.7. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur vert :

IV.7.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion :

Dans cette partie de l'étude, des mesures gravimétriques ont été réalisées sur l'acier au carbone A9 dans un milieu de HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits de feuilles d'olivier, de O.marjolaine ainsi que de leur mélange. Les échantillons ont été immergés dans la solution corrosive pendant 2 heures, à une température de $22.5 \pm 2^\circ\text{C}$.

Le tableau IV.7 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V), taux de recouvrements et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%).

Tableau IV.8 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion en fonction de la concentration.

Macération							
Feuille d'olivier				O. Marjolaine			
C(ppm)	$V_{corr} \cdot 10^4$ ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	E(%)	θ	C(ppm)	$V_{corr} \cdot 10^4$ ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	E(%)	θ
1000	1.38	86.33	0.8633	1000	2.89	71.38	0.7138
500	2.43	75.94	0.7594	500	1.62	83.96	0.8396
250	2.21	78.11	0.7811	250	2.14	78.81	0.7881
100	1.8	82.17	0.8217	100	2.02	80.00	0.8000
50	1.11	89.00	0.8900	50	1.02	89.90	0.8990

Macération			
Mélange			
C(ppm)	$V_{corr} \cdot 10^4$ ($g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$)	E(%)	θ
1000	1.58	84.35	0.8435
500	2.13	78.91	0.7891
250	2.78	72.47	0.7247
100	1.16	88.51	0.8851
50	0.99	90.19	0.9019

- ❖ Ces résultats montrent que les deux extraits ainsi que leurs mélanges offrent une meilleure protection en terme Quantité/pouvoir protecteur.

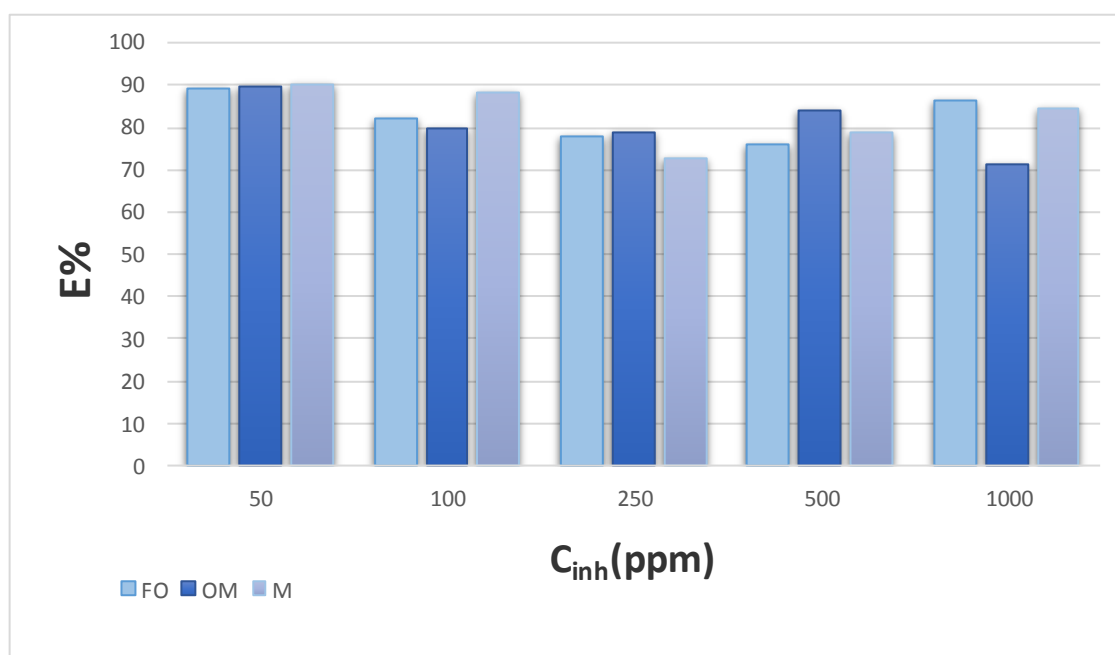


Figure IV.9 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

Contrairement aux attentes générales, il a été observé que l'efficacité inhibitrice maximale (90%) peut être atteinte à des concentrations plus faibles de l'inhibiteur (50ppm). Ce phénomène est attribué à une adsorption efficace des composés actifs sur la surface métallique, même à faible dose. À des concentrations plus élevées, une saturation de la surface ou une réorganisation des molécules adsorbées peut limiter leur efficacité, voire favoriser une interaction moins stable avec le métal [3].

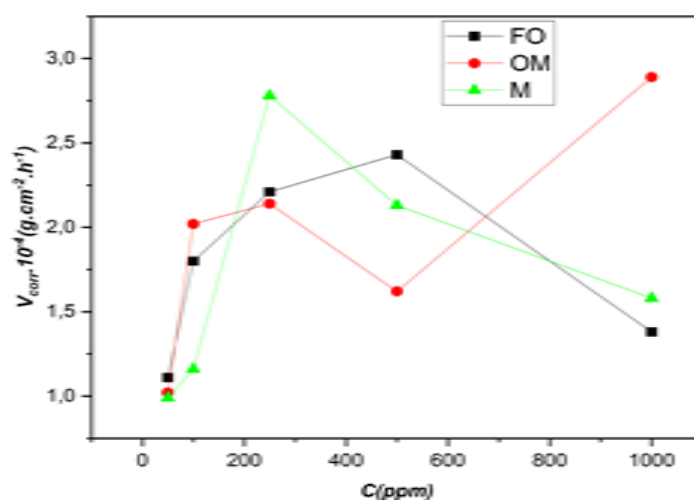


Figure IV.10 : Vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M et des inhibiteurs avec addition de différentes concentrations.

- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion et parallèle à l'augmentation du taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice. Ce comportement est dû à l'adsorption d'inhibiteur sur les sites les plus actifs, formant ainsi une couche protectrice [4].

IV.7.2. Effet de la température sur la vitesse de la corrosion :

Nous avons représenté sur le tableau IV.9 l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion.

Tableau IV.9 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion en fonction de la température.

Variétés	T(°C)	V_{corr} (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	E(%)
Blanc	20	10.10	-	-
	30	13.26	-	-
	40	23.05	-	-
	50	47.13	-	-
FO	20	5.22	0.4831	48.31
	30	4.40	0.6681	66.81
	40	2.32	0.8993	89.93
	50	3.15	0.9331	93.31
OM	20	2.80	0.7227	72.27
	30	3.40	0.7435	74.35
	40	5.21	0.7739	77.39
	50	5.28	0.8879	88.79
M	20	4.24	0.5801	58.01
	30	3.68	0.7224	72.24
	40	3.48	0.8490	84.90
	50	4.01	0.9149	91.49

- ✓ Dans tous les cas, la vitesse de corrosion ne suit pas une évolution stable en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent des variations irrégulières, ce qui suggère que la dissolution du métal ne dépend pas uniquement de la température, mais pourrait également être influencée par d'autres facteurs comme la stabilité de la couche inhibitrice ou la désorption des composés actifs [5].
- ✓ La diminution de l'efficacité inhibitrice indique un phénomène de désorption.
- ✓ L'efficacité inhibitrice ainsi que le taux de recouvrement augmentent avec l'élévation de la température. Ce comportement a été interprété par Ammar et collaborateurs comme résultant d'interactions spécifiques entre la surface du fer et l'inhibiteur [6].

- ✓ Singh et collaborateurs expliquent cette amélioration de l'efficacité inhibitrice par une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption due à la hausse de la température [7].
- ✓ Selon Ivanov, l'augmentation de l'efficacité inhibitrice (E%) avec la température reflète un changement dans le mode d'adsorption : l'inhibiteur est physiquement adsorbé à basse température, tandis que la chimisorption devient prédominante à température plus élevée [8].

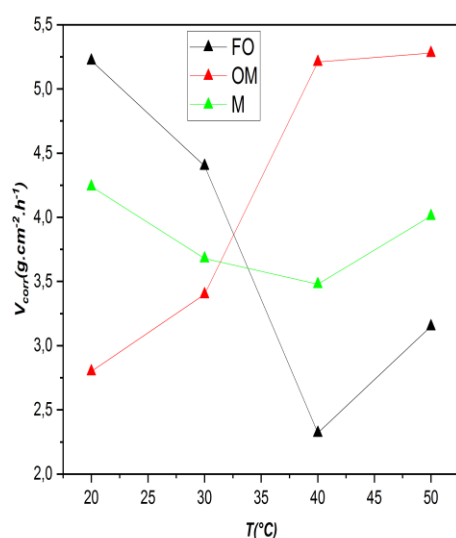


Figure IV.11: Effet de la température sur
L'efficacité inhibitrice de l'acier
En milieu HCl 1M.

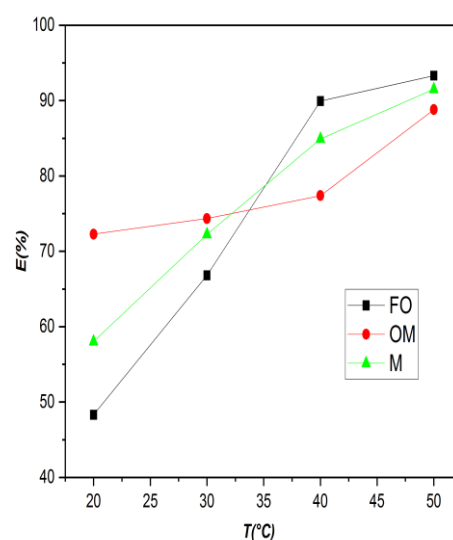


Figure IV.12: Effet de la température sur
la vitesse de la corrosion de l'acier
En milieu HCl 1M.

IV.8. Paramètres d'activation :

Afin de mieux comprendre le mécanisme de corrosion, certains paramètres d'activation tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie standard d'activation (ΔH°_a) et l'entropie standard d'activation (ΔS°_a) ont été déterminés. Cette évaluation repose sur l'analyse de l'effet de la température, en s'appuyant sur la loi d'Arrhenius ainsi que sur l'équation de transition d'Arrhenius [9].

$$v = k e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (IV.2)$$

$$v = \frac{RT}{Nh} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (IV.3)$$

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 des extraits de feuilles d'olivier, d'O. marjolaine et de leur mélange, est présentée dans la figure IV.13. À partir des droites obtenues, il est possible de déterminer les énergies d'activation correspondantes à chaque extrait à partir de relation. (IV.3)

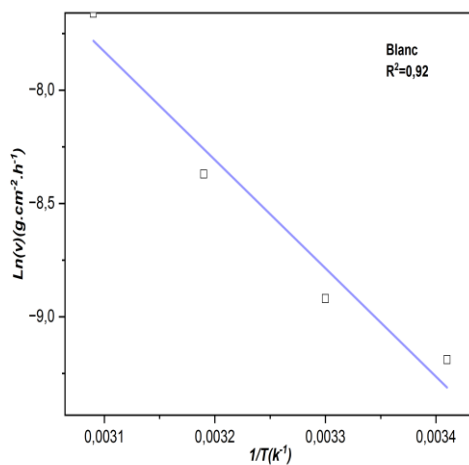


Figure IV.13 : Variation de Ln (V) en Fonction de l'inverse de la température du Blanc.

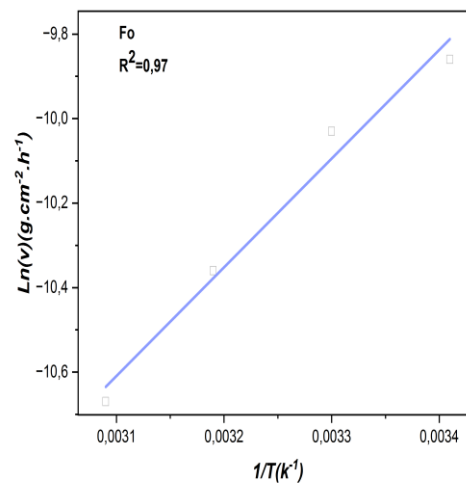


Figure IV.14 : Variation de Ln (V) en fonction de l'inverse de la température du FO.

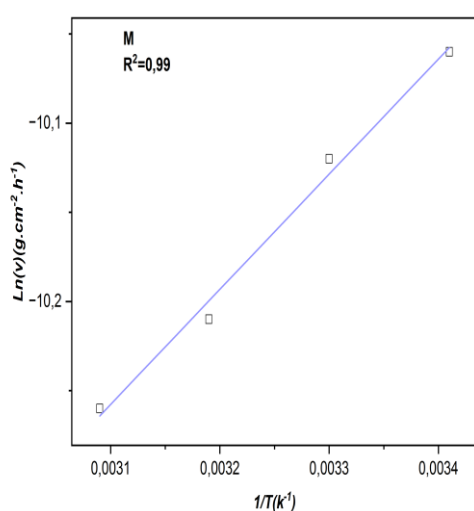


Figure IV.15 : Variation de Ln (V) en Fonction de l'inverse de la température du M.

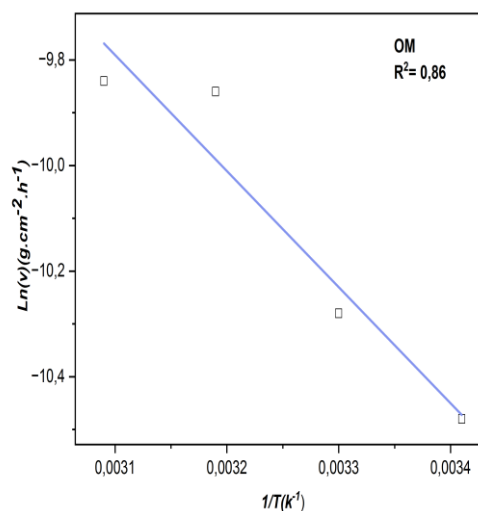


Figure IV.16 : Variation de Ln (V) en fonction de l'inverse de la température du OM.

La figure IV.13 illustre la variation du logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\ln v = f(1/T)$ est une droite pour les différentes variétés sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation.

Tableau IV.10 : les valeurs d'énergies d'activation de chaque variété.

Variétés	R^2	pente	$E_a (J \cdot mol^{-1})$
Blanc	0.92	-8.62081	71.63
FO	0.97	-10.0971	83.90
OM	0.86	-10.2481	85.16
M	0.99	-10.3647	86.13

- ✓ La **diminution** de l'énergie d'activation (E_a) en présence d'inhibiteurs est généralement le signe d'un processus de **chimisorption**, impliquant la formation de liaisons chimiques fortes entre les inhibiteurs et la surface métallique [10].
- ✓ En revanche, une **augmentation** des valeurs de E_a indique plutôt un mécanisme de **physisorption**, caractérisé par des interactions faibles, principalement électrostatiques [11].

- ✓ D'après les résultats présentés dans le tableau IV.10, on observe une **augmentation de l'énergie d'activation** en présence des inhibiteurs. Cette observation suggère que le mécanisme d'inhibition mis en jeu est dominé par la **physiorption**, due à des **interactions électrostatiques** entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier A9 [12].
- ✓ Par ailleurs, l'étude des paramètres thermodynamiques associés permettrait de mieux caractériser la nature de l'adsorption et la spontanéité du processus. Ces paramètres, tels que l'enthalpie et l'entropie d'activation, peuvent être déduits à partir de relations dérivées de l'équation d'Arrhenius, bien qu'ils ne soient pas explicitement présentés ici [13].
- ✓ La variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(-\Delta H^\circ_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S^\circ_a/R)$ (figure IV.17). Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH°_a et ΔS°_a .

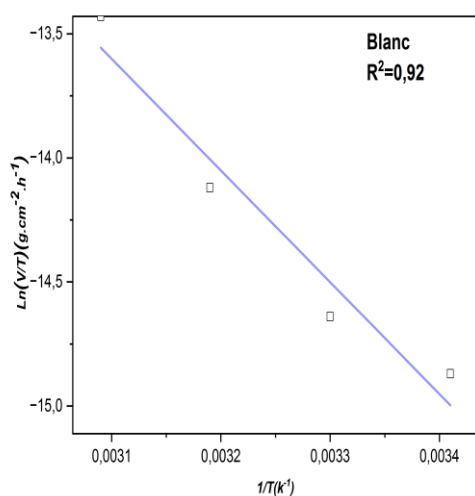


Figure IV.17 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température
Du blanc.

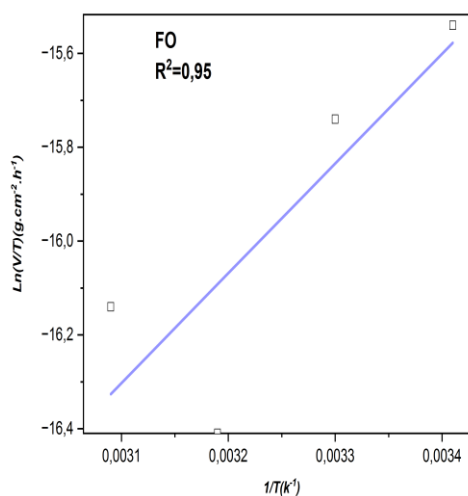


Figure IV.18 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température
Du FO.

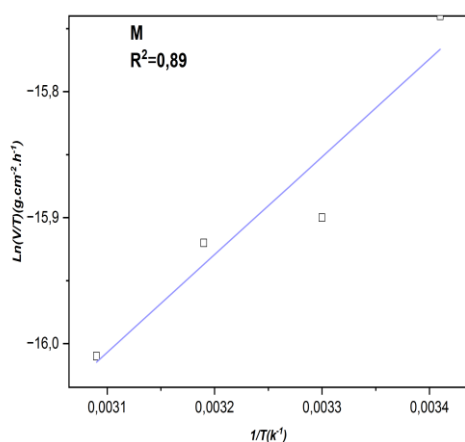


Figure IV.19 : Variation de $\text{Ln}(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température
Du M.

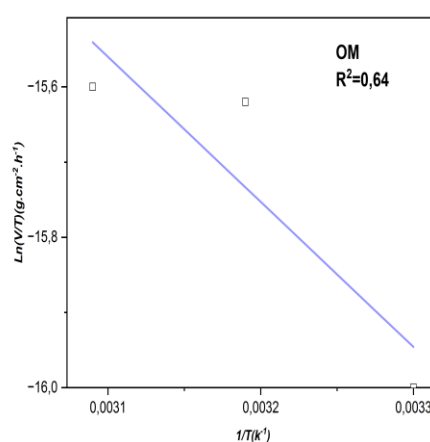


Figure IV.20 : Variation de $\text{Ln}(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température
Du OM.

Tableau IV.11 : les valeurs d'enthalpie ΔH et entropie ΔS d'activation de chaque variété.

Variétés	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
Blanc	37.429	-309.13
Feuille d'olivier	19.454	-333.64
Marjolaine	16.050	-326.40
Mélange	6.455	-330.23

- ✓ Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation montrent que la dissolution de l'acier est un processus qui absorbe de l'énergie, ce qui signifie qu'il faut fournir un certain effort pour que la réaction commence. Cela explique aussi pourquoi l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la température : plus il y a d'énergie disponible, plus le complexe formé entre l'inhibiteur et la surface du métal est stable.
- ✓ D'autre part, les valeurs négatives importantes de l'entropie d'activation révèlent que, lors de la transformation, les molécules inhibitrices s'organisent de manière bien ordonnée autour des sites actifs du métal, au lieu de se disperser. Cette organisation crée un complexe stable dans la solution, ce qui ralentit la corrosion de manière efficace [14].
- ❖ En résumé, ces résultats montrent que l'inhibition repose sur une interaction précise et bien structurée entre l'inhibiteur et la surface métallique, empêchant ainsi les agents corrosifs d'atteindre les zones sensibles.

IV.9. Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits des feuilles d'olivier, d'O. marjolaine, ainsi que leur mélange, est le résultat de l'adsorption de ces composés naturels sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour ce système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à température ambiante. Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été ciblées afin de vérifier le mécanisme d'adsorption. Le coefficient de corrélation a été utilisé comme critère de choix de l'isotherme la plus appropriée.

Les relations pour les courbes :

$$\text{Langmuir : } \frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh}) \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Temkin : } \theta = f(\ln C_{inh}) \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Freundlich : } \theta = f(C_{inh}) \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{Frumken : } \ln \left[C_{inh} \cdot \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \right] = f(\theta) \quad (\text{IV.7})$$

Les résultats trouvés sont donnés par le tableau (IV.12).

Tableau IV.12 : les coefficients de détermination d'isothermes d'adsorption.

Inhibiteurs	Type d'isotherme d'adsorption	R^2
FO	Langmuir	0.99
	Temkin	0.90
	Freundlich	0.62
	Frumken	0.96
OM	Langmuir	0.99
	Temkin	0.42
	Freundlich	0.42
	Frumken	0.66
M	Langmuir	0.99
	Temkin	0.46
	Freundlich	0.15
	Frumken	0.73

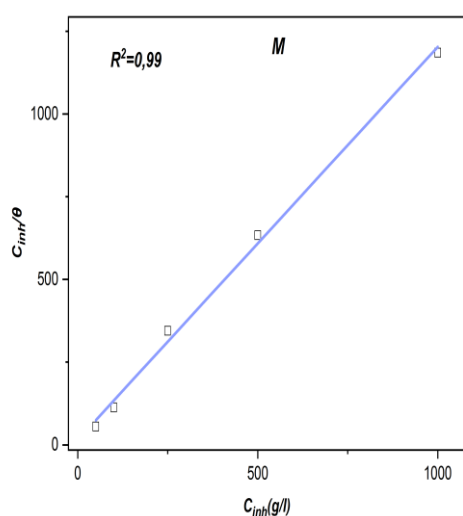


Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en Présence de M.

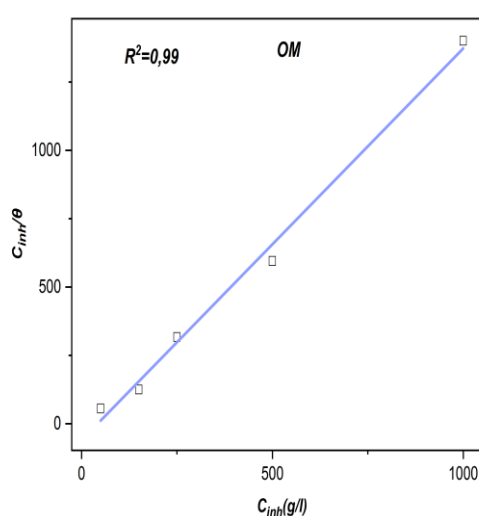


Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en Présence de OM.

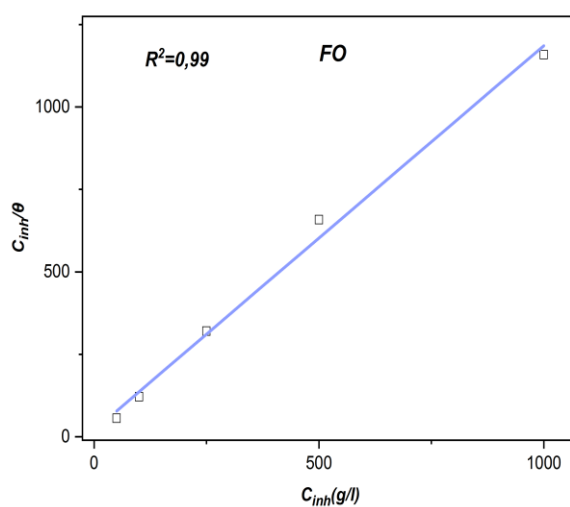


Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence de FO.

- ❖ L'analyse de ces représentations montre que l'adsorption des molécules des inhibiteurs extraits des feuilles d'olivier, d'O. marjolaine, ainsi que de leur mélange, sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En effet, la

variation du rapport (C_{inh} / θ) en fonction de la concentration est linéaire et présente un coefficient de corrélation élevé (voir figures IV.21, IV.22 et IV.23).

- ❖ Le tableau IV.11 indique que les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de Langmuir sont très proches de 1. Par conséquent, l'adsorption des composés inhibiteurs suit bien ce modèle, ce qui implique que les molécules adsorbées forment une monocouche uniforme sur la surface de l'acier.

IV.10. Etude électrochimique :

L'évaluation du potentiel inhibiteur de ces extraits naturels FO, OM et M sera effectuée en employant diverses méthodes : l'estimation des droites de Tafel basée sur les courbes d'intensité-potentiel et les diagrammes d'impédance de type Nyquist et Bode. En complément de ces techniques fondamentales pour observer le film protecteur, nous avons eu recours à la Spectroscopie FTIR et au microscope optique (MO).

IV.10.1. Polarisation potentiodynamique :

Les phénomènes de corrosion les plus courants sont de type électrochimique et comprennent des réactions sur des surfaces métalliques corrodées. Des méthodes électrochimiques permettent d'évaluer les vitesses de corrosion et de caractériser les mécanismes de corrosion. L'effet de la concentration des extraits FO, OM et M sur les courbes de polarisation potentiodynamiques anodique et cathodique de l'acier A9 est également étudié dans une solution HCl 1 M.

La figure IV.24 illustre les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A9, en solution acide, en l'absence et en présence de concentrations restreintes et représentatives de FO, OM et M. Les densités de courant anodique et cathodique de l'acier A9 en présence de FO, OM et M ont été significativement réduites par rapport à celles de l'acier brut. Cette diminution est légèrement marquée lorsque la concentration en FO, OM et M diminue. De plus, une légère variation du potentiel de corrosion est observée vers des potentiels plus positifs lorsque le FO, OM et M est ajouté dans une solution HCl 1 M.

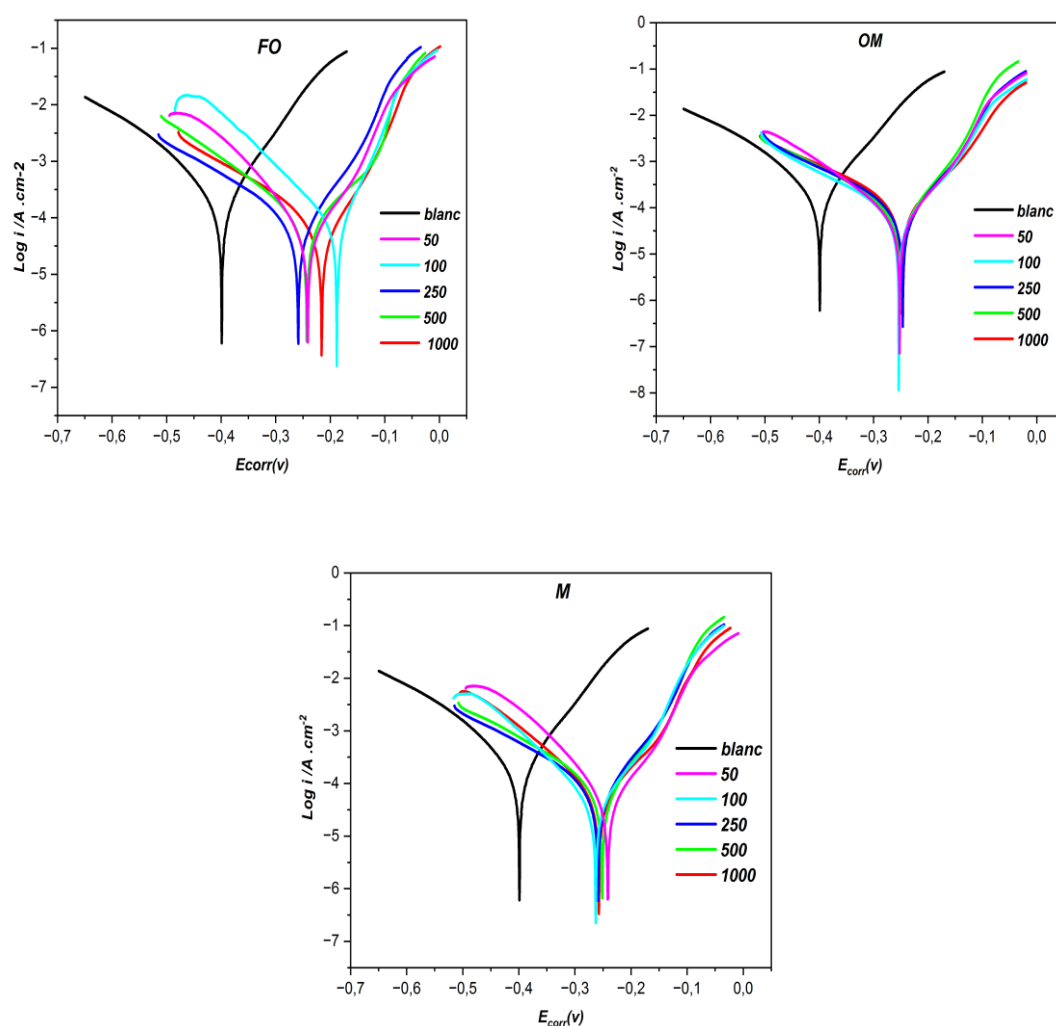


Figure IV.24 : Courbes de polarisation de l'acier A9 en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur dans HCl (1M).

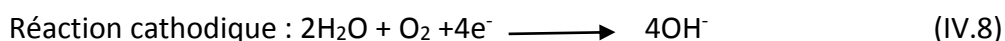
Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les paramètres cinétiques de corrosion (β_a , β_c issus de l'extrapolation des pentes anodiques et cathodiques de Tafel) et l'efficacité inhibitrice ($E\%$) obtenue à partir de l'équation (IV.8) :

$$E\% = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100 \quad (IV.8)$$

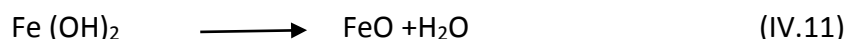
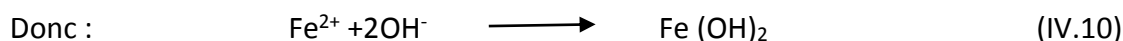
Où I_0 et I_{inh} Représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. Les paramètres électrochimiques sont énumérés dans le tableau IV.13.

L'analyse de données représentées dans le tableau IV.13, montre clairement que les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en FO, OM et M diminue, et que l'efficacité inhibitrice E (%) augmente avec la diminution de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum à 50 ppm : 87.17% pour FO et 85.67% pour OM et 89.24% pour le mélange.

L'ajout de FO, OM et M au milieu corrosif entraîne une modification des valeurs des pentes de Tafel, indiquant que les deux réactions anodique et cathodique sont affectées. En présence de FO, OM et M, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Selon Ferreira et col. [15] et Li et col [16], si le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur se déplace d'une valeur supérieure à 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être considéré comme inhibiteur anodique ou cathodique. Dans notre cas, la variation du potentiel est supérieure à 85mV. Ce résultat nous amène à dire que FO, OM et M sont des inhibiteurs de type anodique. Les potentiels de corrosion de l'électrode en présence d'inhibiteur tendent vers des valeurs plus anodiques comparées au potentiel de l'électrode sans inhibiteur. En absence d'inhibiteur, les réactions anodique et cathodique de Fer allie dans une solution sont caractérisées par oxydation du Fer et par réduction de l'oxygène dissous.



Les ions Fe^{2+} formés suite à la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



L'oxygène dissous se propage vers la surface où il produit des ions hydroxyde qui sont employés pour constituer l'hydroxyde de Fer, lequel, sous l'influence de l'oxydation, se métamorphose en oxyde de Fer. Ainsi, pour le fer sans inhibiteur, on observe une zone de passivation dans la section anodique et une zone de diffusion dans la section cathodique.

Tableau IV.13 : Paramètres de Tafel de l'acier A9 en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur Blanc, FO, OM et M.

Variétés	C(ppm)	E_{corr} (v)	$I_{corr}(\mu A. cm^{-2})$	$\beta_c(V.dec^{-1})$	$\beta_a(V.dec^{-1})$	E(%)
Blanc	/	-0.3869	294.98	0.1479	0.0738	/
FO	1000	-0.1875	54.26	0.1645	0.0528	81.60
	500	-0.2521	72.16	0.1646	0.0780	75.53
	250	-0.2497	65.46	0.1504	0.0772	77.83
	100	-0.1836	58.57	0.0985	0.0469	80.16
	50	-0.2014	37.90	0.1065	0.0431	87.17
OM	1000	-0.2342	93.64	0.1674	0.0914	68.27
	500	-0.2419	58.74	0.1323	0.0687	80.11
	250	-0.2311	79.90	0.1718	0.0740	72.93
	100	-0.2399	59.70	0.1573	0.0794	79.78
	50	-0.2349	42.32	0.1197	0.0613	85.67
M	1000	-0.2541	54.71	0.1054	0.0950	81.47
	500	-0.2374	67.29	0.1515	0.0681	77.21
	250	-0.2463	71.51	0.1648	0.0766	75.78
	100	-0.2631	36.24	0.0907	0.0798	87.74
	50	-0.2046	31.81	0.0996	0.0430	89.24

IV.10.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

L'impédance électrochimique est un outil puissant dans l'étude des phénomènes de corrosion et d'adsorption [17-18]. Elle a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier A9 en milieu acide HCl (1M).

La figure IV.25 représente les diagrammes d'impédance Nyquist et Bode pour les différentes concentrations d'inhibiteur : FO, OM et M à 25°C.

Les diagrammes de Nyquist sont presque similaires dans tous les cas et sont caractérisés par une seule boucle capacitive complète, ce qui nous donne une idée sur l'existence d'une seule constante de temps de relaxation relatif au processus de transfert de charge. En outre, les tracés de Nyquist gardent leur forme originale et augmentent en diamètre à fur et à mesure que la concentration de FO, OM et M diminue. Cela indique que le processus de corrosion est principalement contrôlé par un mécanisme capacitif, comme par exemple la formation d'une couche double électrique à l'interface électrode-électrolyte. L'absence de

boucles supplémentaires suggère que le mécanisme principal de corrosion n'est pas altéré par l'introduction de composés inhibiteurs dans le milieu.

En d'autres termes, une seule boucle capacitive complète dans un diagramme de Nyquist indique que le processus de corrosion est dominé par le transfert de charge à travers la couche double électrique et que les autres mécanismes de corrosion (comme la dissolution du métal) sont moins importants.

En revanche, l'introduction progressive de deux inhibiteurs et leur mélange dans la solution agressive a provoqué une augmentation de la taille des boucles capacitives en demi-cercle. Ce dernier est reflété par la capacité de double couche et la résistance de transfert (R_{ct}). De plus, on peut voir que les inhibiteurs à des concentrations différentes agissent par le même mécanisme d'inhibition.

Selon la figure IV. 25, nous remarquons que la taille des demi-cercles augmente graduellement, il était donc clair que les valeurs de R_{ct} sont plus grandes dans la solution inhibée que dans la solution Témoin. Par la suite, la résistance de transfert de charge continue d'augmenter jusqu'à ce que la valeur maximale soit atteinte avec la concentration de 50 ppm pour les trois inhibiteurs. Plus le diamètre est grand, plus la résistance est élevée, donc meilleur est la protection.

Les diagrammes de Bode-phase dans la Figure IV.25 : FO, OM et M montrent un seul pic de phase à des fréquences moyennes, d'où l'existence d'une seule constante de temps ce qui évoque la présence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constant à l'interface métal/électrolyte. en outre, On observe que l'impédance diminue avec l'augmentation de la fréquence « comportement typique d'un circuit RC (résistance + capacité) ». L'échantillon blanc présente la plus faible impédance donc moins de protection contre la corrosion. Les trois extraits FO, OM et M surtout à la dose 50 ppm montrent une impédance plus élevée, donc une meilleure barrière à la circulation des ions corrosifs. Les inhibiteurs augmentent l'impédance, donc ralentit les processus de corrosion, probablement via la formation d'un film protecteur adsorbé sur la surface métallique. Le pic d'angle de phase devient plus élevé avec l'ajout de FO, OM et M. C'est un signe d'un comportement capacitif plus marqué. Cela suggère que l'extrait induit la formation d'un film barrière plus homogène et plus stable.

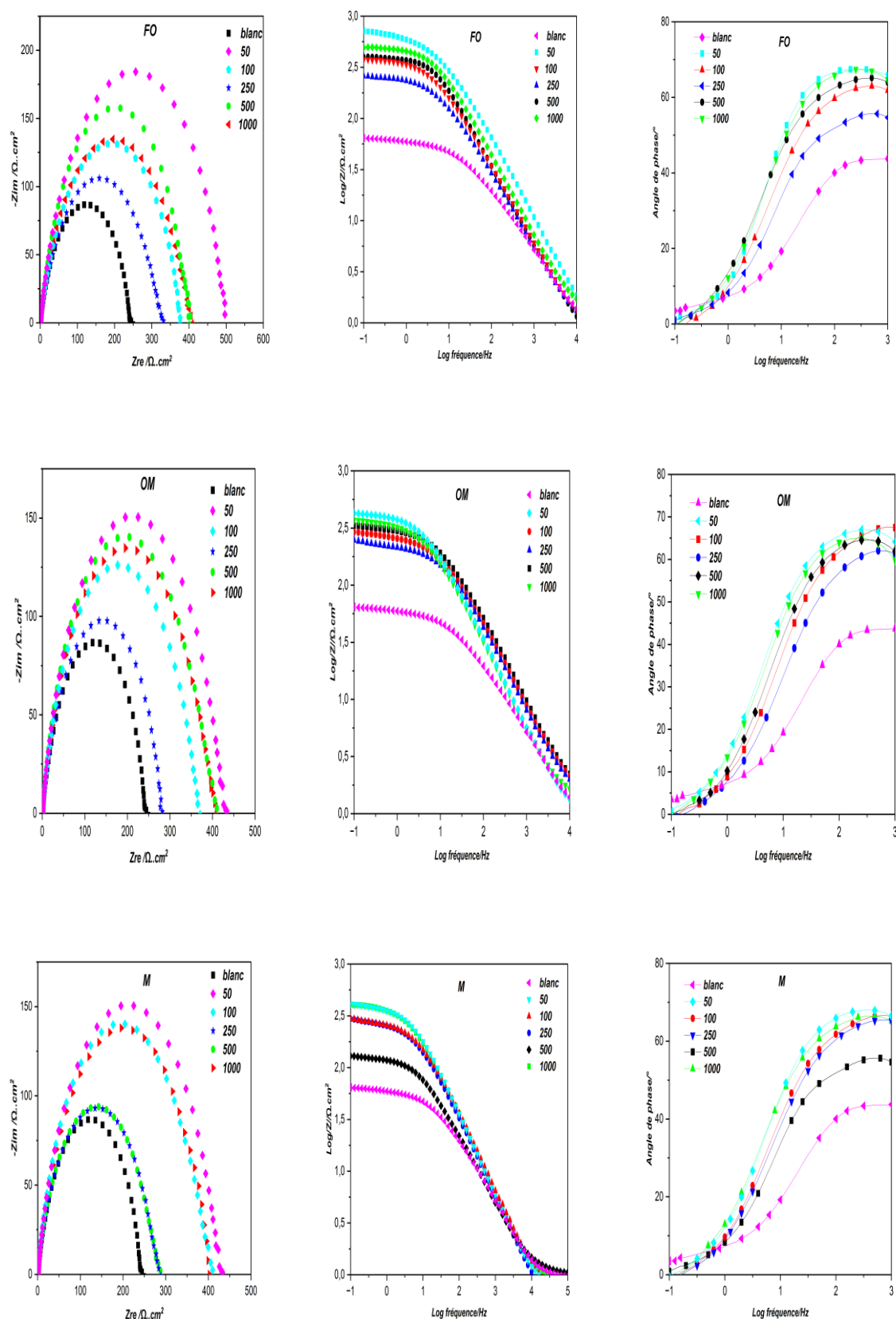


Figure IV.25 : Diagrammes SIE en mode Nyquist- Bode pour l'acier A9 dans HCl (1M) pour différentes concentrations d'inhibiteur : FO, OM et M à 25°C.

Conclusion :

Les mesures d'impédance électrochimique ont montré que l'ajout de l'extrait de FO, OM et M augmentent significativement l'impédance et l'angle de phase du système électrochimique étudié. Ces résultats suggèrent que FO, OM et M forme un film protecteur sur la surface métallique, limitant les échanges ioniques et ralentissant les processus électrochimiques associés à la corrosion. L'efficacité inhibitrice est dose-dépendante, avec une performance maximale observée à 50 ppm.

IV.10.3. Spectroscopie FTIR :

La spectroscopie FTIR est un instrument puissant pour l'identification des groupes fonctionnels présents dans les composés extraits des plantes. Le spectre IR réalisé sur l'extrait des feuilles d'olivier (FO) (Figure IV.26.) présente plusieurs pics d'absorption, reflétant sa nature complexe sont répartie en trois région :

1. Région haute (4000–3000 cm^{-1}) :

- **3971,5 & 3858,8 cm^{-1}** : généralement attribués aux vibrations O–H ou N–H étirées, probablement liées à des groupes hydroxyles (OH) libres ou peu liés.
- **3601,2 cm^{-1}** : pourrait correspondre à un OH lié (liaisons hydrogène).
- **3055,3 cm^{-1}** : bande typique des C–H aromatiques.
- **2863,7 cm^{-1}** : bande des C–H aliphatiques (groupes CH_2 , CH_3).

2. Région moyenne (2300–1500 cm^{-1}) :

- **2228,2 cm^{-1}** : possible triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrile) ou allène.
- **2044,7 cm^{-1}** : moins courant, parfois assigné à des liaisons cumulatives ou des composés organométalliques.
- **1654,6 cm^{-1}** : typique des vibrations $\text{C}=\text{O}$ (carbonyles) ou $\text{C}=\text{C}$ conjuguées (souvent dans les flavonoïdes ou les acides phénoliques).
- **1509,7 cm^{-1}** : $\text{C}=\text{C}$ aromatique ou déformation des cycles benzéniques.

3. Région empreinte digitale (1500–400 cm^{-1}) :

- **1343,7 – 988,3 cm^{-1}** : souvent assignée aux vibrations de liaison C–O, C–N, ou déformations aromatiques.
- **829,6 cm^{-1}** : peut indiquer des substitutions aromatiques.

- **536,7 cm^{-1}** : fréquences faibles typiques de vibrations hors plan (out-of-plane) ou de groupes lourds (comme $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, etc.).

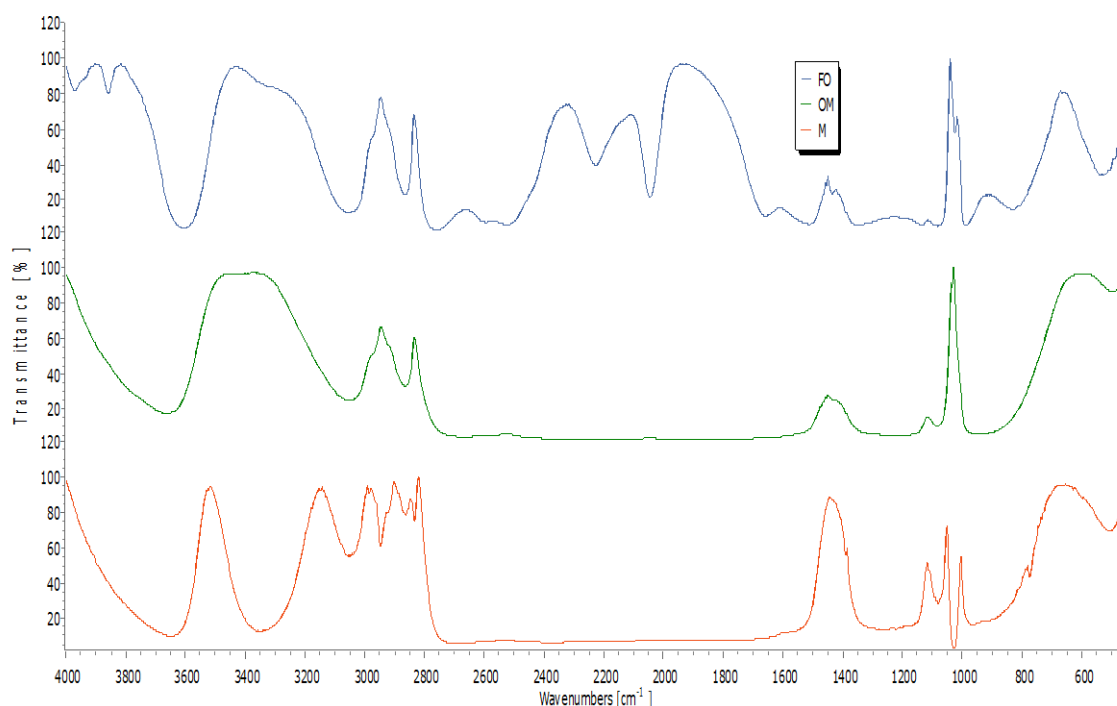


Figure IV.26 : Spectres FTIR FO, OM et M.

Le spectre FTIR de l'extraction des feuilles d'Origan marjolaine (OM) est décrit dans la figure IV.26 On remarque :

1. Zone OH ($3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) :

- **OM** montre un pic à **3659,2 cm^{-1}** , **absent** dans FO. Cela peut indiquer une présence accrue ou plus libre de groupes hydroxyles (moins de liaisons H), typique d'un extrait contenant des composés phénoliques ou alcooliques plus libres.

2. Bandes communes :

- **3055 et 2864 cm^{-1}** sont présents dans **les deux**, ce qui indique des **groupes C–H aromatiques et aliphatiques** communs aux deux échantillons.

3. Nouvelles bandes (OM uniquement) :

- **2667 cm^{-1}** est unique à OM, mais sa faible largeur suggère qu'il pourrait s'agir soit d'un petit pic réel, soit de bruit.
- **947 cm^{-1}** est absent de FO, peut indiquer un type de substitution aromatique ou une vibration C–H hors plan.

4. Largeurs de bande :

- Le pic **3659 cm⁻¹** dans OM très large cela peut indiquer un recouvrement de bandes.

Résumé :

- **OM** contient des signatures spectrales similaires à **FO**, mais aussi des **caractéristiques uniques**, notamment un fort pic OH à 3659 cm⁻¹, absent dans FO.
- Cela pourrait indiquer une composition chimique légèrement différente (par exemple, plus de composés phénoliques libres).
- Les deux échantillons montrent des **groupes aromatiques et aliphatiques** similaires.

Le spectre IR réalisé sur l'extrait du mélange (M) des feuilles d'olivier (FO) et d'Origan marjolaine (OM) confirme l'apparition de nouveaux pics tels que :

1. Confirmation des groupes fonctionnels présents :

- **OH libre et lié** : Présence à **3649 cm⁻¹** (OH libre) et **3353 cm⁻¹** (OH lié), ce qui indique à la fois des groupes hydroxyles libres (comme dans OM) **et** des interactions (liaisons H) plus fortes générées dans le mélange.
- **C–H aromatiques et aliphatiques** : Bande aromatique (3056) très large → **recouvrement** entre les deux extraits. Bande aliphatique légèrement déplacée vers 2946,6 cm⁻¹.
- **C–O, C–N, groupes aromatiques** : Les bandes de la région 1250–1000 cm⁻¹ indiquent une **activité typique des polyphénols, éthers ou esters**.

2. Modification des bandes → interactions dans le mélange :

- Les **décalages de bande** (ex : 2863 → 2946 ou 3659 → 3649) sont typiques des **interactions entre molécules** (liaisons hydrogène, solvatation, complexation...).
- Les **bandes plus larges** (à 3056, 2946, 508 cm⁻¹) indiquent :
 - Un environnement chimique **plus hétérogène**,
 - Une **interaction moléculaire plus complexe** dans le mélange (ex : chevauchement de plusieurs pics similaires, liaisons H variées).

3. Nouvelles bandes → signaux mixtes ou synergie :

- Bande à 3353 cm^{-1} n'apparaissait pas distinctement dans FO ni OM : **elle émerge du mélange**, ce qui peut être un signe **d'interactions intermoléculaires nouvelles** (complexes H, dimérisation...).

Conclusion :

Le spectre IR du mélange montre :

- La **présence des principaux groupes fonctionnels** observés dans FO et OM : OH, CH aromatiques et aliphatiques, C–O, C–N.
- Des **décalages et élargissements** de bandes caractéristiques d'un **mélange interactif**, pas simplement additif.
- Une **synergie probable** entre les deux extraits, suggérée par l'apparition de nouvelles bandes (ex. à 3353 cm^{-1}) et l'élargissement des autres.
- Ce qui indique que des fonctions telles que O-H, C-O et C=O ont participé au processus d'adsorption.

IV.10.4. Résultats de la microscopie optique (MO) :

L'usage des microscopes pour l'observation des composés nanométriques s'est révélé peu pratique en raison de leur taille extrêmement petite [19]. Ainsi, les images de l'état de surface que nous avons obtenues fournissent seulement une indication générale sur les couches formées, qui pourrait être associée aux dépôts de nanoparticules et aux produits de corrosion.

L'analyse microscopique de l'état de surface de l'acier A9 réalisée dans HCl 1M à 25 °C sans et avec inhibiteurs a été effectué par microscope optique (MO).

La figure IV. 27. représente les images MO après 10 min d'immersion sous polarisations (après des essais électrochimique) obtenues pour les FO, OM et M respectivement.

D'après nos observations au MO ont porté sur des substrats de l'acier. Avant l'essai , on remarque sur les images que l'acier vierge utilisé dans cette étude possède une surface polie cependant qu'il contient à l'origine quelques micro piqûres, et des rayures , ces derniers sont le résultat d'un polissage mécanique utilisé lors de la préparation de la surface. Par ailleurs, l'image prises sans inhibiteurs en milieu agressif, il est clair que ces échantillons ont été fortement corrodés, indiquant la présence de couches de rouille et l'accumulation de produits de corrosion à la surface du métal.

Nous observons sur les différentes images en présence des quantités croissantes de nos inhibiteurs qu'au fur et à mesure que la concentration diminue, l'attaque des ions agressifs du substrat devient moins forte notamment pour les 50 ppm (par rapport au test à blanc) indiquée par une nette apparition des piqures.

Ce phénomène indique que le FO, MO et M offre une meilleure protection contre la corrosion en milieu chlorhydrique, confirmant ainsi les résultats obtenus par mesures électrochimiques et gravimétrique.

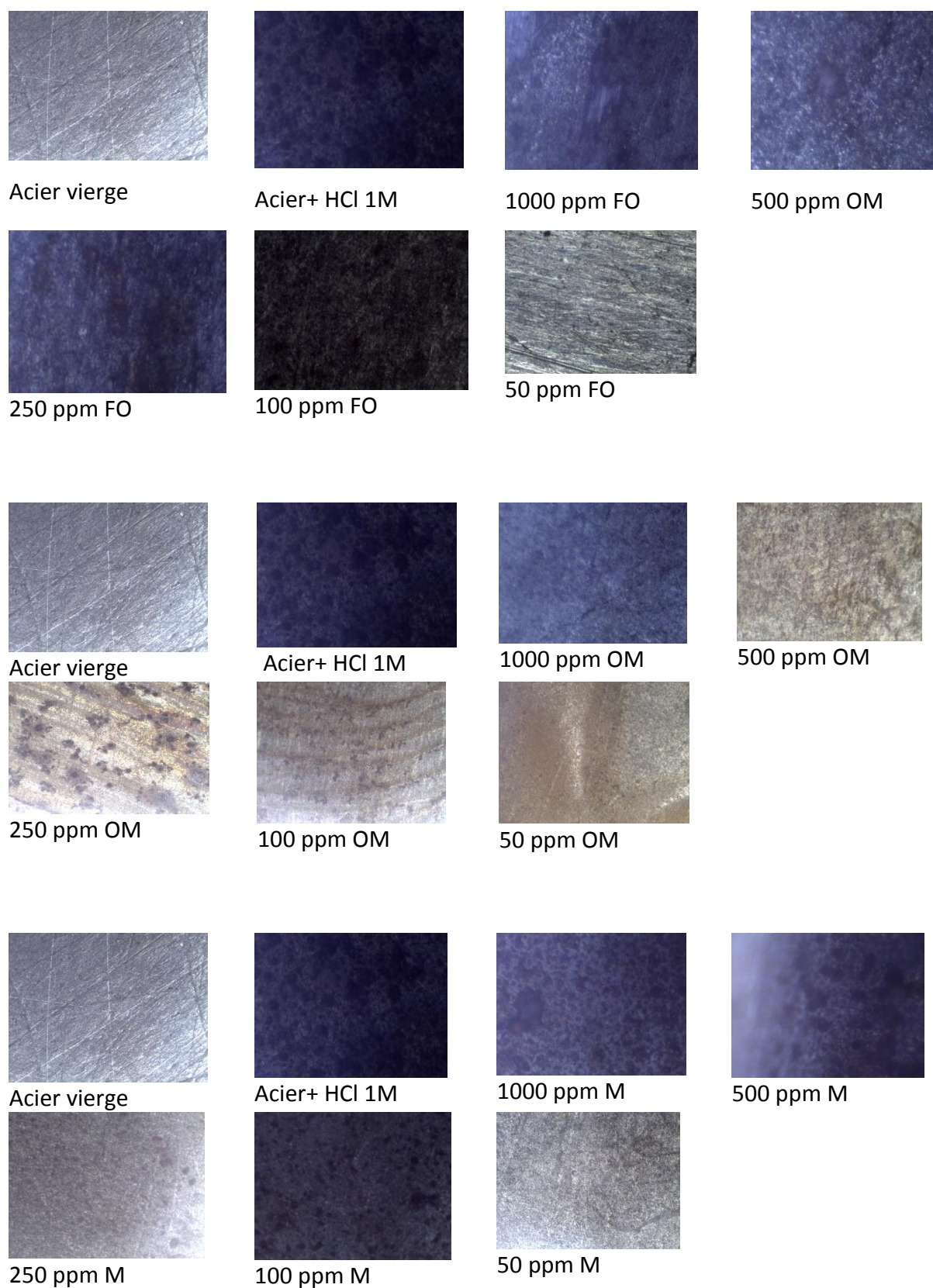


Figure IV.27 : Microscopies optiques de l'acier A9 dans HCl 1M en absence et en présence D'inhibiteur FO, OM et M.

Références bibliographiques :

- [1] Bruneton, J. (2009). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e éd.). Lavoisier.
- [2] Fontana, M.G. (1987). Corrosion Engineering (3rd ed.). McGraw-Hill.
- [3] El Jaouhari, A., et al. (2017). Étude de l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique nouvellement synthétisée vis-à-vis de la corrosion de la fonte ductile.
- [4] Bentiss, F., Lagrenée, M., & Traisnel, M. (2000). The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 42(1), 127–146.
- [5] <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/11/1848>
- [6] I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros.*, 24, 702 (1973).
- [7] Singh, A., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2012). Corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by some plant extracts. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 3409–3419.
- [8] Ivanov, L. A. (2006). Mechanism of corrosion inhibition of metals by organic compounds. *Protection of Metals*, 42(6), 606–609. <https://doi.org/10.1134/S0033173206060055>
- [9] V. Branzoi, F. Branzoi, M. Baibarac. *Mater. Chem. Phys.* 65(2000) 288–297.
- [10] Obot, I. B., & Obi-Egbedi, N. O. (2010). Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52(1), 198–204.
- [11] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. (2010). Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Corrosion Science*, 52(9), 3033–3041.
- [12] Oguzie, E. E. (2005). Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Telfairia occidentalis* extract. *Pigment and Resin Technology*, 34(6), 321–326.
- [13] Bockris, J. O'M., & Reddy, A. K. N. (2000). *Modern Electrochemistry, Vol. 2A: Fundamentals of Electrodics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers.

- [14] El-Etre, A. Y. (2003). Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. *Corrosion Science*, 45(11), 2485–2495.
- [15] E. S. Ferreira, C. Giancomelli, F. C. Giacomelli and A. Spinelli, (2004 “Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel”. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 83, pp. 129-134.
- [16] Li. W.H, He. Q, Zhang. S.T, Pei. C.L, B.R. (2008), “Hou, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium”. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol 38, pp. 289–295.
- [17] Macdonald. J.R. (1987),” *Impedance Spectroscopy*”. third ed. John Wiley& Sons, New York.
- [18] Aït Aghzzaf A, Rhouta. B, Rocca. E, Khalil. A, Steinmetz. J.(2013).”Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor”. *Corrosion science*. Vol 80, pp. 46-52.
- [19] S. Saitzek, Thèse de L’université de Toulon – Var (2003).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier A9 en utilisant les extraits de feuilles d'olivier (FO), l'extrait d'Origan Marjolaine (OM) et un mélange d'extrait de feuilles d'olivier et de marjolaine dans de l'acide chlorhydrique (HCl) 1M par la méthode gravimétrique, courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de trois axes

Principaux :

- ✚ Le premier consiste à préparer l'inhibiteur à partir des feuilles d'olivier et d'Origan marjolaine, en utilisant une méthode simple, peu coûteuse, ne nécessitant aucun réactif chimique et demandant peu de préparation.
- ✚ Le deuxième est consacré pour : l'étude gravimétrique ; Optimisation des conditions opératoires sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.
- ✚ Le troisième décrit les techniques électrochimiques et La morphologie de la surface de l'acier qui a été examinée à l'aide de l'imagerie par microscopie optique et la Spectroscopie FTIR.

L'étude par gravimétrie a conduit aux résultats suivants :

- La corrosion de l'acier A9 dans l'acide chlorhydrique HCl (1M) s'accroît au fil du temps et atteint son pic après deux heures.
- La diminution de la concentration d'FO et OM entraîne une diminution de la rapidité de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice.
- Le taux d'inhibition le plus élevé de l'ordre de 90.19% a été enregistré pour le mélange pour une concentration de 50 ppm.
- Les molécules de l'inhibiteur se fixent sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Ce modèle part du principe que l'inhibiteur crée une monocouche sur la surface du métal, limitant ainsi l'accès aux ions corrosifs. Il suppose également que les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'élévation de température dans la gamme de 30 à 50 °C indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal.

- La diminution de l'efficacité inhibitrice indique qu'il y a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de l'acier étudié.
- L'addition des extraits (FO, OM, M) provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie.

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

- Les courbes de polarisation obtenues montrent que l'ajout des extraits de feuilles d'olivier, de marjolaine et de leur mélange entraîne une nette diminution des courants anodique et cathodique dans le milieu acide (HCl 1M). Cela indique que ces extraits ralentissent efficacement les réactions d'oxydation du métal ainsi que celles de réduction.

Cette baisse du courant de corrosion s'explique par l'adsorption des composés actifs des extraits sur la surface de l'acier. Ces molécules se fixent sur les sites les plus réactifs, formant une couche protectrice qui agit comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif.

On observe également un léger déplacement du potentiel de corrosion du côté positif, ce qui suggère que nos extraits agissent comme des inhibiteurs de type anodique, c'est-à-dire qu'ils freinent à la fois les réactions anodiques.

- L'efficacité inhibitrice peut atteindre jusqu'à 89.24, ce qui reste un résultat très encourageant.
- Par ailleurs, la présence des extraits augmente la résistance de transfert de charge (ce qui indique une meilleure résistance à la corrosion), tout en réduisant la capacité de la double couche. Cette diminution est due à la formation d'un film protecteur par adsorption des composés des extraits à la surface du métal.
- Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) confirment ceux des courbes de polarisation et des essais de perte de masse, renforçant ainsi la validité de nos conclusions.
- Le spectre FTIR et UV-Vis confirme la présence simultanée des groupements fonctionnels telles que O-H, C-O et C=O indiquant la présence des Oléuropéine, Flavonoïdes, Tanins, Carvacrol, polyphénols,
- La morphologie de la surface de l'acier a été examinée à l'aide de l'imagerie par microscopie optique. Les résultats trouvés montrent que les extraits de feuilles d'olivier,

Origan Marjolaine et le mélange entre FO et OM inhibe efficacement la corrosion de l'acier A9 et forme un film et constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration du milieu corrosif à la surface métallique.

Conclusion et perspectives :

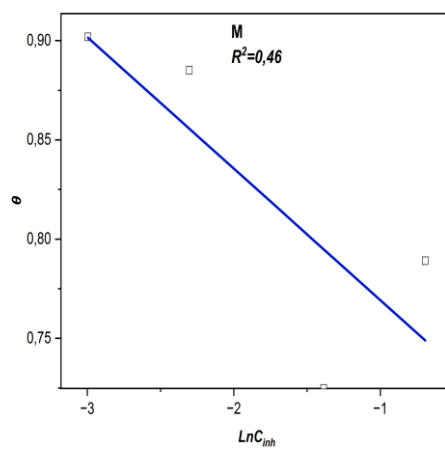
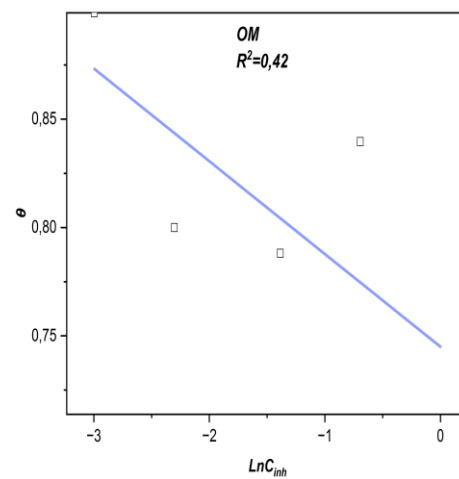
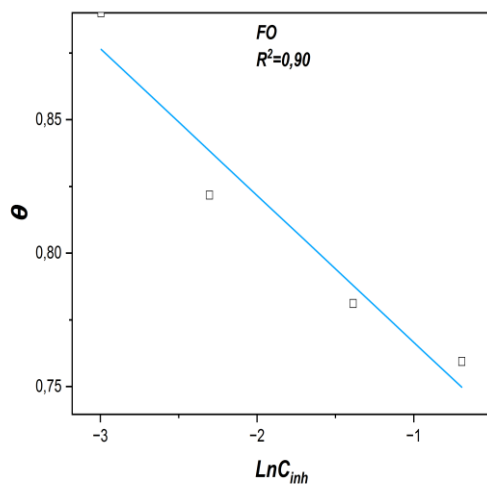
Ce travail a permis de mettre en évidence l'efficacité inhibitrice des extraits de feuilles d'olivier, de marjolaine et de leur mélange. Les résultats sont globalement satisfaisants et ouvrent la voie à des investigations plus approfondies.

Pour la suite, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- Étudier la surface de l'acier après traitement par microscopie électronique à balayage (MEB) pour visualiser directement l'effet protecteur des extraits.
- Utiliser la modélisation moléculaire afin d'établir des liens entre la structure chimique des principaux composés présents dans les extraits et leur activité inhibitrice.
- Étendre l'étude à d'autres qualités d'acier et à des milieux acides différents, afin d'évaluer la performance de ces extraits dans divers contextes industriels.

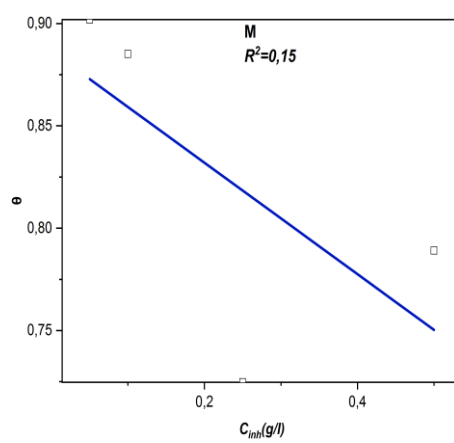
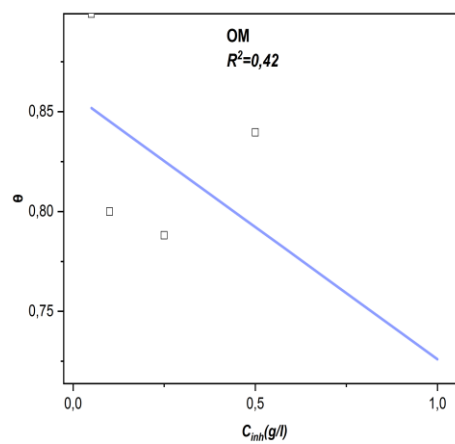
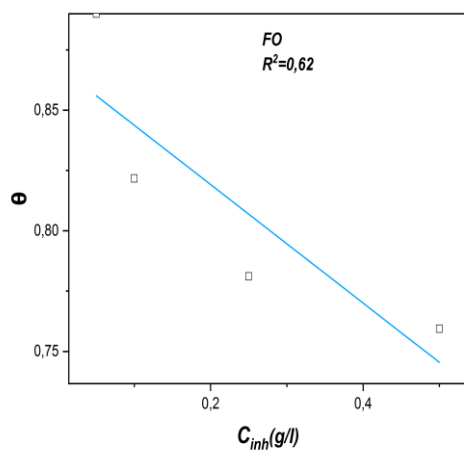
Annexe 1 :

Annexe de Temkin :



Annexe 2

Annexe de Freundlich :



Annexe 3 :

Annexe de Frumkin :

