

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Chimie Physique

Présenté par : Benothmane Aicha Nihed

Fetatnia Amira

**Inhibition de la corrosion de l'acier AM9 avec l'extrait de feuilles
de fenouil (EFF)**

Sous la Direction de : Pr NIGRI Soraya

Mme DAOUD Bornia

2020

Remerciements :

Nous remercions notre créateur Allah, Grand et Miséricordieux, Ce tout puissant pour le courage qu'il nous a donné pour réaliser ce travail.

Nous commençons par exprimer nos profondes reconnaissances et nos vifs remerciements à notre directrice de mémoire Pr Nigri soraya, 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 surtout Melle Guenifi Sihem.

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

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

Que Dieu vous accorde, son aide dans tous vos projets et activités.

A mes chers parents :

A ma très chère mère ; pour ton soutien, tes prières et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher papa; pour ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

A mes chers grands-parents maternels :

Qui m'ont accompagné par leurs prières, leurs douceur, puisse Dieu leurs prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.

A la mémoire de mon grand père et ma grande mère paternels:

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

A mes chers frères :

Kami le généreux et wassim mon petit frère que je l'adore.

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

A tous mes amis (es) et collègues :

Djamila, Layzi, Mouna, Abir, et Aimen.

A mon binôme : Amira

A tous les personnes ayant connue Aicha Nihed de loin ou de près

Je vous dédie ce modeste travail et j'espère du fond de mon cœur qu'il soit à la hauteur de votre espérance.

Aicha Nihed

À MES CHERS PARENTS

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Je dédie ce modeste travail à :

Mon frère chouaib, sa femme Amele et sa petite bébé Faroha, mes sœur Israa, Sara et son mari Ahmed

MES AMIS DE TOUJOURS : Abir, Amira, Nour, Nada, Lina, Amira

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

A tous les membres de ma promotion 2019/2020.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A toute ma famille, et mes amis, A mon binôme AICHA, Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Amira

Résumé :

Le présent travail est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de feuilles de fenouil (EFF) en tant qu'inhibiteur vert sur la corrosion de l'acier AM9 dans un milieu acide « HCl 1M » en utilisant la gravimétrie et la modélisation par DFT.

L'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température ont été examinées. Le mode d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. L'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente avec sa concentration pour atteindre 83%. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction entre l'extrait et la surface métallique. L'étude a montré que cet inhibiteur agit par adsorption sur la surface métallique et forme une monocouche, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

Une étude théorique de la fonction de la densité « DFT » à base du B3LYP /6-31G (d, p) a été faite pour déterminer une relation entre les propriétés structurales des composés majoritaire « anéthol, fenchone et limonène » de l'extrait et leur efficacité inhibitrice. Les résultats trouvés ont confirmé que la molécule d'anéthol a une stabilité cinétique et efficacité inhibitrice plus élevée par rapport à la molécule de fenchone et limonène.

Les résultats obtenus montrent que l'extrait de feuilles de fenouil inhibe efficacement la corrosion de l'acier AM9 et forme un film et constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration du milieu corrosif à la surface métallique.

Mots-clés : Corrosion, Inhibition, Inhibiteur vert, Extrait de feuilles de fenouil, Efficacité inhibitrice, Isotherme adsorption, Réactivité.

Abstract:

The present work is devoted to the study of the effect of fennel leaf extract (EFF) as a green corrosion inhibitor for AM9 steel in acidic medium (HCl 1M) using gravimetric measurement and DFT modeling.

The influence of concentration, immersion time and temperature were examined. The mode of adsorption of this inhibitor on the metal surface was demonstrated by assigning the appropriate isotherm and determining the corresponding thermodynamic parameters.

The inhibitory efficiency of this inhibitor increases with its concentration to reach 83%. This behavior could be attributed to the strong interaction between the extract and the metal surface. The study showed that this inhibitor acts by adsorption on the metal surface and forms a monolayer; this adsorption follows the Langmuir isotherm.

A theoretical study by DFT based on B3LYP /6-31G (d, p) was carried out to determine a relationship between the structural properties of the majority compounds "anethol, fenchone and limonene" of the extract and their inhibitory efficacy. The results found confirmed that the anethol molecule has a higher kinetic stability and inhibitory efficacy compared to the fenchone and limonene molecules.

The results obtained showed that the fennel leaf extract effectively inhibits the corrosion of AM9 steel and forms a film. It was found that EFF provides a good barrier against the infiltration of the corrosive medium to the metal surface.

Key words: Corrosion, Inhibition, Green Inhibitor, Fennel Leaf Extract, Inhibitory Efficiency, Adsorption Isotherm, Reactivity.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير مستخلص أوراق الشمر EFF كمثبط أخضر (صديق للبيئة) ضد تآكل الفولاذ AM9 في وسط حمضي HCl (1مول/ل) باستخدام قياسات نقص الكتلة والنمذجة بواسطة DFT.

خلال هذه الدراسة، تم فحص تأثير التركيز ووقت الغمر ودرجة الحرارة. تم توضيح طريقة إدمصاص هذا المانع على السطح المعدني من خلال تحديد معادلة متساوي الحرارة المناسبة وحساب الكميات الديناميكية الحرارية الخاصة بها. تزيد الفعالية التثبيطية لهذا المانع بزيادة التركيز لتصل إلى 83%. يمكن أن يعزى هذا السلوك إلى التفاعل القوي بين المستخلص والسطح المعدني. كما أظهرت هذه الدراسة أن هذا المانع يعمل عن طريق الإدمصاص على سطح المعدن ويشكل طبقة أحادية، وهذا الإدمصاص يتبع نموذج متساوي الحرارة لانجمير.

تم إجراء كذلك دراسة نظرية باستعمال وظيفة الكثافة "DFT" كأساس B3LYP / 6-31G (d;p) لتحديد العلاقة بين الخصائص التركيبية للمركبات الرئيسية للمستخلص (الأنيثول ، فينشون و ليمونين) و فعاليتها المثبطة. أكدت النتائج المحصل عليها أن جزيء الأنيثول يتمتع باستقرار حركي وفعالية مثبطة أعلى مقارنة بجزيء الفينشون والليمونين.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن مستخلص أوراق الشمر يمنع بشكل فعال تآكل الفولاذ AM9 ويشكل غشاءً مكوناً بذلك حاجزاً جيداً ضد تسلل الوسط المسبب للتآكل إلى سطح المعدن.

الكلمات المفتاحية: تآكل ، تثبيط ، مانع أخضر ، مستخلص أوراق الشمر ، الكفاءة التثبيطية ، الإدمصاص المتساوي الحرارة ، التفاعلية.

Sommaire :

Résumé	i
Abstract	ii
.ملخص.....	iii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xi
Introduction générale	1

Chapitre I: Généralités sur la corrosion

I.1	Introduction	4
I.2	Définition	4
I.3	Type de corrosion	5
I.4	Facteurs de corrosion	5
I.4.1	Facteurs définissant de mode d'attaque (facteurs liés au milieu).....	5
I.4.2	Facteurs liés au métal.....	5
I.4.3	Facteurs dépendants du temps	5
I.5	Taux de corrosion	5
I.6	Vitesse de corrosion	6
I.7	Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	6
I.7.1	Effet de la température	6
I.7.2	Effet de l'acidité.....	7
I.7.3	Régime hydrodynamique	7
I.7.4	Salinité	7
I.8	Protection contre la corrosion	7
I.8.1	Mesures préventives	7
I.8.1.1	Prévention par un choix judicieux des matériaux	8
I.8.1.2	Prévention par une forme adaptée des pièces	8

I.8.2	Moyens de protection contre la corrosion	8
I.8.2.1	Protection par revêtements	8
a.	Revêtements métalliques	9
b.	Revêtements inorganique	9
c.	Revêtements organiques	9
I.8.2.2	Protection par inhibition	9

Chapitre II: Inhibiteurs de corrosion

Partie 1 : les inhibiteurs

II.1	Introduction	13
II.2	Historique	13
II.3	Définition	14
II.4	Propriétés	14
II.5	Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	15
II.6	Classification des inhibiteurs	16
II.6.1	Classement par domaine d'application	16
II.6.2	Par réaction électrochimique partielle	17
II.6.3	Par Mécanismes de réaction des inhibiteurs	17
II.6.4	Nature des inhibiteurs	18
a.	Inhibiteurs organiques	18
b.	Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	19
II.7	Domaines d'emploi des inhibiteurs.....	19
II.8	Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	20

Partie 2 : les inhibiteurs verts

II.1.	Introduction	22
II.2	Inhibiteurs de corrosion de sources naturelles	23
II.3	Phénols et poly phénols	24
II.4	Classification	36
II.5	Mécanisme des inhibiteurs de corrosion verts organiques	37
II.6	Facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs de corrosion verts organiques.....	38

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

III.1	Introduction.....	45
III.2	Méthodes d'étude de la corrosion générale	45
III.2.1	Méthode gravimétrique.....	45
III.2.2	Méthodes électrochimiques.....	46
III.2.2.1	Méthodes stationnaires	46
a. 1	Suivi du potentiel en circuit ouvert	46
a. 2	Courbes de polarisation	46
III.2.2.2	Méthode transitoire	47
a. 1	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	47
a. 2	La méthode à balayage en potentiels : la voltamétrie	48
III.3	Techniques d'analyses morphologiques couplées à l'analyse élémentaire	48
III.3.1	Spectroscopie infrarouge IR :	48
III.3.2	Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis)	49
III.3.3	La microscopie électronique à balayage (MEB)	49
III.4	Isothermes d'adsorption	50

Chapitre IV : Techniques et conditions expérimentales

IV.1	Introduction.....	52
IV.2	Matériau à protéger	52
IV.3	Préparation du matériau	52
IV.4	Milieu corrosif	53
IV.5	Préparation de la matière végétale utilisée comme inhibiteur	53
IV.5.1	Extraction de l'inhibiteur	54

IV.6	Protocole de la méthode gravimétrique	55
IV.7	Etude théorique par DFT	55

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1	Introduction.....	56
V.2	Etude de l'effet inhibiteur de EFF de la corrosion de l'acier	57
V.2.1	Méthode de perte de masse	57
A.	Effet du temps d'immersion	57
B.	Etude de l'effet de la concentration.....	58
C.	Isothermes'adsorption.....	60
D.	Etude de l'effet de la température	61
V.3	Etude théorique par DFT	67
	Conclusion générale	77

Liste de figures :

Figure .I.1 : Les moyens de protection contre la corrosion.....	8
Figure .II.1 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.....	17
Figure.II.2 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	18
Figure.II.3 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion dans science direct de 2015 à 2021.....	22
Figure.III.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel..	47
Figure. IV.1 : Différentes étapes de préparation des matériaux AM9 étudié.....	53
Figure.IV.2 : Feuilles de fenouil séchées et broyées.....	53
Figure.IV.3 : Etapes de préparation de l'extrait de feuilles de fenouil.....	54
Figure.IV.4 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.....	55
Figure .V.1 : Evolution de la vitesse de corrosion dans HCl (1M) au cours de temps.	57
Figure.V.2 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich de l'acier dans HCl (1M) en présence de l'inhibiteur à 289 K.....	58
Figure.V.3 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich de l'acier dans HCl (1M) en présence de EFF à 30°C.....	59
Figure.V.4 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich de l'acier dans HCl (1M) en présence de EFF à 40°C.....	60
Figure .V.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de différente concentration de l'inhibiteur en milieu acide chlorhydrique 1 M à température 30 °C et 40 °C.....	62
Figure.V.6 : Structures optimisées de l'anéthol, limonène et fenchone.....	62
Figure.V.7 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires HOMO et LUMO calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p) de l'anéthol, limonène et fenchone.....	67

Figure.V.8 : Distribution des charges de l'anéthol, limonène et fenchone.....69

Liste des tableaux :

Tableau II.1 : Travaux réalisés sur l'inhibition de la corrosion en utilisant des extraits d'origine naturelle.....	25
Tableau II.2 : Travaux récents sur les inhibiteurs verts et naturels pour la lutte contre la corrosion des aciers dans différents milieux	30
Tableau IV.1 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier AM9 étudié.....	57
Tableau V.1 : Composition chimique de l'extrait de feuilles de fenouil.....	58
Tableau V.2 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M.....	61
Tableau V.3 : Vitesses de corrosion efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M...63	63
Tableau V.4: Coefficients de corrélation obtenus pour EFF testé à 289 K.....	64
Tableau V.5 : Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à température 30 et 40 °C	65
Tableau V.6 : Coefficients de corrélation obtenus pour EFF à 30 et 40 °C.....	68
Tableau V.7 : Energie d'activation, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs	70
Tableau V.8 : Paramètres quantiques calculés des molécules : anéthol, limonène et Fenchone.....	73

Liste des abréviations :

C	Concentration.
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur.
CVD	Déposition Chimique par phase gazeuse.
EFF	Extrait de feuilles de fenouil.
EI%	Efficacité inhibitrice en %
V_C	Vitesse de corrosion.
ΔE	Le gap énergétique en ev .
ΔM	Perte de masse exprimée en mg .
ΔN	Nombre d'électrons transférés.
S	Surface de l'échantillon exposé en cm² .
T	Température en °C.
t	Temps d'immersion en h .
V_{corr}	Vitesse de corrosion en mg/cm².h .
μ	Moment dipolaire en Debye .
Θ	Taux de recouvrement.
η	Dureté chimique.
ω	Eélectrophilicité.
ε	Nucléophilicité.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
NACE	Association Nationale des ingénieurs en corrosion.
OGCI	Inhibiteur organique vert de corrosion.

IR	Infrarouge.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
Ea	Energie d'activation.
ΔH_a	Enthalpie libre d'activation.
ΔS_a	Entropie d'activation.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
HF	Methods post-Hartree-Fock.
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée.
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.
PVD	Déposition physique par phase gazeuse.

Introduction générale

Introduction générale :

Les aciers sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour la construction des structures métalliques lesquelles sont souvent exposées aux milieux naturels agressifs. C'est en raison de leur faible coût, de leur force mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures), puisqu'ils offrent une faible résistance à la corrosion [1].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est un axe de recherche en développement si on prend compte le nombre de publications sortant chaque année. En 2020, on a recensé environ 2387 articles dans Science direct seul. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels « écologiques », facilement disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement liée au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car ils sont écologiquement inacceptables [2].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés d'un inhibiteur vert extrait à partir des feuilles de fenouil par une méthode simple qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations. Cet inhibiteur est destiné pour la protection de l'acier AM9 contre sa corrosion en milieu acide. Vue les difficultés liées aux problèmes imposés par l'épidémie de Covid-19 et ses conséquences, l'action inhibitrice a été évaluée seulement à l'aide des mesures perte de masse et complété par une étude théorique par DFT.

L'extrait EFF peut former une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Son adsorption à la surface métal-solution se traduit selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les données thermodynamiques, cinétiques et paramètres quantiques ont permis d'expliquer le phénomène d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

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

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

Le troisième chapitre rassemble les méthodes les plus utilisées pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice.

Le quatrième chapitre décrit les différentes méthodes et les protocoles expérimentaux adoptés pour réaliser ce travail et les méthodes de traitement des résultats obtenus.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu acide et en présence de l'extrait des feuilles de fenouil par la méthode de perte de masse et la modélisation par DFT.

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

Références bibliographiques :

- [1] T. H. Rogers « Marine Corrosion », London : Newnes (1968) 307.
- [2] M. Faustin Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane (2013).

Chapitre I: Généralités sur la corrosion

I.1 Introduction :

L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite. Mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux. En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, car on a utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

La corrosion donc est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de Delarive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau, elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température [1].

On peut dire que la corrosion est un phénomène fâcheux et indésirable. L'usure corrosive de bien des métaux se fait à une vitesse importante à telle enseigne qu'elle porte un très grand préjudice à toutes les branches de l'économie.

De plus la corrosion peut provoquer des accidents aux conséquences désastreuses et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel [2].

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment.

Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés [3].

I.2 Définitions :

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer [4]. En effet, la corrosion est un phénomène vandale, c'est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement ; elle détruit le matériau ou de ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue.

D'une manière générale, la corrosion est définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement conduisant à une modification des propriétés du métal, une dégradation significative de la fonction du métal et de son environnement [5].

La corrosion des matériaux métalliques peut être divisée en trois groupes principaux :

1. Corrosion humide, où l'environnement corrosif est de l'eau avec des espèces dissoutes. Le liquide est un électrolyte et le procédé est typiquement électrochimique.
2. Corrosion, dans d'autres fluides tels que les sels fondus et les métaux en fusion.
3. La corrosion sèche, où l'environnement corrosif est un gaz sec. La corrosion sèche est aussi fréquemment appelée corrosion chimique et l'exemple le plus connu est la corrosion à haute température [6].

I.3 Types de la corrosion :

La corrosion d'un métal ou alliage pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique et biochimique [7].

I.4 Facteurs de corrosion :

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d'agir sur le processus de corrosion sont :

I.4.1 Facteurs définissant le mode d'attaque « facteurs liés au milieu » :

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement [4].

I.4.2 Facteurs liés au métal :

Parmi les facteurs liés au métal, on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion [8].

I.4.3 Facteurs dépendants du temps :

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs [4].

I.5 Taux de corrosion :

Le taux de corrosion peut s'exprimer de différentes manières selon l'application et les préférences personnelles :

- sous forme de perte de masse par unité de surface et par unité de temps.
- comme le nombre de moles transformées par unité de surface et par unité de temps.
- en profondeur corrodée par unité de temps.
- comme densité de courant [4].

I.6 Vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$Vc = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad \text{(I.1)}$$

Où :

Δm : la perte de masse après le temps d'exposition de l'échantillon,

S : surface de l'échantillon,

t : temps d'exposition,

La vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (i), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. La vitesse de corrosion se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$Vc = \frac{i}{n \times F} \quad \text{(I.2)}$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday (96500 C/mol).

I.7 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion :

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [9,10].

I.7.1 Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de

transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [11].

I.7.2 Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [12].

I.7.3 Régime hydrodynamique :

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [10].

I.7.4 Salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [11].

I.8 Protection contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même : enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [13].

I.8.1 Mesures préventives :

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [14].

I.8.1.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux :

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- domaine d'utilisation.
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- traitements sélectionnés.
- prix et disponibilité des matériaux [15].

I.8.1.2 Prévention par une forme adaptée des pièces :

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie.

I.8.2 Moyens de protection contre la corrosion :

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- Protection par revêtements.
- Protection électrochimique.
- Protection par inhibiteurs de corrosion [15].

I.8.2.1 Protection par revêtements :

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure I.1 indique quels sont ces moyens :

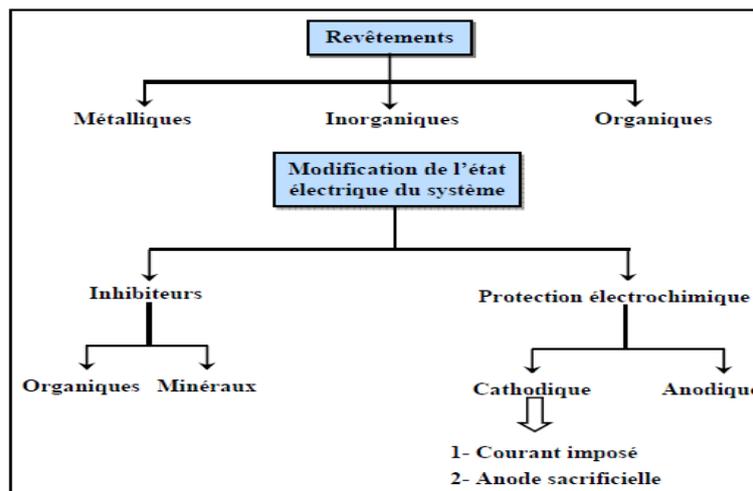


Figure I .1 : Les moyens de protection contre la corrosion

a. Revêtements métalliques :

Les métaux sont recouverts d'autres métaux de différentes manières. Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anticorrosion, remplissent souvent une fonction décorative.

On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes :

- l'électrodéposition.
- la déposition chimique.
- l'immersion dans du métal liquide.
- la déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).
- la déposition par projection au pistolet [14].

b. 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 [14].

c. Revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu.

On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles :

- Les revêtements en bitume.
- Les revêtements polymériques.
- Les peintures et vernis [14].

I.8.2.2 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.

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 [16].

Références bibliographiques :

- [1] Dr H. BENSABRA (Cours de Corrosion et Protection des Métaux) – Département de Génie des Procédés – Université de Jijel.
- [2] L. Boucherit, T.Daoudi, N.chafai, M.Al-Noaimi, S.chafaa, Int. J. Electrochem. Sci.13 (2018) 3997.
- [3] M. HÉLIE : Matériaux métalliques phénomènes de corrosion, Université d'Evry - Val d'Essonne Département Sciences des Matériaux IUP 2 - Génie des Matériaux) Matériaux métalliques phénomènes de corrosion. P 35.
- [4] D. Landolt : Corrosion et chimie de surface des matériaux « traité des matériaux », Edition : Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 12 (1993).
- [5] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot : Métallurgie générale. Édité par : Masson (1969).
- [6] E. Bardal: Corrosion and protection, London Springer. Édité par : E. Bardal (2004)
- [7] A.Khenadeki : Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2013).
- [8] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », édition : Paris : Masson. ; Laval (Québec) : Beauchemin (1994).
- [9] H. Uhlig, « corrosion et protection » Edition : Dunod, Paris (1970).
- [10] P. Olav Gartland: Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines. Corr Ocean USA, Nace, Houston, (1998).
- [11] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P.Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.
- [12] R.D. Kane, S. Srinivasan, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX.
[http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96), 1996.
- [13] J. P. Bâillon, J. M. Dorlot., "Des matériaux", 3ème édition : Presses internationales polytechniques, Canada, (2002).
- [14] D. Landolt : Corrosion et chimie de surface des métaux « traité des Matériaux ». Edition : Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12 (2003).

[15] L. Ghilani : Tenue à la corrosion d'un dépôt de chrome électrolytique sur un substrat en acier xc45, mémoire de Magister, Université de Batna (2008).

[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).

Chapitre II: Inhibiteurs de corrosion

II.1 Introduction :

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [1].

L'utilisation des inhibiteurs pour protéger les métaux et les alliages contre la corrosion est une pratique courante. Les composés organiques ont montré une efficacité d'inhibition significative. Néanmoins, leur utilisation est limitée à cause de leurs effets polluants, leur coût et parce qu'ils sont non biodégradables, ces soucis ont orienté les recherches vers l'utilisation des composés naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs.

II.2 Historique :

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze : de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contrario, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [2], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [3]. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion [4]. En 2020 (04 avril, Google Scholar), près 327 000 articles et livres traitent de l'inhibition de la corrosion.

II.3 Définition :

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 [5].

- 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 [6].

- 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 [7].

II.4 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, ... [8].

II.5 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger. Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).
- L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [9].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [8].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).

- Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale).

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH de milieux [9, 8].

II.6 Classification des inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [10] :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

II.6.1 Classement par domaine d'application :

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.

Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage.

Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide [4].

II.6.2 Par réaction électrochimique partielle :

La présence d'un inhibiteur de corrosion réduit la vitesse de corrosion en affectant la vitesse des réactions électrochimiques partielles impliquées. En fonction de la réaction partielle la plus ralentie, on distingue trois types d'inhibiteurs :

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

La figure II.1 montre schématiquement comment la présence d'inhibiteurs de corrosion affecte la courbe de polarisation des systèmes dans lesquels les réactions partielles sont régies par la cinétique de Butler-Volmer. Un inhibiteur cathodique abaisse le courant partiel cathodique [11].

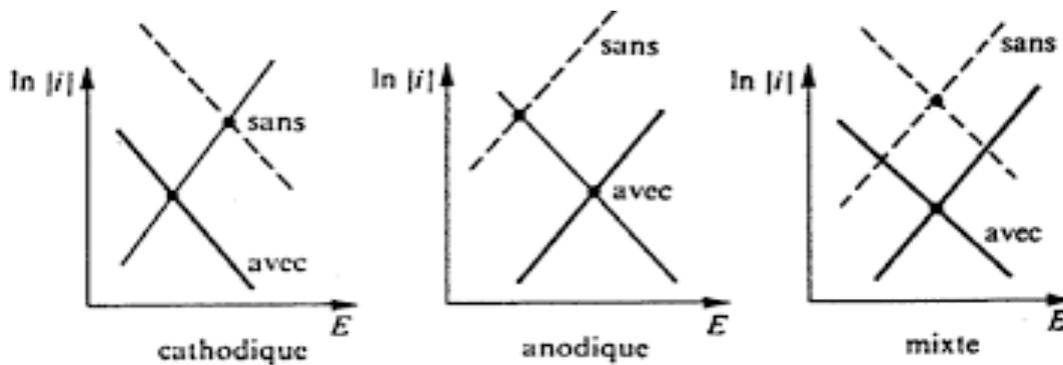


Figure II.1 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

Un inhibiteur cathodique diminue la densité et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif, alors qu'un inhibiteur anodique réduit la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur mixte réduit la vitesse des deux réactions partielles, mais a peu d'effet sur le potentiel de corrosion [10].

II.6.3 Par Mécanismes de réaction des inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion agissent par différents mécanismes :

- Adsorption.
- Passivation.
- formation de film par précipitation.
- élimination de l'agent oxydant.

L'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique ralentit le taux de corrosion en bloquant une partie de la surface. Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre les espèces inhibitrices dissoutes et adsorbées, exprimé par l'isotherme d'adsorption. Ce mécanisme particulièrement important dans les acides. Certains inhibiteurs favorisent la passivation spontanée d'un métal et réduisent ainsi considérablement la vitesse de corrosion. Les espèces oxydantes telles que les chromates entrent dans cette catégorie. Les agents tampons qui maintiennent un pH élevé à la surface métallique favorisent également l'état passif. D'autres inhibiteurs conduisent à la formation de films de surface par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques faiblement solubles. Ces films réduisent la capacité de l'oxygène à atteindre la surface et, en outre, ils peuvent entraver la réaction de dissolution anodique.

L'inhibition par élimination de l'agent oxydant n'est applicable que dans les systèmes fermés. Les soi-disant capteurs d'oxygène sont utilisés pour éliminer les dernières traces d'oxygène dans les circuits d'eau chaude des centrales électriques. Ensuite, une petite quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine est ajoutée à l'eau préalablement dégazée et désionisée :



En éliminant l'oxygène, on élimine également la corrosion. Nous avons vu précédemment que l'ajout d'un agent desséchant à une atmosphère fermée réduit la corrosion atmosphérique en éliminant l'humidité. C'est une autre façon d'utiliser un inhibiteur pour réduire l'agressivité de l'environnement [10].

II.6.4 Nature des inhibiteurs :

a. Inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques tel que : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition etc. Selon la nature de l'hétéroatome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal, on peut classer les inhibiteurs organiques en trois grandes classes :

- Les composés azotés : Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc.). En plus de leurs rôles important par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmant à la surface du métal et l'hydrophobisation de la surface du métal.
- Les composés soufrés : Ces composés sont moins utilisés que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.
- Les composés oxygénés : Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment [12].

b. Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosifs pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO_{x-4} ($x=1, 2$ ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivant (phosphates et polyphosphates, phosphonates, sels de zinc...etc.). Les inhibiteurs minéraux peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu [12].

II.7 Domaines d'emploi des inhibiteurs :

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, poly phosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0.1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivant.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges anti gels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de poly phosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques [13].

Les inhibiteurs ont aussi plusieurs domaines traditionnels d'application :

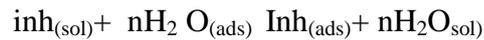
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [9].
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [14].

II.8 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances

organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide :

Les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (Figure II.2) [1]. D'après Bockris [15] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

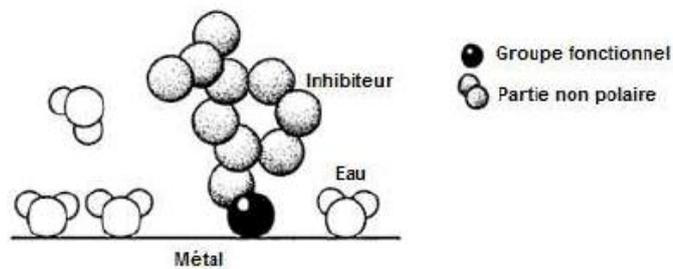


Figure II .2: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

Les inhibiteurs verts

II.1 Introduction :

La corrosion des métaux et alliages est un problème industriel important et bien étudié qui a ainsi trouvé un champ de recherche fertile en chimie verte. Les inhibiteurs verts suscitent un grand intérêt dans le domaine de la corrosion grâce à leur sécurité, leur biodégradabilité, leur acceptabilité écologique et leur renouvelabilité [16]. Ceux-ci comprennent par exemple les acides aminés [17], les alcaloïdes [18], les poly phénols [19] et souvent des extraits de plantes [20] largement distribués et de faible valeur économique, y compris les sous-produits des processus agro-industriels et les déchets agricoles [21]. Leur valorisation élargit les applications possibles dans des domaines industriels autres que les « déchets en énergie » dans la perspective de l'économie circulaire.

Le nombre d'articles publiés sur le thème « inhibiteurs de corrosion verts », obtenus grâce à une recherche réalisée le 19 août 2020 sur science direct, est représenté sur la figure II.3. L'augmentation de la publication montre une tendance exponentielle.

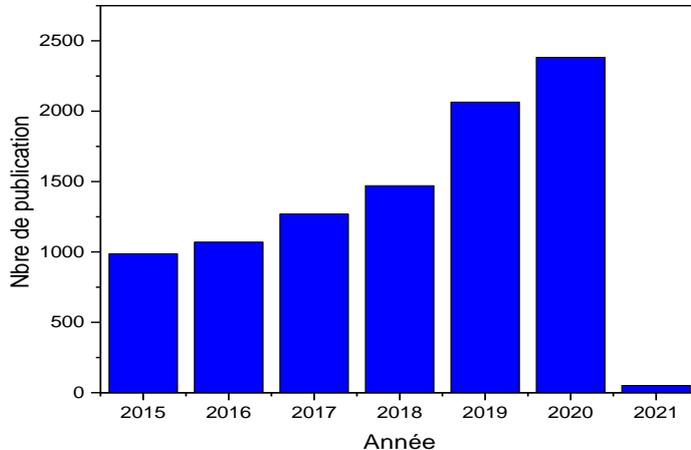


Figure II.3 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion dans science direct de 2015 à 2021.

L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisant. L'intérêt de ces produits

naturels aussi bien que les capacités d'inhibition de la corrosion des extraits de plantes dépendent largement de la partie de la plante et de sa localisation.

La nature des composés inhibiteurs de corrosion est aussi importante. Un composé efficace dans un milieu pour un métal donné peut être inefficace pour un autre milieu.

Parmi ces applications, nous pouvons citer le décapage acide, le nettoyage industriel par l'acide et le détartrage acide. En raison de l'agressivité de la plupart des solutions acides, des inhibiteurs sont généralement employés pour stopper ou réduire l'attaque corrosive des matériaux métalliques. Les données existantes montrent que la plupart des composés organiques agissent par adsorption à la surface du métal.

L'adsorption des inhibiteurs est influencée par la nature et la charge superficielle du métal, par le type d'électrolyte agressif et par la structure chimique des inhibiteurs. Les principaux types d'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique sont l'adsorption physique et la chimisorption. L'adsorption de l'inhibiteur est liée à la présence des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre et/ou les triples liaisons ou des cycles aromatiques dans leurs structures moléculaires. Les bons résultats obtenus avec les composés organiques naturels, dans l'inhibition de la corrosion des métaux en milieux acides, ont incité les scientifiques à chercher d'autres composés organiques pour tester leur action inhibitrice [22].

Dans cette optique, des chercheurs sont intéressés à l'application des produits naturels non toxiques. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles [23].

II.2 Inhibiteurs de corrosion de sources naturelles :

Les produits chimiques organiques fonctionnant comme inhibiteurs de corrosion ont été développés dans l'industrie pétrolière dans les années 1950 et introduits dans l'industrie du béton au début des années 1990. Cependant, un problème majeur était immédiatement lié à leur toxicité. L'utilisation de matériaux toxiques comme inhibiteurs a été limitée par de nombreuses agences de protection de l'environnement en raison de leur menace. Comme le souligne le rapport de la NACE International [24], des méthodes d'estimation de la relation entre les structures de ces inhibiteurs et leur toxicité sont devenues nécessaires en vue de modifier la structure des inhibiteurs de corrosion existants pour les rendre moins toxiques. L'approche idéale et la plus simple pour réduire l'effet néfaste des molécules organiques est leur substitution par des alternatives moins toxiques. À cet égard, il existe un intérêt croissant pour l'exploitation d'extraits naturels comme inhibiteurs

[25 , 26 , 27 , 28]. En plus de leurs caractéristiques respectueuses de l'environnement et écologiquement acceptables, de nombreux extraits de plantes sont des sources à faible coût, facilement disponibles et renouvelables de matériaux d'importance industrielle potentielle. Ces caractéristiques sont justifiées par les constituants phytochimiques abondants des extraits, partageant de nombreuses similitudes avec les structures moléculaires et électroniques des inhibiteurs de corrosion organiques conventionnels, leur donnant la capacité de s'adsorber sur les surfaces métalliques. Les extraits de leurs feuilles, écorces, graines, fruits et racines sont constitués de mélanges de composés contenant des hétéroatomes souvent signalés comme fonctionnant comme des inhibiteurs efficaces de la corrosion des métaux dans différents environnements agressifs.

Déjà en 1981, Srivastava et al. publié un article soulignant que certains composés naturels tels que la farine, la gélatine, la colle, la gomme, la dextrine, les sous-produits industriels, etc., ont été signalés comme de bons inhibiteurs de corrosion, soulignant comment les matières végétales, telles que les feuilles, les fruits, les fleurs, les racines et les graines, etc., n'avaient pas encore été largement testées dans le même but [29]. Les mêmes auteurs ont ensuite réalisé une étude expérimentale sur un grand nombre d'extraits d'ail, de carotte, de lignine, de tabac et bien d'autres, dans différents environnements corrosifs. Ils ont fait quelques hypothèses préliminaires sur les mécanismes. Par exemple, ils ont trouvé que la présence d'anneaux contenant du S ou du N se fixe généralement à la surface métallique à travers l'hétéroatome. La densité électronique dans le métal au point de fixation peut changer, entraînant un retard des réactions cathodiques ou anodiques. Ils évaluent la chimie au-delà du constituant principal de chaque extrait, établissant l'hypothèse du mécanisme d'adsorption, mais il n'y a eu aucune caractérisation des molécules uniques des extraits ni leur effet inhibiteur respectif [30].

II.3 Phénols et poly phénols :

Les phénols et les poly phénols sont considérés comme d'autres classes de composés naturels importants que l'on trouve omniprésents dans les plantes. Leur action inhibitrice de la corrosion est principalement attribuée à la présence de groupes hydroxyyles aromatiques. Cela s'explique à nouveau par la capacité des hétéroatomes à coordonner les liaisons avec les orbitales d métalliques vacantes grâce au don d'électrons. De plus, les interactions avec des anneaux contenant des liaisons conjuguées, des électrons π , permettent l'adsorption de molécules sur la surface métallique [30].

Le tableau **II.1** regroupe les travaux réalisés sur l'inhibition de la corrosion en utilisant des extraits d'origine naturelle [31] :

Source de l'inhibiteur	Ingrédients Actives	Type du Métal	Milieu
------------------------	---------------------	---------------	--------

<i>Gossipium Hirsutum L.</i> (Extrait de feuilles)	Cysteine Methionine Phenylalanine Gossypol	Aluminium 2S	1M
---	---	-----------------	----

Remarque :

Cet inhibiteur a été évalué en utilisant des mesures de perte de masse à 30 °C. L'adsorption de l'inhibiteur était compatible avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec une efficacité inhibitrice qui atteint 92% [32].

<i>Kalmegh (Andrographis paniculata)</i> (Extrait de feuilles)	Andrographolide	Acier Doux	1M
---	-----------------	------------	----

Remarque :

L'inhibition de la corrosion a été étudiée à l'aide de la perte de masse, spectroscopie d'impédance électrochimique, et les techniques de polarisation potentiodynamique. L'adsorption de l'inhibiteur était compatible avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Efficacité inhibitrice = 98% [33].

<i>Cocos nucifera L.</i> (Eau)	Sorbitol Methionine Acide ascorbique Acide malique	Aluminium	0.5M
---	---	-----------	------

Remarque :

Cet inhibiteur est évalué par des mesures de perte de masse à 30 °C, l'action inhibitrice des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir isotherme. Efficacité inhibitrice = 93% [34].

<i>Henna (Lawsonia inermis)</i> (Extrait de feuilles)	Lawsonie Acide gallique	Acier Doux	1 M
--	----------------------------	------------	-----

Remarque :

L'action inhibitrice de l'extrait de henné et de ses principaux constituants sur la corrosion a été étudiée par des techniques électrochimiques et des analyses de surface (MEB / EDS), L'efficacité d'inhibition maximale (92.06%) est obtenue à 1.2 g / L [35].

<i>Café moulu</i>	Acide 5-caffeoylquinique	Acier au Carbone	1 M
--------------------------	--------------------------	------------------	-----

Remarque :

Deux techniques sont utilisées : la décoction et l'infusion. L'inhibiteur est considéré comme un inhibiteur mixte avec une efficacité cathodique et son efficacité inhibitrice augmente lorsqu'on augmente la concentration de l'inhibiteur et la température du milieu [36].

<i>Oxandra asbeckii</i> (Alcaloïdes)	Alcaloïdes : oxaporphinoïde Comme : liriodynine, et azafluorenones et quelques triterpénoïdes	Acier C38	1 M
---	---	-----------	-----

Remarque :

L'inhibiteur est considéré comme un inhibiteur mixte, son efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Cette étude a été réalisée entre une température de 25 °C et 55 °C. L'efficacité d'inhibition maximale (91%) est obtenue à 50 mg / L [37].

<i>Zallouh (Ferula Harmonis)</i> (Extrait de racine)	Benzoate de Ferutinol	Acier au Carbone	2 M
---	-----------------------	------------------	-----

Remarque :

L'inhibiteur a été testé par les techniques : perte de masse, la polarisation potentiostatique et la voltammetrie cyclique. L'efficacité d'inhibition maximale (93%) est obtenue à 900 ppm, mais elle diminue si on passe d'une température de 25 °C à 70 °C [38].

<i>Olivier (Olea europaea L.)</i> (Extrait de feuilles)	Hydroxytyrosol Oleuropein	Acier au Carbone	2 M
--	----------------------------------	------------------	-----

Remarque :

L'inhibiteur a été testé par les techniques : perte de masse, Tafel et la voltammetrie cyclique, et c'est un inhibiteur mixte. L'efficacité d'inhibition maximale (93%) est obtenue à 900 ppm, mais elle diminue si on passe d'une température de 298 K à 343 K [39].

<i>Khillah</i> (<i>Ammi visnaga</i>)	Khellin Visnagin	Acier SX 316	2 M
---	---------------------	-----------------	-----

Remarque :

L'efficacité d'inhibition maximale (99.3%) est obtenue à 300 ppm, mais elle diminue si on passe d'une température de 25 °C à 80 °C [40].

<i>Aloe vera</i> (Extrait de feuilles)	Aloin Aloe emodin	Zinc	2 M
---	--------------------------	------	-----

Remarque :

L'inhibiteur a été testé par la technique de perte de masse, L'efficacité d'inhibition maximale (67%) est obtenue à 10% V/V de l'extrait, mais elle diminue si on passe d'une température de 30 °C à 40 °C [41].

<i>Jasminum nudiflorum Lindl.</i> (Extrait de feuilles)	Phillyrin Verbascoside	Acier laminé à froid	1 M
--	-------------------------------	----------------------	-----

Remarque :

L'inhibiteur a été testé par les techniques : perte de masse, la polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats montrent que c'est un inhibiteur mixte. L'efficacité d'inhibition m (96.3%) est obtenue à 50 mg/L à 20 °C [42].

<i>Jasminum nudiflorum</i> Lindl. (Extrait de feuilles)	Acide oleique Acide linoleique Xanthyletin	Acier laminé à froid	1M
--	--	----------------------	----

Remarque :

Les tests ont été réalisés par la technique de perte de masse et des techniques électrochimiques. Les courbes de polarisation révèlent que c'est un inhibiteur de type mixte qui enregistre une efficacité inhibitrice de 97.5% pour une concentration de 2.5% V/V [43].

- <i>Ocimum sanctum</i> - <i>Aegle marmelos</i> - <i>Solanum trilobatum</i>	Constituent majeur de l'ocimum sanctum α -bisabolène β -bisabolène	Acier SX 316	1M
---	---	-----------------	----

Remarque :

Les tests ont été réalisés par la technique de perte de masse, des techniques électrochimiques et la méthode de perméation de l'hydrogène. Ces inhibiteurs sont de type mixte, et l'efficacité inhibitrice est de 99.6 % pour une concentration de 6% V/V de l'extrait de *Ocimum sanctum*, les résultats obtenus montrent que l'efficacité suit le classement suivant : *Ocimum sanctum* > *Aegle marmelos* > *Solanum trilobatum* [44].

<i>Artemisia pallens</i> (Asteraceae)	Arbutin	Acier Doux	1M
--	---------	------------	----

Remarque :

Les tests ont été réalisés par la technique de perte de masse et des techniques électrochimiques. L'efficacité d'inhibition maximale (98%) est obtenue à 400 mg/L à 30 °C [45].

Tableau II.1 : Travaux réalisés sur l'inhibition de la corrosion en utilisant des extraits d'origine naturelle

D'autres travaux récents sur les inhibiteurs verts et naturels pour la lutte contre la corrosion des aciers dans différents milieux sont rapportés dans le tableau suivant (Tableau II.2) [46].

Source de l'inhibiteur	Principe Actif	Type du Métal	Milieu
<i>Rhazya Stricta</i> Decne Extrait de feuilles	Non mentionné	Acier doux	0.1 M
<u>Remarque :</u>			
L'extrait aqueux de feuilles de <i>Rhazya Stricta Decne</i> s'est avéré être un inhibiteur très efficace pour l'acier doux dans une solution de 1 M HCl, atteignant environ 90% pour 2.0 g / L à 303 K. Une efficacité inhibitrice d'environ 82% a été obtenue à 303 K. La vitesse de corrosion de l'acier doux dans 1 M HCl est fonction de la concentration de l'extrait de <i>Rhazya Stricta Decne</i> . Ce taux augmente à mesure que la concentration de l'extrait de <i>Rhazya Stricta Decne</i> augmente [47].			
<i>L'Opuntia ficus-indica</i> (extrait de peau)	Vitamine C Tocophérol et Tocotriénols	Acier au Carbone	0.5M H ₂ SO ₄
<u>Remarque :</u>			
Il a été observée que l'extrait de peau d' <i>Opuntia ficus-indica</i> peut réduire le taux de corrosion de l'acier au carbone, et son efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1000 ppm à une valeur de 94%, mais diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 60 °C. L'activité inhibitrice est due à la présence des composés phénoliques dans sa structure chimique [48].			
<i>Pistacia lentis-cus</i> (huile et extrait de feuille)	Limonène α -pinène β -caryophyllée terpinen-4-ol	Acier Doux	1M HCl

<u>Remarque :</u>			
<p>L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en huile et en extrait organique pour atteindre la valeur maximale de 96.34% et 86.59% à 1g / L pour l'huile et l'extrait respectivement. L'huile de <i>Pistacia lentiscus</i> et ses extraits sont classés comme inhibiteurs mixtes. La bio huile et l'extrait adsorbent sur la surface de l'acier doux selon un modèle d'adsorption de Langmuir [49].</p>			
<p>Extrait de méthanol pour: <i>Thymus vulgaris</i> (TYV)</p> <p><i>-Xylopi aethiopica</i> (XYA)</p> <p><i>-Zingiber officinale</i> (ZGO)</p>	<p>-Alkaloïds -Zingerone</p>	<p>Acier Doux</p>	<p>H₂SO₄</p>
<u>Remarque :</u>			
<p>Les résultats indiquent que les extraits inhibent efficacement le processus de corrosion. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et décroît avec l'augmentation de la température. Efficacité d'inhibition a suivi la tendance TYV (86.0) [ZGO (82.0)] XYA (66.0) pour la concentration maximale 10 g/L. Des considérations thermodynamiques ont révélé que l'énergie d'activation augmentait en présence des extraits de plantes [50].</p>			
<p><i>Nicotiana tabacum</i> (extrait feuilles)</p>	<p>Nicotine</p>	<p>Acier Doux</p>	<p>2M H₂SO₄</p>
<u>Remarque :</u>			
<p>Les résultats gravimétriques de l'acier doux dans H₂SO₄ 2 M dans en présence de 10 g/L de l'extrait des feuilles de <i>Nicotiana tabacum</i> pendant 6 h à 303 K donnent une efficacité inhibitrice optimal égale à 94.13%. L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir [51].</p>			

Polypropylène glycol (PPG)	Polypropylène glycol	Acier Doux	0.5 M H ₂ SO ₄
<u>Remarque :</u>			
Ajout d'ions iodure à PPG a apporté une amélioration synergique de la capacité d'inhibition de la corrosion avec une efficacité voisine de 98.4% [52].			
Extrait d'orge	B-1,3-1,6 Glucan Serine Glycine Alanine Glutathione Acide ascorbique	Acier Doux	0.5 M H ₂ SO ₄
<u>Remarque :</u>			
La recherche a inclus la première utilisation d'une culture mondiale importante comme un inhibiteur de corrosion efficace qui peut réduire la corrosion d'acier a une proportion de 94 % [53].			
Les déchets de pastèque -extrait de couenne (WMRE) -extrait de graine (WMSE) -extrait de pelure (WMPE)	Citrulline	Acier Doux	1M HCl
<u>Remarque :</u>			
Tous les extraits ont inhibé la corrosion de l'acier doux induite par l'acide dans l'ordre WMSE> WMRE> WMPE. L'action inhibitrice des extraits pourrait être attribuée à l'adsorption des composants des extraits sur une surface en acier doux par un mécanisme de physisorption selon Langmuir. La valeur maximale de l'efficacité est de l'ordre de 86.08% obtenu par l'addition de 2 g/L en WMSE [54].			
Extrait de feuille Palmier dattier (DPLE)	Tanin hydrolysée Acide Benzoïque Acide cinnamique	Acier au carbone	1 M HCl

<u>Remarque :</u>			
<p>Les résultats montrent que l'extrait présente des bonnes performances inhibitrices dans HCl 1 M. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint 88.8% à la concentration 2 g/L, mais diminue avec l'augmentation de la température. L'action inhibitrice était due à l'adsorption des composants de la feuille de palmier dattier sur l'acier, ce qui était cohérent avec le Langmuir isotherme [55].</p>			
Dérivés de quinoléine Extrait des Rutaceae (Rutacées)	Dérivés de 1,4-dihydroquiniline	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
<p>Parmi tous les enquêtés inhibiteurs, une a montré une efficacité d'inhibition maximale de 98.09% à 150 mg /L [56].</p>			
Gomme Acacia (poudre de GA)	Polysaccharides : galactose et arabinose	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
<p>GA à une concentration allant de 0.125 g / L à 1 g / L avec une efficacité inhibitrice de 97% obtenu par la concentration 1 g/L, montre une bonne performance d'inhibition. L'étude révèle que GA agit comme un inhibiteur de type mixte qui supprime à la fois le processus anodique et cathodique par adsorption physique et chimique sur la surface de l'acier suivant le modèle d'adsorption de Langmuir [57].</p>			
Huile essentielle de "Foeniculum vulgare" FVS	Trans-Anatole Estra-gole Fenchone	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
<p>Le FVS agit comme un excellent inhibiteur sans modifier le mécanisme de réduction de FVS hydrogène; l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration accrue d'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 94% avec une concentration de 1 g / L dans une solution de HCl 1 M [58].</p>			

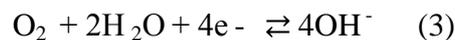
8-hydroxyquinoléine	8-hydroxyquinoline	Acier au carbone	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
<p>Les résultats montrent une efficacité accrue de l'inhibiteur avec une augmentation de la concentration de 8-HQ justifier par un rendement de 61.47% a été atteint à une concentration de 0.4% en poids de l'inhibiteur seul, et ont été améliorés lorsque des ions iodure ont été ajoutés. La mesure de polarisation potentiodynamique illustre un comportement de type mixte de 8-HQ [59].</p>			
<i>La chitosane</i>	Chitosane	Acier Doux	1 M H ₂ SO ₄
<u>Remarque :</u>			
<p>La chitosane a été utilisé comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu acide. Le suivi est réalisé par des techniques gravimétriques, électrochimiques et d'analyse de surface. La chitosane présente une efficacité d'inhibition de 73.8% à une concentration de 200 ppm [60].</p>			
<i>Rollinia occidentalis</i> (extrait des graines)	Rollinias-tatin 1 Motrilin	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
<p>Mesures de perte de poids effectuées à 298 ± 1 K dans des solutions de HCl 1 M avec concentration de 0.007 g/ L de l'une des deux acétogénines isolées. Une efficacité d'inhibition de 71.6% pour la Rolliniastatin -1 et de 68.9% pour la motriline [61].</p>			
<i>Plantago ovata</i>	Polysaccharide	Acier au Carbone	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
<p>L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température de la solution, ce qui indique un rôle majeur de l'adsorption chimique. l'efficacité inhibitrice a atteint 93.54% à la concentration 1000 ppm [62].</p>			

Zwitterions d'imidazolium à base d'acides aminés	Zwitterions d'imidazolium à base d'acides aminés	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
Cet inhibiteur a montré l'efficacité maximale de 96.08% à concentration aussi faible que 0.55 mM (200 ppm) [63].			
Extrait de feuilles (ortie)	Acétate de zinc Cichorium intybus	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
Études de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation dans une solution de NaCl à 3.5% en poids sur un substrat en acier doux montre que CIL.L-ZnA est la composante ayant la meilleure efficacité inhibitrice égale à 93 % [64].			
9-Hydroxyrisperidone (HRD)(pure)	9-Hydroxyrisperidone (HRD)	Acier Doux	1 M HCl
<u>Remarque :</u>			
Des mesures de la perte de poids, polarisation de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique et techniques de morphologie de surface ont été utilisés. Des calculs chimiques quantiques ont également été effectués pour corroborer les résultats expérimentaux. Le composé testé est un inhibiteur de type mixte suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et implique des mécanismes compétitifs de physisorption et de chimisorption. Les résultats des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique révèlent une augmentation de la résistance à la polarisation, et donne une efficacité de l'ordre de 87% à la concentration 10^{-4} (M) [65].			

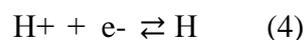
Tableau II.2 : Travaux récents sur les inhibiteurs verts et naturels pour la lutte contre la corrosion des aciers dans différents milieux

II.4 Classification :

Les inhibiteurs de corrosion des végétaux verts peuvent être soit des piègeurs, soit des inhibiteurs d'interface. Les piègeurs réduisent la corrosivité moyenne en éliminant les substances agressives, tandis que les inhibiteurs d'interface inhibent la corrosion par la formation d'un film à l'interface métal-environnement. Les charognards fonctionnent dans des solutions alcalines et presque neutres par réaction de réduction cathodique-oxygène simplement écrite comme Eq. (3). Les inhibiteurs d'interface sont classés en phase vapeur ou en phase liquide. Les inhibiteurs en phase vapeur offrent une protection temporelle contre la corrosion atmosphérique, en particulier dans les environnements fermés, en imprégnant de façon lâche le papier d'emballage à l'intérieur d'un récipient fermé [66]. Le transport de l'OGCI et l'interaction de la surface métallique se produisent pendant le processus d'inhibition en phase vapeur.



Cependant, les plus importants sont les inhibiteurs en phase liquide qui sont ensuite subdivisés en OGCI cathodiques, anodiques ou mixtes en fonction de l'inhibition de type réactionnel, qui peut être l'une des réactions cathodiques, anodiques ou électrochimiques. Dans les OGCI anodiques, des hydroxydes, oxydes ou sels sont produits pour améliorer la formation de film passivant, qui inhibe la réaction de dissolution du métal anodique. Leur mécanisme est mieux expliqué par un diagramme de polarisation métal actif-passif. Dans les OGCI cathodiques, la corrosion est contrôlée par l'empoisonnement cathodique ou la précipitation cathodique. Dans le premier cas, les sulfures et sélénures, qui agissent comme des poisons cathodiques, sont adsorbés à la surface du métal pour former des films protecteurs qui réduisent le taux de réaction cathodique grâce à la minimisation de la diffusion d'oxygène sur la surface métallique. Dans ce dernier, des composés insolubles tels que des carbonates de calcium et de magnésium précipitent à la surface du métal pour augmenter l'alcalinité au niveau des sites cathodiques. Généralement, la réduction des ions hydrogène en atomes H pour former des molécules d'hydrogène comme indiqué dans Eq(4) et (5) se produisent dans une solution acide, tandis que la réaction cathodique se produit via la réduction de l'oxygène dans une solution alcaline.



Enfin, environ 80% des OGCI sont classés comme des inhibiteurs mixtes qui protègent le métal de la corrosion par chimisorption, physisorption et formation de film. La physisorption est facilitée par l'attraction électrostatique des OGCI chargés négativement (anioniques) avec une surface métallique chargée positivement. Le processus de chimisorption est plus lent que la physisorption, de sorte que le taux d'inhibition et l'adsorption augmentent à mesure que la température augmente [67]. La protection contre la corrosion augmente également avec l'augmentation des films polymères produits à la suite des molécules OGCI adsorbées, qui sont soumises à des réactions sur la surface métallique. Les films adhérents insolubles qui empêchent l'accès de la solution au métal fournissent une inhibition efficace [68].

II.5 Mécanisme des inhibiteurs de corrosion verts organiques :

L'efficacité d'inhibition de la corrosion des OGCI a été liée à la disponibilité de composés organiques avec des atomes N, O, P et S [69] qui ont un effet de protection et des potentiels inhibiteurs de corrosion pour l'attaque des matériaux. On a indiqué que leur ordre croissant d'efficacité d'inhibition de la corrosion était oxygène < azote < soufre < phosphore [70]. Les OGCI présentent leur action inhibitrice via la physisorption ou la chimisorption sur l'interface métal-solution en éliminant les molécules d'eau à la surface pour la formation d'un film barrière compact [71]. L'apparition d'une liaison covalente coordonnée par interaction entre une paire isolée et des électrons n disponibles dans les molécules d'OGCI avec le métal vacant d - des orbitales sont également connues [72]. Néanmoins, l'adsorption des composés sur la surface métallique est renforcée par la formation de liaisons pd à la suite du chevauchement d'électrons p sur l'orbitale vacante $3d$ de l'atome Fe [73] en raison de la disponibilité des atomes N, O et S et les doubles liaisons de structure organique [74].

En règle générale, les types d'adsorption peuvent être distingués par les mécanismes qui peuvent survenir, qui peuvent être la physisorption, la chimisorption, l'interaction entre le métal et les électrons p , ou un mélange des éléments susmentionnés [75]. Les structures chimiques des OGCI, la distribution de la charge des molécules inhibitrices et la charge de surface du métal déterminent le processus d'adsorption. En physisorption, la force d'attraction électrostatique lie les charges ioniques sur les molécules OGCI avec une surface métallique chargée électriquement, tandis que la chimisorption se produit via le partage de paires d'électrons libres ou le transfert de charge pour produire de fortes liaisons chimiques entre les molécules OGCI non ioniques et le métal [76]. Cependant, la force de la liaison de chimisorption est fonction de la densité électronique du groupe fonctionnel présent sur l'atome

donneur et de la polarisabilité du groupe. L'efficacité d'inhibition de l'OGCI est améliorée lorsque l'un des atomes H attachés au C dans le cycle hétérocyclique est déplacé par l'un des groupes substituant -CHO, -NO, -COOH ou -NH₂ [77]. De plus, les réactions cathodiques ou anodiques sont retardées lorsque la densité d'électrons métalliques change au point de fixation. La consommation d'électrons à la cathode se produit alors qu'ils sont fournis à l'anode [78].

II.6 Facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs de corrosion verts organiques :

L'efficacité des OGCI à inhiber la corrosion est fonction de leurs caractéristiques d'adsorption sur la surface métallique. Les facteurs qui ont été considérés par des études précédentes affectant l'efficacité de l'inhibition des OGCI dépendent principalement de leur structure, de leur concentration, de leur température et de leur temps d'exposition. Une augmentation de la concentration en OGCI entraîne une diminution simultanée du taux de corrosion avec une augmentation de l'efficacité d'inhibition, qui se rapproche du niveau optimal à une certaine valeur de concentration. Cela résultait de la formation de molécules inhibitrices supplémentaires adsorbées sur la surface du métal, ce qui le rend complexe pour qu'une attaque corrosive supplémentaire se produise par la solution d'électrolyte. La dissolution du métal augmente avec la période d'exposition à la corrosion en présence d'OGCI. Ceci est lié aux molécules inhibitrices précédemment adsorbées de la surface métallique résultant de la désorption partielle. Le taux de corrosion augmente linéairement à mesure que la température augmente de sorte qu'un équilibre existe entre l'adsorption et la désorption de la molécule OGCI à la surface du métal à une température particulière. Une augmentation de la température résultant d'un taux de désorption plus élevé fait que l'équilibre se déplace jusqu'à son rétablissement à différentes valeurs constantes d'équilibre. Ainsi, la protection inhibitrice de l'OGCI diminue avec l'augmentation de la température. Comme mentionné précédemment, le comportement structurel des OGCI a une grande influence sur leur efficacité dans les milieux corrosifs. La présence d'un hétéroatome dans une molécule OGCI améliore leur adsorption sur la surface métallique par la formation d'une liaison adsorbant par réaction acide-base de Lewis dans laquelle les OGCI et le métal agissent respectivement comme donneur et accepteur d'électrons. La force d'une liaison d'adsorption est fonction de la densité électronique et de la polarisation du centre de réaction. En

conclusion, des études ont montré que l'adsorption des OGCI tensioactifs augmente avec l'augmentation du poids moléculaire et du moment dipolaire [79].

Références bibliographiques :

- [1] H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules base de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1 (2015).
- [2] H.E. Waldrip: Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion. Corros. (1948)
- [3] E. Hamner Norman: Scope and importance of inhibitor technology. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, (1973).
- [4] M. Faustin : Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane (2013).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection (1965).
- [8] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, (2005) 15.
- [9] C. FIAUD : Inhibiteur de corrosion (Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, (2006)1.
- [10] Von D. Landolt : Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993, Traité des Matériaux. Vol 12. Lausanne (1993).
- [11] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser. ed., Science Press, Princeton N.J. (1979) 279.
- [12] Dr H. Bensabra (Cours de Corrosion et Protection des Métaux) – Département de Génie des Procédés – Université de Jijel.

- [13] M. HÉLIE : Matériaux métalliques phénomènes de corrosion, Université d'Evry - Val d'Essonne Département Sciences des Matériaux IUP 2 - Génie des Matériaux) Matériaux métalliques phénomènes de corrosion.
- [14] B. Mezhoud : Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2011).
- [15] J. O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc. 111 (1965) 736.
- [16] D. Darling, R. Rakshpal, Materials Performance (1998) 42.
- [17] G. Bereket, A. Yourte, Corros. Sci. 43 (2001)1179.
- [18] B.E A. Rani, B.B.J. Basu, Int. J. corros. 1 (2012)1.
- [19] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Corros. Sci. 50 (2008) 1498.
- [20] B. Sanyal, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 165.
- [21] N. A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z. M. Gasem, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 286.
- [22] A. Bouyanzer, L. Majidi, B. Hammouti, Phys. Chem. News 37 (2007) 70.
- [23] A. Zaabra : utilisation de l'extrait de plante d'orite comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les mileiux HCl 0.5M et NaCl 3 %, The first International Congress on Materials and Environment Algiers, October 05 – 07, (2010).
- [24] S. Leelavathi, R. Rajalakshmi, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 625.
- [25] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, Corros. Sci. 51(2009) 1935.
- [26] E.E. Oguzie, K. L. Oguzie, C.O. Akalezi, I.O. Udeze, J.N. Ogbulie, V. O. Njoku, Chem. Eng. 1 (2013) 214.
- [27] R. Rosliza, W.B. Wan Nik, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 221.
- [28] E. E. Oguzie, Corros. Sci. 50 (2008) 2993.
- [29] K. Srivastav, P. Srivastava, Br. Corros. J. 16 (1981)221.
- [30] S. Marzorati , L. Verotta et S. P. Trasatti, Molecules 24 (2019) 48.

- [31] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 855.
- [32] O.K. Abiola, E.M. Odin, D.N. Olowoyo, T.A. Adeloye, Bull. Chem. Soc. Ethiop. 25 (2011) 475.
- [33] A. Singh, V.K. Singh, M. A. Quraishi, Int. J. corros. (2010) doi:10.1155/2010/275983.
- [34] O. K. Abiola, Y. Tobun, Chin. Chem. Lett. 21 (2010) 1449.
- [35] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, S. J. Hashemi, Corros. Sci. 51 (2009) 1935.
- [36] A. Singh, V.K. Singh, M. A. Quraishi, Int. J. corros. (2010) doi:10.1155/2010/275983.
- [37] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corros. Sci. 53 (2011) 687.
- [38] A.Y. El-Etre, Mater. Chem. Phys. 108 (2008) 278.
- [39] A.Y. El-Etre, J. Colloid Interf. Sci. 314 (2007) 578.
- [40] A.Y. El-Etre, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8521.
- [41] O. K. Abiola, A. O. James, Corros. Sci. 52 (2010) 661.
- [42] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1641.
- [43] R. Saratha, S.V. Priya, P. Thilagavathy, J. Chem. 6 (2009) 785.
- [44] M. Shyamala, P. K. Kasthuri, Int. J. Corros. (2011) doi:10.1155/2011/129647.
- [45] S. Garai, Sa. Garai, P. Jaisankar, J. K. Singh, A. Elango, Corros. Sci. 60 (2012) 193.
- [46] K. Dob : Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université de Skikda (2018).
- [47] N. Ayssar, A. Ibrahim, A. R. Ibrahim, Anti-Corros. Met. and Mat. 61 (2014) 261.
- [48] R. Suarez-Hernandez, G. Anti-Corr. Met. and Mat. 61 (2014) 224.
- [49] F. Aouinti, J; Chem. Pharm. Res. 6 (2014)10.
- [50] P.C. Okafor, E.A. Apebende, Pigm. Resin Technol. 43 (2014) 357.

- [51] J. Bhawsar, Alex. Eng. J. 54 (2015)769.
- [52] M. Solomon, A. Saviour, J. Env. Chem. Eng. 3 (2015) 1812.
- [53] M. Saadawy, Anti-Corros. Met. Mat. 62 (2015) 220.
- [54] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, J. Env. Chem. Eng. 3 (2015) 286.
- [55] S.A. Umoren, Z.M. Gasem, I.B. Obot, Anti-Corros. Met. Mat. 62 (2015)19.
- [56] P. Singh, J. Mol. Liq. 216 (2016) 164.
- [57] K. Azzaoui, Corros. Sci. 129 (2017) 70.
- [58] A. Bouoidina, Anti-Corros. Met. Mat. 64 (2017) 563.
- [59] I. B. Obot, N.K. Ankah, A.A. Sorour, Z.M. Gasem, K. Harunac, Sustain. Mater. Techno.14 (2017)1.
- [60] N. K. Gupta, Int. J. Biol. Macromol. 106 (2018) 704.
- [61] Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, J. of Alloy Compd. 728 (2017) 1289.
- [62] M. Mohammad, M. Rizvi, Carbohydr. Polym. 160 (2017) 172.
- [63] V. Srivastava, J. Mol. Liq. 244 (2017) 340.
- [64] Z. Sanaei, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, Dyes Pigm. 139 (2017) 218.
- [65] H. Lgaz, R. Salghi, Ismat H. Ali, Int. J. Electrochem. Sci., 13 (2018) 250.
- [66] S.A. Levin, S. A. Gintzberg, I.S. Dîner, V.N. Kuchinsky. Actes du deuxième Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, Italie, (1965) 765.
- [67] V. S. Sastri, Inhibiteurs de corrosion : principes et applications. Royaume-Uni: John Wiley and Sons, (2011) 34.
- [68] L. T. Popoola, Corros. Rev. 37(2019) 71.
- [69] A. Yildirim, M. Cetin, Corros. Sci. 50 (2008) 155.
- [70] P. Neha, S. Agarwal, P.P. Shah, Chin. J. Eng. (2013) 10
- [71] M. Finšgar, J. Jackson, Corros. Sci. 86 (2014) 17.

- [72] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44 (2002) 717.
- [73] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472.
- [74] J. Hong, Z. P. Kong, L. Yan, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865.
- [75] Y. Tian, B. Zou, C. M. Li, J. Yang, S. F. Xu, A. E. Hagerman, *Food Res. Int.* 45 (2012) 26.
- [76] S. Papavinasam, A. Doiron, T. Panneerselvam, R. W. Revie, *Corros.* 63 (2007) 704.
- [77] S. A. Ali, M. T. Saeed, S. U. Rahman, *Corros. Sci.* 45 (2003) 253.
- [78] I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, G. Kordas, *Corros. Sci.* 65 (2012) 481.
- [79] L. T. Popoola, *Corros. Rev.* 37(2019) 71.

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

III.1 Introduction :

La corrosion est un phénomène complexe, l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur est indispensable.

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes et les techniques expérimentales à utiliser dans le cadre de cette étude.

III.2 Méthodes d'étude de la corrosion générale :

Les techniques expérimentales utilisées pour évaluer le phénomène de corrosion peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques. Parmi ces méthodes on peut citer :

III.2.1 Méthode gravimétrique :

Cette méthode est relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface (**S**) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (**t**), et à mesurer la différence de masse des (Δm) échantillons avant m_i et après m_f chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} \dots\dots\dots (1)$$

- V_{corr} peut être exprimé en **mg /cm².h**
- $\Delta m = m_i - m_f$ perte de masse exprimé en **mg**
- **S** : surface de l'échantillon exposé en **cm²**
- **t**: temps d'immersion en **h**
- L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI\% = \frac{V_{corr} - V_{corr\ inhib} \times 100}{V_{corr}} \dots\dots\dots (2)$$

Avec (V_{corr}) et ($V_{corr\ inhib}$) sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Il est fondamental de fournir des barres d'erreur dans ces résultats car la présence de défauts dans l'échantillon de métal analysé pourrait affecter considérablement l'analyse. La reproductibilité de la mesure doit donc être vérifiée.

III.2.2 Méthodes électrochimiques:

L'étude électrochimique du comportement des aciers dans un milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur, est basée essentiellement sur les tracés des courbes de polarisation $i = f(E)$ et les droites de Tafel.

Les méthodes électrochimiques ont l'avantage d'être assez rapides en termes de temps de mesure et elles peuvent fournir non seulement des informations sur la résistance à la corrosion, mais aussi d'autres données mécaniques qui pourraient aider à la conception d'inhibiteurs de corrosion et de stratégies.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [1].

III.2.2.1 Méthodes stationnaires :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [2].

a.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert :

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation, ... [2].

a.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 (V_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion [3].

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 [4], on distingue trois principaux types de cinétique :

- ✓ 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 figure III.1.

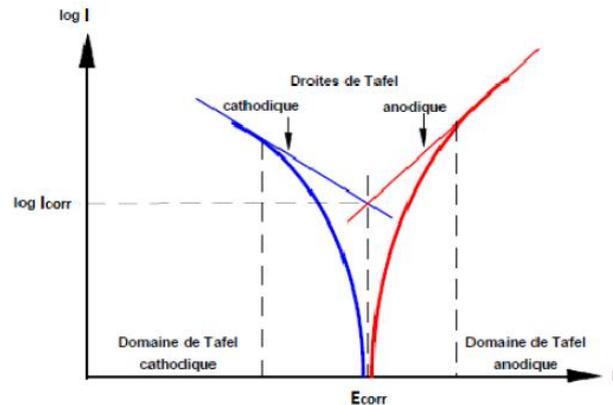


Figure III.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode [3].

III.2.2.2 Méthode transitoire :

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation [2].

a.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal / solution [5].

❖ **Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance :**

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. L'analyse en fréquence d'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [6].

a.2 . La méthode à balayage en potentiel (la voltamétrie) :

Les mesures de voltamétrie cyclique reviennent à effectuer des balayages linéaires en potentiels autour d'une position donnée et d'observer les éventuelles apparitions et/ou disparition des phénomènes électrochimiques (oxydation et/ou réduction). Certains paramètres, tels la vitesse de balayage, permettent de rendre compte de la réversibilité de certaines réactions. Dans l'étude des inhibiteurs, cette technique a été mise en œuvre notamment pour caractériser l'adsorption des molécules inhibitrices au matériau et ce dès les premières minutes d'immersion [2].

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

III.3.1 Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique permettant de déterminer la présence ou l'absence des groupes fonctionnels. Elle exprime l'interaction des radiations électromagnétiques avec les différentes parties de la molécule.

Les radiations IR provoquent la vibration des liaisons entre deux atomes dans une structure organique, étant donné que les atomes des molécules organiques sont liés entre eux dans un arrangement particulier caractérisant les groupes fonctionnels.

Le domaine d'IR qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [9].

Le spectre IR d'une substance organique affiche plusieurs raies exprimant chacune l'absorption d'énergie. La position d'une bande d'absorption dans le spectre IR est exprimée en unité de longueur d'onde (μm). Ou en nombre d'onde (cm^{-1}) présentant l'avantage d'être proportionnel à l'énergie absorbée ΔE [7].

III.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis) :

La spectrophotométrie ultra-violette et visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée.

Le dosage spectrophotométrique UV-visible est une technique d'analyse bien adaptée pour quantifier la complexation, déterminer la stœchiométrie des complexes formés ainsi que leurs constantes d'équilibre.

Selon les propriétés de complexation et d'absorption du ligand, il est en effet possible d'observer des modifications spectrales qui sont spécifiques à chaque élément métallique susceptible d'interagir avec lui.

Dans tous les cas, la complexation des métaux lourds et des métaux de transition par les ligands étudiés se manifeste par des abaissements ou des accroissements des intensités avec des allures des spectres des complexes semblables à celles des ligands libres (effet hypochrome) [7].

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

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la

technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière [7].

III.4 Isothermes d'adsorption:

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

L'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin, freundlich (équations III.1, III.2 et III.3, III.4). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (\text{III.1})$$

$$\theta = \frac{1}{a} \ln KC \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (\text{III.2})$$

$$\ln \left[\frac{C(1-\theta)}{\theta} \right] = \ln k + C \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (\text{III.3})$$

$$\ln \theta = \ln k + a \ln C \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Freundlich}) \quad (\text{III.4})$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

θ est calculé par les données des mesures gravimétriques selon le rapport $\frac{EI\%}{100}$

Références bibliographiques :

- [1] S. Athmani : Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, Thèse de Magistère, université de Souk Ahres, (2013).
- [2] P. Boummersbach : Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat, université de Lyon (2005).
- [3] H. Hamani : Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [4] A. Bard, L. Faulkner : Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications. Editeur : Masson : Paris (1983).
- [5] C. Gabrielli : Méthodes électrochimiques. Mesures d'impédances. Techniques d'ingénieur, V1; (1994).
- [6] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion. Matériaux & Techniques, EDP Sciences 95 (2007)385.
- [7] 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).
- [8] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta 46 (2001)3619.
- [9] D.R. Browning: Méthodes spectroscopiques. Edition: Masson, Paris; (2000).

Chapitre IV : Techniques et conditions expérimentales

IV.1 Introduction :

Ce chapitre contient la partie expérimentale de notre étude. Elle regroupe la méthode gravimétrique utilisée pour étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence des inhibiteurs, notamment la concentration, le temps, la température et l'effet synergique et les méthodes de caractérisation. Une autre étude théorique complémentaire par DFT pour mieux illustrer les différents mécanismes d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier.

IV.2 Matériau à protéger :

Le matériau testé dans cette étude est un acier ordinaire AM9 dont la composition chimique est donnée dans le tableau V.1 :

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fe
Teneur %	0.1	0.29	0.04	0.004	0.005	0.07	0.034	0.007	0.011	99.133

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

Les teneurs en élément normaux d'élaboration Mn, Si, Cr, P, Ni, Al, Cu et S sont relativement faibles (< 5 %). C'est donc un acier non allié.

IV.3 Préparation du matériau :

Les étapes de préparation sont :

- Découper les échantillons à l'aide d'une tronçonneuse sous formes de plaques rectangulaires de $1 \times 2 \text{ cm}^2$.
- Les surfaces des coupons d'acier subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique (Struers Dap-V) au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine à l'aide du papier de carbure de silicium (SiC) (de grade 80 jusqu'au 2000), afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.
- Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée, enfin séchés et stockés.



Figure .IV.1 : Différentes étapes de préparation des matériaux AM9 étudiés.

IV.4 Milieu corrosif :

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

IV.5 Préparation de la matière végétale utilisée comme inhibiteur :

Les fenouils de la région de Guelma cueillies pendant le mois de février 2020, étaient à maturité commerciale de couleur blanche, des feuilles légèrement bleutées et des grandes tiges lisses et robustes.

- Les feuilles sont séparées du reste, dès la réception au laboratoire ; les feuilles ont été lavées avec l'eau de robinet.
- Le séchage a été effectué dans un endroit bien aéré et à l'abri de la lumière solaire pendant 3 semaines ; ensuite elles ont été broyées finement à l'aide d'un moulin à café. La poudre obtenue a été ensuite stockée.



Figure.IV.2 : Feuilles de fenouil séchées et broyées.

IV.5.1 Extraction de l'inhibiteur

a) Matériels :

- ✓ Bêcher de 1L
- ✓ Agitateur thermostat
- ✓ L'inhibiteur « la poudre de fenouil »
- ✓ Appareil ultrasons
- ✓ Entonnoir, papier filtre « filtration sous vide »

b) Préparation :

- ✓ Dans un bêcher de 1 L, on mélange 500 ml d'eau distillée et 50 g de l'inhibiteur.
- ✓ Le bêcher a été mis dans un bain de température 30 °C et sous agitation pendant 3h.
- ✓ Le mélange récupéré après 3h a été introduit dans un sonicateur « bain ultrasons » à température ambiante. L'extraction a duré 15 minutes et a été répétée deux fois. La puissance utilisée lors de nos essais est 720 W.
- ✓ Après l'extraction, une filtration sous vide a été effectuée pour récupérer le filtrat.
- ✓ Le filtrat récupéré est conservé dans une fiole au frigo.

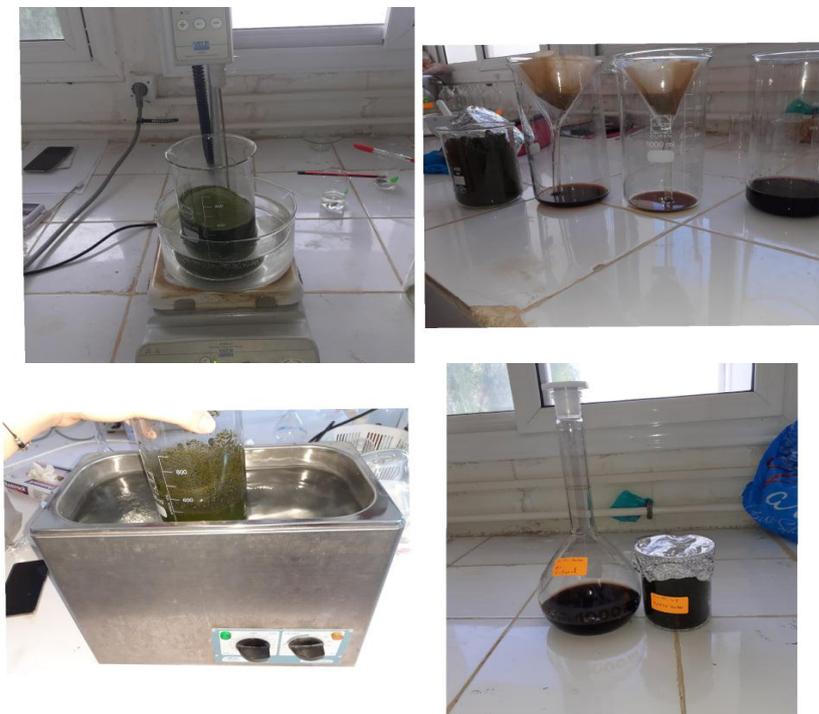


Figure.IV.3 : Etapes de préparation de l'extrait de feuilles de fenouil.

IV.6 Protocole de la Méthode gravimétrique :

Une série de mesure de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosive sans et avec addition d'inhibiteur testé au cours du temps à différentes concentrations et à différentes températures.

Les échantillons d'acier utilisés sont immergés verticalement pendant 4h dans la solution corrosive, sans et avec addition de différentes concentration de l'inhibiteur en absence d'agitation et à température ambiante maintenue constante à 291 K.

A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont de nouveau pesés à l'aide d'une balance analytique.

Les vitesses de corrosion des échantillons de l'acier (V_{corr}) sont exprimées (en $\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$), ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse.



Figure.IV.4 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.

IV.7 Étude théorique par DFT :

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09, la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p).

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de feuilles de fenouil sur la corrosion de l'acier AM9 en milieu acide chlorhydrique. Dans un premier temps, l'efficacité de cet inhibiteur vert a été évaluée en utilisant la gravimétrie suivie d'une étude théorique plus approfondie. La modélisation par DFT a été consacrée pour illustrer le mécanisme d'adsorption des composés majoritaires de l'extrait de feuilles de fenouil, noté EFF, responsables de la protection.

Avant d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide, il convient dans un premier temps d'avoir une idée sur la composition chimique de EFF dont le but de chercher les composés responsables de la protection de l'acier contre la corrosion.

Vue les difficultés liées aux problèmes imposés par l'épidémie de Covid-19 et ses conséquences, Nous avons basé sur l'étude réalisée par : H. E. Wahba et al (2018) [1] pour déterminer la composition chimique de l'extrait de feuilles de fenouil. Cette composition est donnée par le tableau V.1.

PIC	Composé	KI	%
<i>Hydrocarbures mono terpéniques</i>			
1	α -pinne;	939	0.94
2	Sabinene	976	0.21
3	Camphene	953	0.04
4	β -Pinene	980	0.80
5	Myrecene	991	0.63
6	Limonene	1031	10.88
7	γ -Terpinène	1061	0.04
Totale			13.54
<i>Monoterpènes oxygénés</i>			
1	α -Fenchone	951	9.97
2	Camphor	1143	0.20
3	Estragole	1195	0.81
4	Trans-anethole	1283	71.5

Totale			82.48
Hydrocarbures sesquiterpènes			
1	α -Curcumene	1483	0.12
2	β -caryophyllene	1418	0.03
Totale			0.15
Totale identifié			96.71

Tableau V.1 : Composition chimique de l'extrait de feuilles de fenouil.

D'après les données du tableau (V.1), l'extrait des feuilles de fenouil est riche en monoterpènes oxygénés essentiellement trans- anéthol qui représente 71.5% et 10.88% limonène. Le taux des hydrocarbures terpéniques est de 13.54% dont le composé majoritaire est le α -Fenchone avec un pourcentage de 9.97%. Ces composés feront la base de l'étude théorique par la suite.

V.2 Etude de l'effet inhibiteur de EFF de la corrosion de l'acier

V.2.1 Méthode de perte de masse :

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

Les vitesses de corrosion des échantillons de l'acier (V_{corr}) exprimées en $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse.

A. Effet du temps d'immersion

Le temps d'immersion de l'acier dans le milieu corrosif est un facteur très important et a une incidence directe sur la vitesse de corrosion. Nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1h, 2h, 3h, 4h, 5h et 6h dans HCl 1M.

Le suivi de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M au cours du temps dans le milieu corrosif est résumé dans le tableau V.2.

t (h)	1	2	3	4	5	6
V_{corr} ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$) $\times 10^2$	2.39940	3.99119	7.050916	7.4574913	4.2630118	5.2895751

Tableau V.2 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M

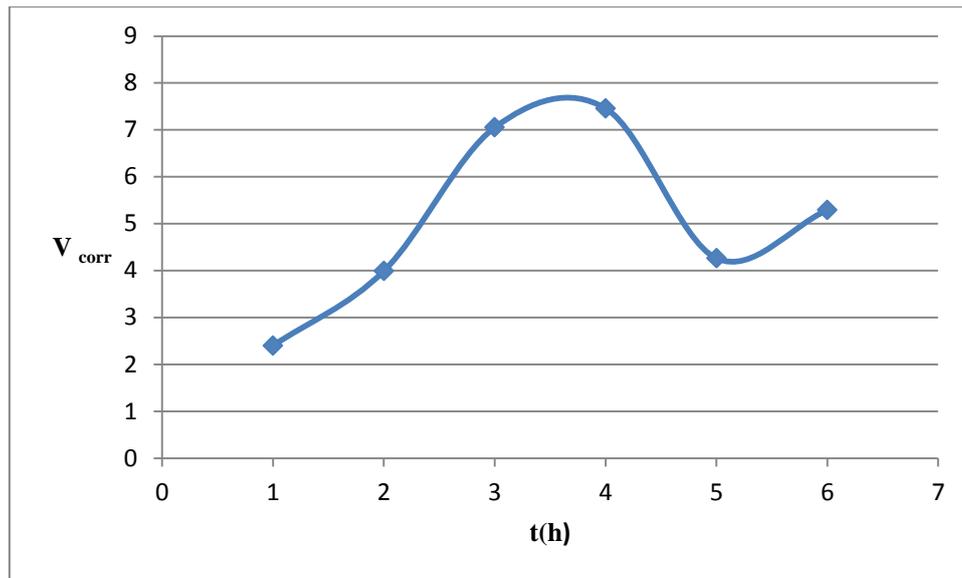


Figure V. 1 : Evolution de la vitesse de corrosion dans HCl (1M) au cours de temps

D'après le tableau et la courbe ci-dessus, la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique HCl (1M) augmente avec le temps et atteint une valeur maximale après 4 heures. Cela montre clairement que la corrosion atteint son maximum après 4h d'immersion. Ce temps sera pris comme une durée d'immersion pour étudier l'influence des autres facteurs tels que la concentration de EFF et la température.

B. Etude de l'effet de la concentration :

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur l'acier AM9 en milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de EFF. Les échantillons de l'acier ont été exposés au milieu corrosif pour une durée de 4h de temps, à une température de 15.7 °C.

Le taux de corrosion exprimés en (mg/cm².h), l'efficacité inhibitrice et taux de recouvrements en fonction des concentrations d'inhibiteurs sont donnés dans le tableau (V.3):

Inhibiteur	Cinh (V/V)	V corr(mg/cm ² .h)X10 ²	EI%	Θ
Blanc	-	7.4574913845	-	-
	0.05	3.325999	27.55	0.2755
	0.1	2.999259	59.78	0.5978
	0.15	1.1997036	83.91	0.8391
	0.2	1.33097	82.15	0.8215
	0.25	2.9378818	60.60	0.6060
	0.3	2.3503055	68.48	0.6848
	0.4	2.2947427	69.22	0.6922
	0.5	1.9982868	73.20	0.732
	0.6	3.9671813	46.80	0.468

Tableau.V.3 : Vitesses de corrosion efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M

L'analyse des résultats du tableau (V.3) montre clairement que l'augmentation de la concentration de EFF conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice. A 15.7 °C, Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une concentration de 15% soit 83.91%. La concentration de 15% est considérée comme une concentration optimale et sera prise comme valeur de référence.

L'addition de EFF au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion de l'acier. Cette diminution est due à l'adsorption des composés présents dans la composition de EFF à la surface métallique.

Ces résultats montrent que l'extrait obtenu offre une meilleure protection en terme quantité/pouvoir protecteur.

C. Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion de l'acier par EFF est le résultat de l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant–adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich à différentes températures :

Les résultats obtenus à 15.7 °C pour les vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M sont regroupés dans le tableau (V.4).

Inhibiteur	Type d'isotherme			
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlich
	Coefficient de corrélation R			
	0.8738	0.1416	0.3015	0.2203

Tableau.V.4 : Coefficients de corrélation obtenus pour EFF testé à 289 K.

Le tracé de θ/C_{inb} à 15.7 °C en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inb} est linéaire (**Figure V.2**), indiquant que l'adsorption du produit se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir et leur adsorption traduit par formation d'une monocouche. Il faut signaler qu'à cette température, la pente de la droite de Langmuir est supérieure à l'unité. Cela peut être attribué aux interactions entre les espèces adsorbées sur la surface métallique, ainsi que des changements dans la chaleur d'adsorption, avec une couverture de surface croissante ; ces facteurs qui n'ont pas été pris en compte par l'isotherme de Langmuir.

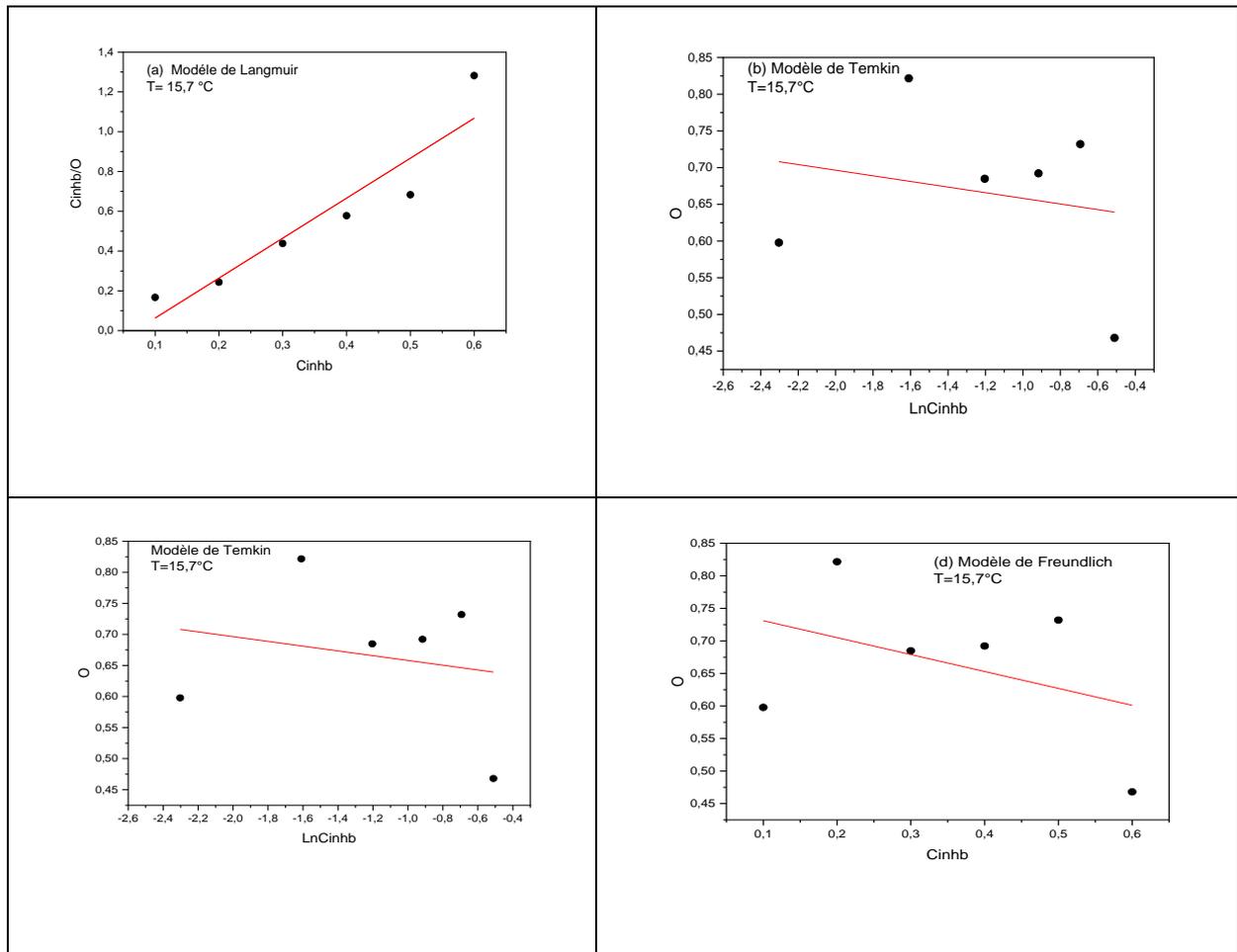


Figure.V.2 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich de l'acier dans HCl (1M) en présence de l'inhibiteur à 15.7 °C.

D. Etude de l'effet de la température :

Pour vérifier le mécanisme d'adsorption à haute température, nous avons réalisé des tests de corrosion de l'acier en présence et en absence de EFF dans HCl (1M) à 30 et 40 °C.

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait des changements sur l'action des inhibiteurs. Les résultats montrent que la vitesse de corrosion est influencée par l'augmentation de la température quel que soit la concentration ajoutée en extrait.

T	C inb (V/V)	V(mg/cm ² .h)x10 ²	EI%	Θ
Blanc	-	13.8851347	-	-
30 °C	0.05	8.997777	35.19	0.3519
	0.1	7.3171867	47.3	0.473
	0.15	6.46334	53.34	0.5334
	0.2	4.589485	66.94	0.6694
	0.25	6.660956	52.028	0.52028
Blanc	-	15.8687254	-	-
40 °C	0.05	8.397253	47.08	0.4708
	0.1	5.987891	62.026	0.6026
	0.15	4.7006611	70.37	0.7037
	0.2	2.8684284	81.92	0.8192
	0.25	3.330478	79.01	0.7901

Tableau.V.5 : Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à température 30 et 40 °C

Des isothermes d'adsorption ont été tracées pour vérifier le mécanisme d'adsorption à haute température. Les résultats trouvés sont donnés par le tableau (V.6). Le coefficient de corrélation est toujours utilisé comme un critère de choix de l'isotherme appropriée.

Inhibiteur	Type d'isotherme			
	Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlich
	Coefficient de corrélation R			
30 °C	0.909	0.1416	0.0178	0.7439
40 °C	0.9884	0.9601	0.0354	0.9639

Tableau.V.6: Coefficients de corrélation obtenus pour EFF à 30 et 40 °C.

D'après ces résultats, parmi les modèles testés, nous avons opté pour l'isotherme de Langmuir où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est le plus élevé par rapport aux autres isothermes. Les droites obtenues sont de pente égale à l'unité. L'adsorption de ce dernier se traduit par la formation d'une monocouche.

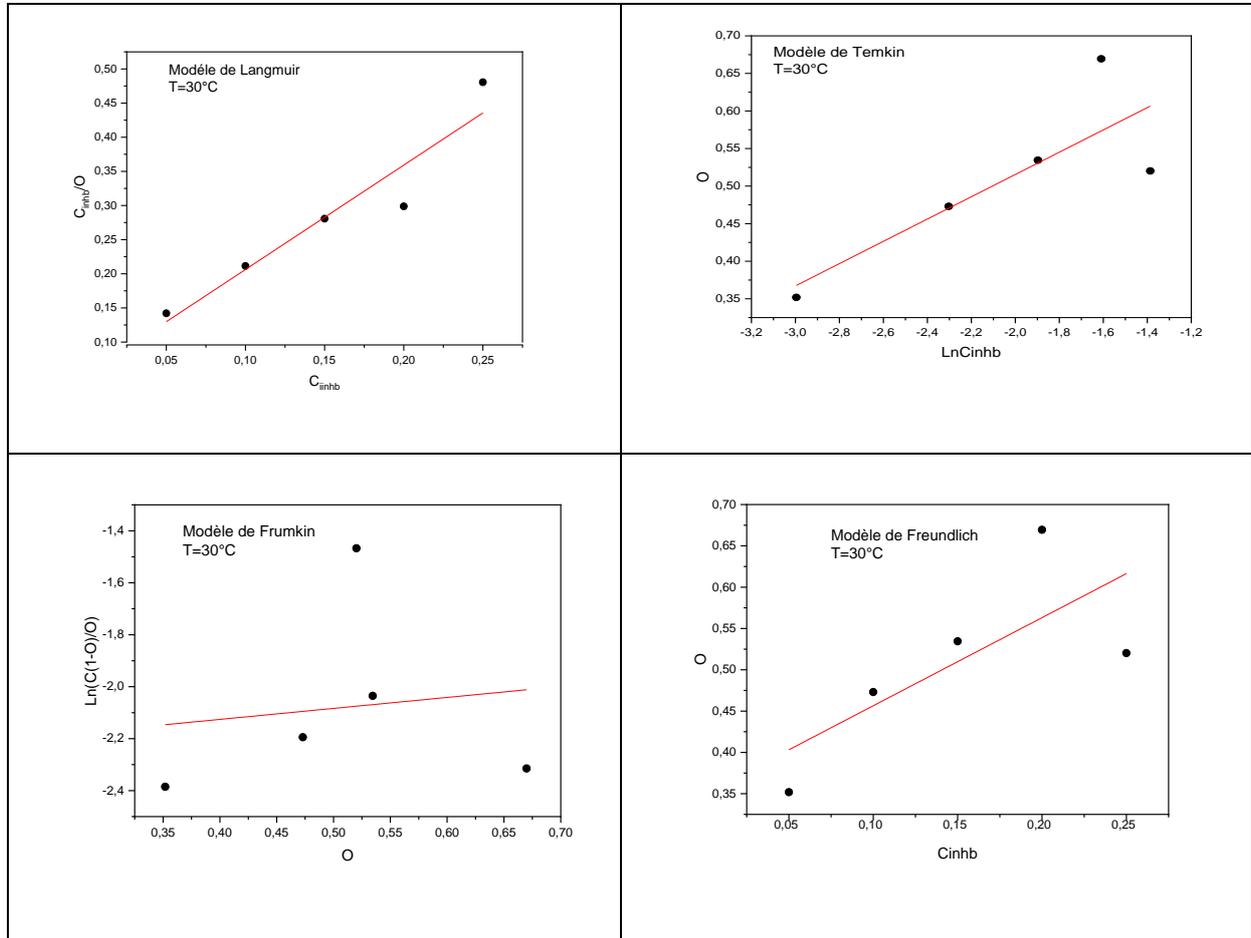


Figure.V.3 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich de l'acier dans HCl (1M) en présence de EFF à 30°C.

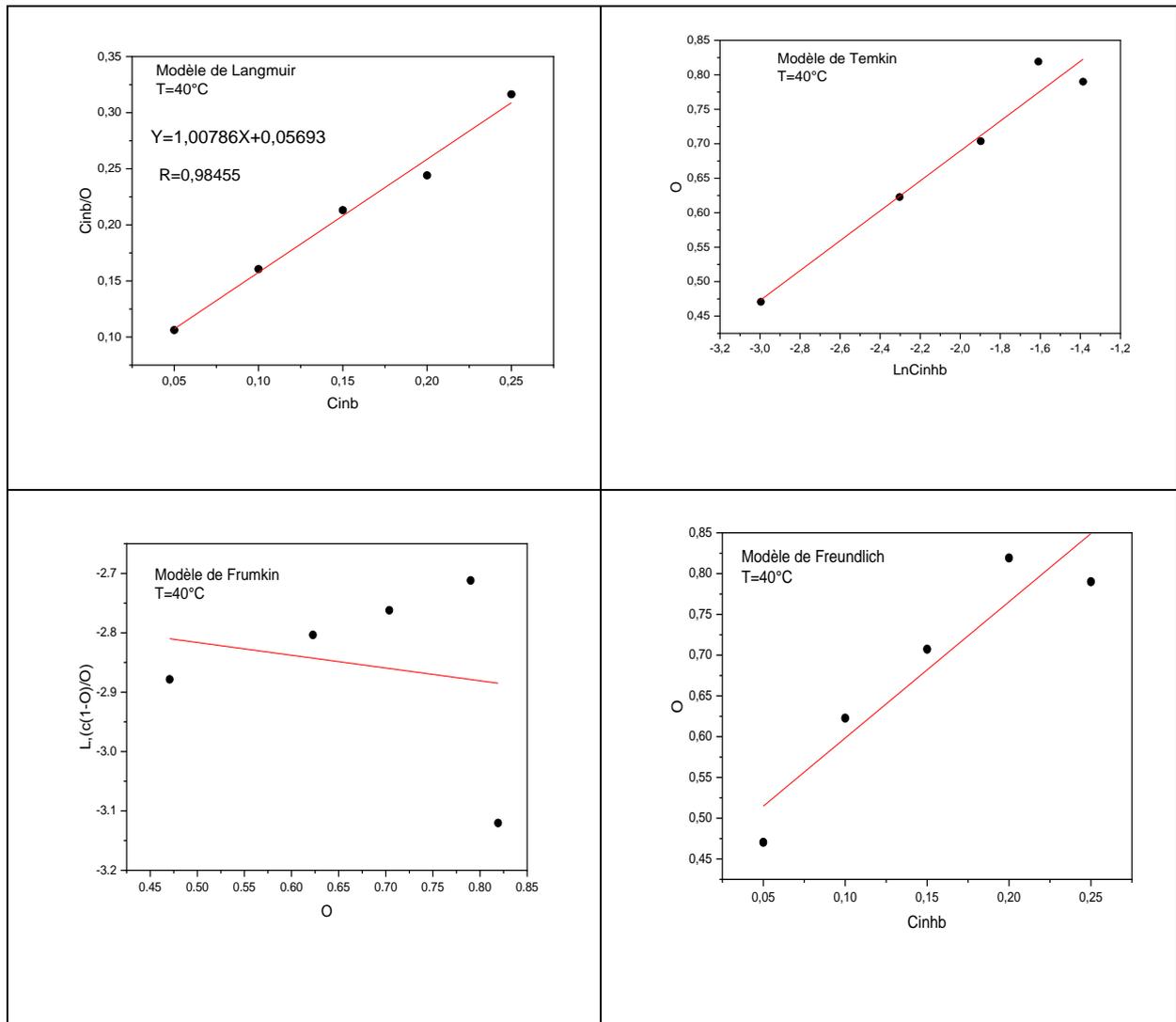


Figure.V.4 : Isothermes d’adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich de l’acier dans HCl (1M) en présence de EFF à 40°C.

Seule la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire dans tout le domaine de température étudié, on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 (Figure V.3 et V.4), cela montre que l’adsorption de notre inhibiteur sur la surface de l’acier en milieu acide obéit à l’isotherme d’adsorption de Langmuir.

Pour mettre en évidence l’effet de la température sur l’efficacité inhibitrice de EFF de la corrosion de l’acier tout en tenant compte de l’effet de la concentration, nous avons tracé les courbes données par la figure V.4.

La figure (V.5) offre une bonne visualisation de la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température et de la concentration.

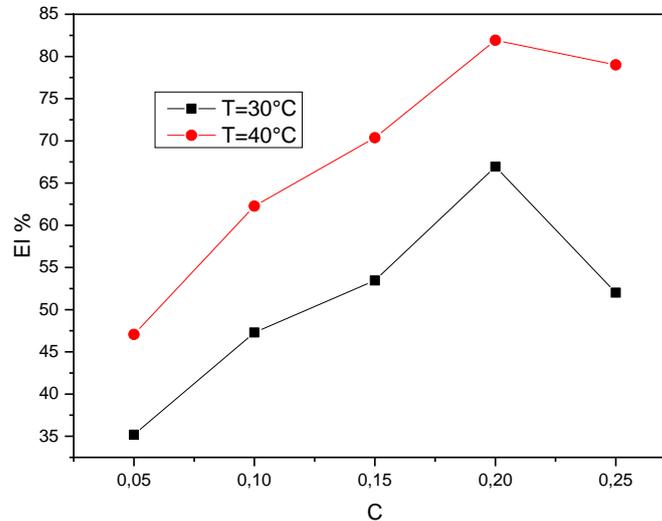


Figure V.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide chlorhydrique 1 M à température 30 °C et 40 °C

L'analyse des résultats obtenus, permet d'observer une augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'élévation de température dans la gamme de 30 à 40 °C. Cette augmentation indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice aux hautes températures peut être due à l'énergie d'activation élevée utilisable pour l'adsorption, et à la vitesse de diffusion élevée de la molécule de l'inhibiteur [2].

Une autre étude considère qu'avec l'augmentation de la température, certains changements chimiques apparaissent dans la molécule de l'inhibiteur en provoquant une augmentation dans les densités électroniques au niveau des centres d'adsorption de la molécule et par conséquent, une amélioration dans l'efficacité de l'inhibiteur [3].

Une autre explication considère que la quantité de l'inhibiteur déposée à la surface du métal est plus grande à haute qu'à basse température. Ceci augmente l'aire de la surface du métal

recouverte par les molécules de l'inhibiteur et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente [4].

La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température de 15.7 à 30 °C indique qu'il y a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de l'acier étudié.

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion de point de vue thermodynamique, les paramètres d'activation tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie ($\Delta H^{\circ a}$) et l'entropie ($\Delta S^{\circ a}$) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes :

$$V = K \times \exp \frac{-E_a}{R \times T}$$

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

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 de logarithme de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de l'inverse de la température dans le milieu corrosif seul et en présence de EFF est donnée par les régressions suivantes :

$$\text{Ln}(V_{\text{corr}}, \text{blanc}) = -2252.78571(1/T) + 5.2221$$

$$\text{Ln}(V_{\text{corr}}, \text{inh}) = -1859.14286(1/T) + 2.4224$$

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

La variation de $\text{Ln}(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est linéaire et sous forme des droites avec une pente de $(-\Delta H^{\circ a}/R)$ et l'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de $\text{Ln}(R/Nh) + \Delta S^{\circ a}/R$ à partir desquelles les valeurs de $\Delta H^{\circ a}$ et $\Delta S^{\circ a}$ sont calculées (Tableau V.7).

$$\text{Ln}(V_{\text{corr}}/T), \text{ blanc} = -2001.57143(1/T) - 1.3073$$

$$\text{Ln}(V_{\text{corr}}/T), \text{ inh} = -1606.78571(1/T) - 4.1106$$

	Ea (KJ/mol)	ΔH_a° (KJ/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)
Blanc	18.72	16.46	-208.40
EFF	15.45	13.35	-231.71

Tableau V.7 : Energie d'activation, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier dans HCl 1M et en présence de EFF.

L'examen de ces résultats permet de constater que :

- ✓ L'addition de l'extrait EFF dans le milieu corrosif provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie.
- ✓ La diminution des valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'extrait EFF indique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature chimique (liaisons stables), les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charge ou un partage d'électron entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales insaturées de la surface du métal, (formation des liaisons de coordination ou covalents).
- ✓ Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH°_a) reflètent la nature endothermique de la réaction de dissolution de l'acier.
- ✓ Les valeurs élevées et négatives de l'entropie d'activation ΔS°_a indiquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en fer-complexe activé dans la solution.

V.3 Étude théorique par DFT :

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09, la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p).

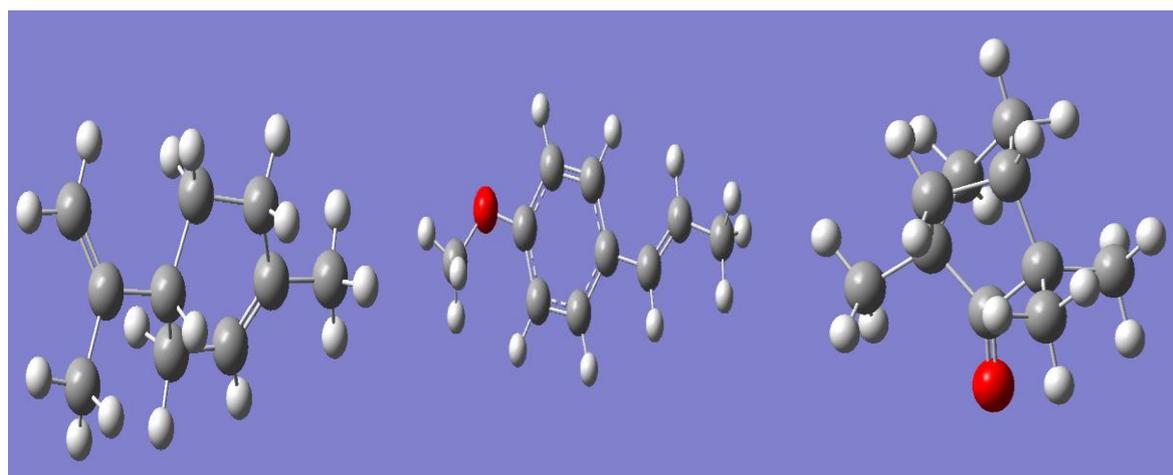
La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction.

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques.

Comme mentionnés auparavant, l'extrait des feuilles de Fenouil (EFF) est riche en anéthol, fenchone et limonène. Ces composés seront étudiés par suite par DFT.

La présente partie a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés « Anéthol, Fenchone et Limonène » afin de déterminer une relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI (%)).

Les structures optimisées d'équilibre de l'anéthol, limonène et fenchone sont représentées dans la Figure V.6.



Limonène

Anéthol

Fenchone

Figure.V.6 : Structures optimisées de l'anéthol, limonène et fenchone

Les paramètres quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), L'électronégativité absolue (χ), La dureté absolue (η), la mollesse (σ), les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés

(ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal et l'énergie rétro-don électronique ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Les résultats obtenus pour les trois molécules majoritaires de l'extrait des feuilles de fenouil à savoir l'anéthol, limonène et fenchone sont rassemblés dans le tableau **V.8**.

Propriétés	Anéthol	Limonène	Fenchone
E_{LUMO} (ev)	-0.453341924	0.812532404	-0.228847874
E_{HOMO} (ev)	-5.324454638	-6.167191696	-6.18243008
ΔE (ev)	4.871113398	6.9797241	5.953582206
μ (Debye)	1.4082	0.4580	2.7219
$I = -E_{HOMO}$	5.324454638	6.167191696	6.18243008
$A = -E_{LUMO}$	0.453341924	-0.812532404	0.228847874
$\chi = (I+A)/2$	2.888898281	2.677329646	3.205638977
$\eta = (I-A)/2$	2.435556357	3.48986205	2.976797703
$\sigma = 1/\eta$	0.410583806	0.286544277	0.33593146
$\omega = \mu^2/(2\eta)$	0.407099436	0.03005336	1.244414359
ΔN	1.003854305	0.69984881	0.695477247
(ΔE_{b-d})	-0.608889089	-0.872465512	-0.744197865

Tableau.V.8 : Paramètres quantiques calculés pour : anéthol, limonène et fenchone

La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal.

Par définition E_{HOMO} est souvent associé à la capacité de don d'électrons d'une molécule. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation des valeurs d' E_{HOMO} . Des valeurs E_{HOMO} élevées indiquent que la molécule a tendance à donner des électrons aux molécules accepteur appropriées avec des orbitales moléculaires vides à faible énergie. E_{LUMO} indique la capacité de la molécule à accepter les électrons. La plus faible valeur d' E_{LUMO} , suggérant que la molécule accepte facilement les électrons des molécules donneurs.

$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante.

Les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO de l'anéthol, limonène et fenchone sont présentées dans la figure V.7.

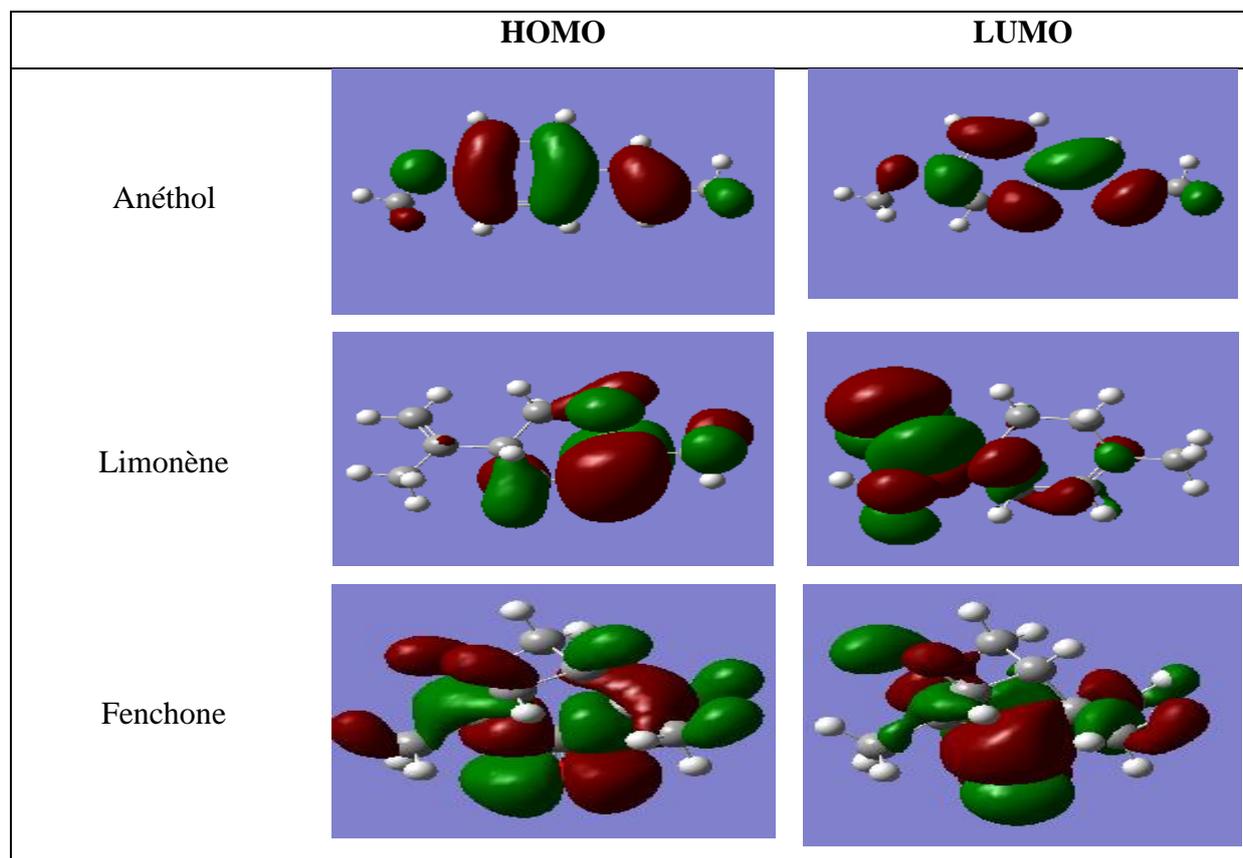


Figure V.7 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires HOMO et LUMO calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p) de l'anéthol, limonène et fenchone

La molécule anéthol a le plus haut E_{HOMO} . Cela montre que la capacité de don d'électrons de l'anéthol est forte. Les inhibiteurs de corrosion avec de faibles valeurs ΔE offrent de meilleures performances d'inhibition. En effet, l'énergie d'excitation pour retirer un électron de la dernière orbitale occupée sera faible. Il a également été signalé qu'une molécule à faible fossé énergétique pourrait être plus polarisable, ce qui est généralement associé à une réactivité chimique élevée.

Un grand écart $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ implique une stabilité cinétique élevée et une faible réactivité chimique, car il est énergétiquement défavorable d'ajouter un électron à un LUMO de haute altitude, pour extraire des électrons d'HOMO de faible altitude, ce qui implique que l'anéthol a une réactivité chimique et une efficacité d'inhibition plus élevée par rapport à la fenchone et limonène.

Le paramètre le plus utilisé pour décrire la polarité d'une molécule c'est son moment dipolaire. C'est la mesure de la polarité d'une liaison covalente dipolaire. Dans notre cas, la molécule inhibitrice ayant la valeur la plus élevée du moment dipolaire est celle de fenchone « 2.7219 Debye » cela peut conduire à une augmentation de l'inhibition qui peut être liée à l'interaction dipôle-dipôle des molécules avec la surface métallique. Les valeurs de moment dipolaire des molécules anéthol et limonène sont respectivement 1.4082 et 0.4580 Debye ce qui suggère que les molécules de limonène favorisent d'avantage l'accumulation des molécules inhibitrices sur la surface métallique.

De plus, l'énergie d'ionisation est sans aucun doute un descripteur fondamental de réactivité chimique des molécules. Une énergie d'ionisation plus élevée indique une stabilité et inertie chimique plus élevée, une plus faible énergie d'ionisation indique une réactivité des molécules plus élevée. La valeur la plus faible est celle de l'anéthol (5.3244). Ce résultat confirme que l'anéthol possède une grande efficacité d'inhibition par rapport aux deux autres composés.

La dureté chimique (η) est la résistance à la polarisation ou à la déformation des nuages d'électrons des espèces chimiques. Ainsi, la valeur η d'une molécule et son efficacité d'inhibition sont inversement proportionnelles. D'après les résultats du tableau **V.8**, il est clair que la séquence d'efficacité inhibitrice des molécules étudiées en fonction de leur dureté et de leur douceur peut s'écrire : anéthol > fenchone > limonène.

L'indice d'électrophilicité (ω) représente la propension d'une molécule à recevoir des électrons. Inversement, la nucléophilicité (ε) indique la tendance à donner ou partager des électrons avec d'autres, elle est définie comme l'inverse de l'électrophilicité ($1 / \omega$). Il est généralement supposé qu'une molécule qui a une grande valeur d'électrophilicité est inefficace

contre la corrosion tandis qu'une molécule qui a une grande valeur de nucléophilicité devrait constituer un excellent candidat comme inhibiteur de corrosion. D'après le tableau **V.8**, il est évident que les inhibiteurs ont une faible électrophilicité sont de bons nucléophiles. Mais il existe une différence de tendance entre les fonctions HF et B3LYP pour l'électrophilicité, qui est due à la dépendance quadratique de l'électronégativité. Compte tenu de cela, leur réactivité moléculaire ne peut être prédite avec précision, il est nécessaire de prendre en compte un autre critère supplémentaire pour déterminer leur capacité inhibitrice.

Les valeurs de l'électronégativité des molécules inhibitrices étudiées sont inférieures à celle du fer, ce qui suggère un transfert d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d vide du Fer. Cet échange d'électrons est plus significatif que celui de l'orbitale 4s occupée du Fe à l'orbitale LUMO de l'inhibiteur.

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) du substrat métallique et des molécules d'inhibiteur a été calculé. Les résultats sont également rassemblés dans le tableau **V.8**. Sur la base du principe d'égalisation d'électronégativité de Sanderson [5], le processus de transfert de charge entre le métal et l'inhibiteur se poursuivra jusqu'à ce que leurs valeurs d'électronégativité soient égales. En fait, ΔN peut être considéré comme un descripteur dérivé du principe d'égalisation électronégativité / dureté.

Afin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{\text{Fe}} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{\text{Fe}} = 0$ ont été utilisées [6].

Si $\Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans cette étude, les trois molécules étudiées ont présenté des valeurs de

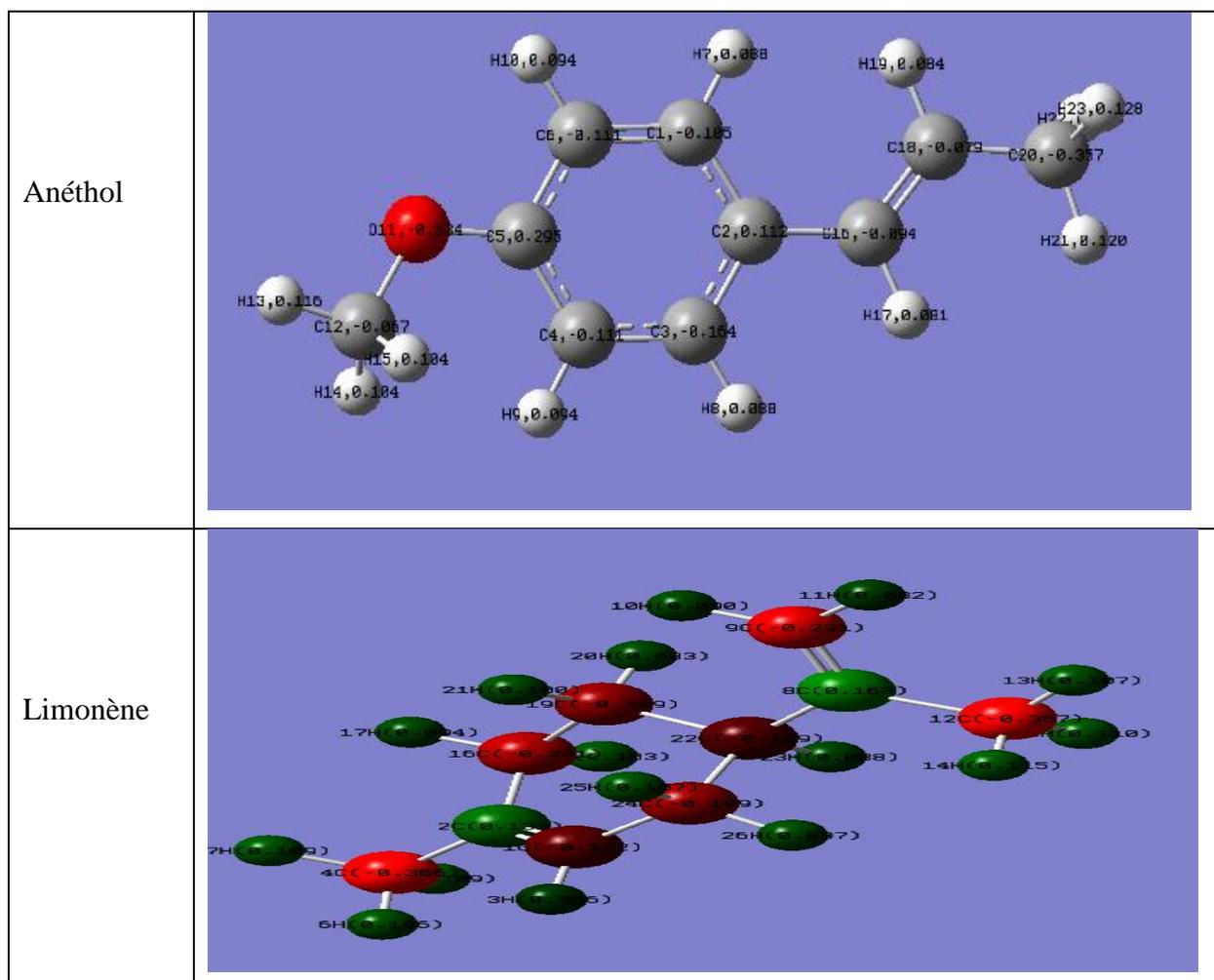
$\Delta N < 3.6$ (tableau **V.8**) et par conséquent les molécules ciblées sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

Les résultats du calcul théorique indiquent que le composé anéthol a la plus grande valeur de ΔN et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons.

À la lumière de la théorie simple du transfert de charge pour le don et le contre-don de charges proposé par Gomez et al. (2006) [7], le processus de rétro-don électronique peut probablement affecter l'interaction entre les inhibiteurs et la surface du substrat, lorsque les processus de transfert d'électrons et de contre-don se produisent simultanément, le

changement d'énergie est directement proportionnel à la dureté de la molécule inhibitrice. Le (ΔE_{b-d}) indique que puisque $\eta > 0$, alors $\Delta E_{b-d} < 0$, et le transfert de charge d'une molécule, suivi d'un contre-don à la molécule, est énergétiquement favorisé [8]. Sur la base de ce principe, il est possible de comparer la stabilisation entre les molécules inhibitrices, car il y aura une interaction avec le même métal, il est évident que (ΔE_{b-d}) diminuera avec l'augmentation de la dureté. Selon nos résultats donnés dans le tableau V. 8, les (ΔE_{b-d}) calculés présentent la tendance : anéthol > fenchone > limonène.

Les charges de Mulliken liées aux propriétés vibrationnelles de la molécule évaluent la manière dont le déplacement atomique affecte la charge de la structure électronique. L'hétéroatome chargé négativement présente le site actif d'adsorption sur la surface du métal. Le processus s'effectue par une réaction de type donneur-accepteur [9].



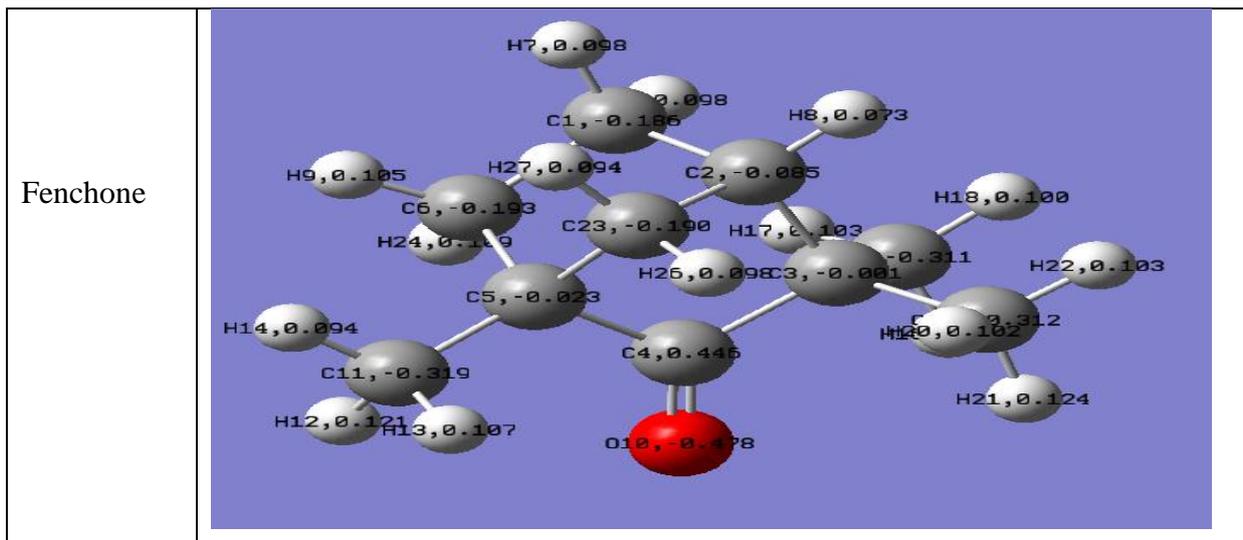


Figure.V.8 : Distribution des charges de l'anéthol, limonène et fenchone

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour l'anéthol (Figure V.8), indiquent que l'atome le plus négatif est O11 en rouge (-0.517) ce dernier constitue le centre adsorbant actif.

À partir des valeurs du Figure (V.8), on observe pour le limonène des charges négatives autour de certains atomes de carbone (en rouge) C12 (-0.367), C4 (-0.366) et C9 (-0.296). Ceci montre que ces atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption du limonène sur l'acier.

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour le fenchone (Figure V.8), indiquent que l'atome le plus négatif est l'oxygène en rouge O10 (-0.478). Cet atome constitue le centre d'adsorption du fenchone sur l'acier.

L'ensemble de ces résultats confirme la réactivité et l'efficacité d'inhibition élevées des molécules étudiées.

La faible valeur d'énergie du gap indique que mécanisme d'action de ces inhibiteurs est l'adsorption.

Références bibliographiques :

- [1] H. E. Wahba, M. E. Ibrahim, M. A. Mohamed J. Mater. Environ. Sci. 9 (2018) 2174.
- [2] V. P. Grigo'ev, V. V. Kuznetsov, Zashch, Metal, 4(1968) 203.
- [3] I. Brinis : Etude de l'activité anti corrosive des extraits des écorces de l'orange, Mémoire de Master, université de Guelma (2018).
- [4] B. Hammouti, R. Salghi, S. Kerrtit, J. Electrochem. Soc. 47 (1998) 31.
- [5] R.T. Sanderson, J.Am.Chem.Soc.105(1983).2259
- [6] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Corros. 53 (1997) 617.
- [7] B. Gomez, N.V. Likhanova, M. A. Dominguez, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 8928.
- [8] M. A. Bedair, J. Mol. Liq. 219 (2016)128.
- [9] I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem, Corros. Sci. 99 (2015) 1.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier AM9 par l'extrait de feuilles de fenouil noté EFF étant qu'un inhibiteur vert, dans un milieu agressif d'acide chlorhydrique (1M) par la méthode gravimétrique. Une corrélation par DFT entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des composés majoritaires de cet inhibiteur a été établie.

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

Le premier est la préparation de l'inhibiteur à partir des feuilles de fenouil en utilisant une technique simple non couteuse qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations.

Le second est consacré pour : l'étude gravimétrique ; l'examen de l'effet de la température et de la concentration sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

Le troisième axe est la simulation du mécanisme d'adsorption de EFF sur l'acier par la DFT.

L'étude par gravimétrie a conduit aux résultats suivants :

- ✓ La vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique HCl (1M) augmente avec le temps et atteint une valeur maximale après 4 heures.
- ✓ L'augmentation de la concentration d'EFF conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice.
- ✓ Le meilleur taux d'inhibition est obtenu pour une concentration de 0.02 V/V soit 82%.
- ✓ L'adsorption de notre inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte, et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.
- ✓ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de l'élévation de température dans la gamme de 30 à 40 °C indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal.

- ✓ La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température de 15.7 à 30°C indique qu'il y a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de l'acier étudié.
- ✓ L'addition de l'extrait EFF provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie.

L'étude par DFT conduit aux résultats suivants :

- ✓ La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les paramètres quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), la dureté (η), la mollesse (σ), la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur et les charges ont été calculés.
- ✓ L'ensemble de ces résultats confirme la réactivité et l'efficacité d'inhibition élevées des molécules anéthol, limonène et fenchone.
- ✓ Ces molécules ont un faible gap énergétique dont le mécanisme d'action est l'adsorption. Il faut signaler que l'anéthol a une réactivité et une efficacité d'inhibition plus élevée par rapport aux deux autres molécules.

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

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- ✓ L'évaluation de l'efficacité de l'extrait EFF comme inhibiteur vert de la corrosion par d'autres méthodes tel que les courbes de polarisation...
- ✓ L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par le MEB.

- ✓ L'utilisation des ressources de la chimie quantique pour établir des corrélations entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice des composés majoritaires de l'extrait de feuilles de fenouil.