

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



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

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Présenté par :

Hallaci Amani

Rezaiguia Youssra

Thème :

**Etude phytochimique et évaluation de l'activité anti-corrosive de
l'extrait de feuilles d'*Olea europaea* L. : Application à l'inhibition de
l'acier en milieu NaCl 3%**

Sous la direction de :

Pr. Nigri Soraya

Année Universitaire : 2021/2022

REMERCIEMENTS

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

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

Nous exprimons notre gratitude à Mme Rahmouni Halima pour leur aide précieuse qu'elle nous a apportée.

Notre gratitude va également aux enseignants du département des sciences de la matière, université de Guelma.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux et du laboratoire de Chimie Appliquée de l'université de 8 mai 1945, Guelma et qu'ils reçoivent l'expression de Notre profonde gratitude pour l'ambiance agréable.

Nous tenons à remercier les ingénieurs du laboratoire Pédagogique du Département des sciences matériaux, en particulier : Mme Guenifi Sihem, Madame Isalhi Leila, Mr Drabla Tahar, Melle Chiheb Nadia.

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

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

Merci

Dédicace

Grâce à mon Dieu « Le tout puissant »

Je dédie ce modeste travail

À l'âme de mon cœur, à celui qui a dosé la coupe vide pour me donner une goutte d'amour, à celui qui a récolté les épines de mon chemin, pour m'ouvrir le chemin de la connaissance, mon père, que Dieu ait pitié de lui.

À l'âme de ma mère bien-aimée, le dieu seul qui sait combien de tristesse était dans mon cœur dans ces moments-là et je me souviens de ma défunte mère et combien je souhaitais être avec moi et partager ma joie en ce jour, C'est elle qui m'a appris que l'amour n'a pas d'âge et que donner n'a pas de limites à la femme qui raccourcit toutes les femmes, ma précieuse mère, la bougie qui brûlait pour m'éclairer sur le chemin de ma vie. mais comme j'avais l'habitude de tout remercier Dieu et remercier Dieu de toute façon.

A mon cher mari : Z. Walid, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude. Merci infiniment.

A mes chères sœurs : Selma, Ahlem, Halima et Souad pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

À mes chers frères : Hicham et Noor Al-Islam pour tous les moments d'enfance qu'il a passés avec vous, en signe de ma profonde gratitude pour l'aide, le soutien et les encouragements que vous m'avez apportés.

A mes amies : H.Amani, K.Amani, Hana et Chaïma Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble.

A tous les collègues de Master 2, chimie physique 2021/2022.

Youssra

Dédicace

Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé

En guise de reconnaissance,

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leurs prières, leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes chères Sœurs : Dounia, Malak, et Rahma.

A mes chers frères : Wassim, et Haïhem. Qui est toujours présent à mes côtés.

A ma grand-mère paternelle : Fatma que Dieu la préserve.

A ma grand-mère maternelle : Houriya qu'Allah ait pitié d'elle.

A mes grand-père : Tayeb, et Ahssane que Dieu les préserve.

A mes amies : Youssra, Hana, et Chaima.

A tous les collègues de Master 2, chimie physique 2021/2022.

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie.

A tous mes enseignants.

Amani



Sommaire

Titre	Page
Sommaire	I
Résumé en français	III
Résumé en anglais	III
Résumé en arabe	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VII
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	
I.1 Corrosion	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Importance de l'étude de la corrosion	3
I.1.3 Facteurs de corrosion	4
I.1.4 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau	5
I.1.5 Modes de corrosion	5
I.1.5.1 Corrosion chimique	5
I.1.5.2 Corrosion électrochimique	6
I.1.5.3 Corrosion biologique	7
I.2. Généralités sur les inhibiteurs	7
I.2.1 Définition	7
I.2.2 Conditions d'utilisation	8
I.2.3 Classes d'inhibiteurs	10
I.2.3.1 Selon la nature des inhibiteurs	11
➤ Inhibiteurs organiques	11
➤ Inhibiteurs minéraux	12
I.2.3.2 Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimiques)	12
➤ Inhibiteurs anodiques	12
➤ Inhibiteurs cathodiques	13
➤ Inhibiteurs mixtes	14
I.3 Inhibiteurs verts	14
I.3.1 Extrait de feuilles d'olivier comme inhibiteur vert en milieu alcalin	20
Chapitre II : Méthodes d'évaluation de l'efficacité inhibitrice	
II.1 Introduction	24
II.2 Méthodes d'étude de la corrosion	24
II.2.1 Méthode gravimétrique	24
II.2.2 Méthodes électrochimiques	25
II.2.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert	25
II.2.2.2 Courbes de polarisation	25

II.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	26
II.2.3 Techniques d'analyses morphologiques couplées à l'analyse élémentaire	27
II.2.3.1 Spectroscopie infrarouge IR	27
II.2.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis)	27
II.2.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.3 Isothermes d'adsorption	28
Chapitre III : Techniques et Conditions expérimentales	
III.1 Introduction	31
III.2 Matériau à protéger	31
III.2.1 Préparation du matériau	31
III.3 Milieu corrosif	32
III.4 Préparation de la matière végétale utilisée comme inhibiteur	32
III.4.1 Extraction de l'inhibiteur	33
III.5 Protocole de la méthode gravimétrique	34
III.6 Méthode électrochimique	35
III.6.1 Dispositif	35
III.6.2 Cellule électrochimique	36
A. Electrode de travail (ET)	37
B. Électrode de référence (ER)	38
C. Contre électrode (CE)	38
III.7 Méthodes de caractérisation	38
III.7.1 Analyse par infrarouge	38
Chapitre IV : Résultats et Discussion	
IV.1 Introduction	39
IV. 2 Caractérisation de la poudre des feuilles d'olivier par FTIR	39
IV. 3 Paramètres physico-chimiques des milieux corrosifs	41
IV.4 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif	41
IV.4.1 Méthode de perte de masse	41
A. Effet du temps d'immersion	42
IV.5 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif en présence de l'inhibiteur	45
IV. 5.1 Etude de l'effet de la concentration	45
IV. 5. 2 Isothermes d'adsorption	48
IV.6 Méthode électrochimique	51
IV. 6.1 Suivi du potentiel du circuit ouvert	51
IV.6.2 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif	52
IV.6. 3 Comportement de l'acier dans NaCl 3%en présence de l'inhibiteur	54
IV. 6. 4 Isothermes d'adsorption	57
IV. 7 Etude thermodynamique	58
IV. 8 Mécanisme d'inhibition	59
Conclusion générale	
	62

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'action de l'extrait de feuilles d'olivier (EFO) en tant qu'inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl pur et commercialisé (3%).

L'analyse de la poudre de feuilles d'olivier par FTIR a prouvé la richesse de EFO en groupements fonctionnels hydroxyl, carbonyl....etc. Les résultats de la méthode de perte de masse et la technique des courbes de Tafel obtenus montrent que l'EFO inhibe efficacement la corrosion de l'acier et son efficacité peut atteindre 71% pour une concentration de 10%. Cet inhibiteur se comporte comme un inhibiteur mixte avec une prédominance anodique. Le taux de corrosion de l'acier dans NaCl commercialisé est inférieur que dans la NaCl pur à 3%. Le KI a un effet synergétique et sa présence réduit la corrosion de l'acier. L'EFO forme une monocouche sur la surface métallique et son adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs négatives de l'enthalpies libres confirment la spontanéité de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier et la stabilité du film formé.

Mots-clés : Corrosion, Inhibiteur vert, Extrait de feuilles d'olivier, Inhibiteur mixte, Adsorption, Isotherme de Langmuir

Abstract

The aim of this work is to study the action of olive leaf extract (EFO) as a green inhibitor against corrosion of steel in pure and commercial NaCl medium (3%). The analysis of olive leaf powder by FTIR showed that extract contain large numbers of organic compounds. The results of the mass loss method and the technique of Tafel curves obtained show that EFO effectively inhibits the corrosion of steel and it can reach 71% for 10% of EFO. The EFO acts as a mixed type inhibitor with an anodic predominance. The corrosion rate of steel in commercial NaCl is lower than in 3% pure NaCl. The KI has a synergistic effect and his presence reduces corrosion of steel. EFO forms a monolayer on the metal surface and its adsorption follows the Langmuir isotherm. The negative values of the free enthalpies confirm the spontaneity of the adsorption of the inhibitor molecules on the surface of the steel and the stability of the film formed.

Keywords: Corrosion, Green inhibitor, Olive leaf extract, Mixed inhibitor, Adsorption, Langmuir isotherm.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير مستخلص أوراق الزيتون (EFO) كمتشط أخضر ضد تآكل الفولاذ في وسط كلوريد الصوديوم النقي والمسوق (3%).

أثبت تحليل مسحوق أوراق الزيتون بواسطة FTIR ثراء EFO بمجموعات وظيفية مثل هيدروكسيل ، كربونيل ، إلخ.

أظهرت نتائج طريقة فقدان الكتلة وتقنية منحنيات التافل التي تم الحصول عليها أن EFO تمنع بشكل فعال تآكل الفولاذ ويمكن أن تصل إلى 71% (10% EFO). يتصرف هذا المانع كمتشط مختلط له غلبة أنوديكية. معدل تآكل الفولاذ في كلوريد الصوديوم التجاري أقل من 3% كلوريد الصوديوم النقي. KI له تأثير تآزري ووجوده يقلل من تآكل الفولاذ. يشكل EFO طبقة أحادية على السطح المعدني ويتبع إدمصاصها نموذج

Langmuir. تؤكد القيم السلبية للأنتالبيات الحرة عفوية إدمصاص جزيئات المتشط على سطح الفولاذ واستقرار الطبقة المتكونة.

الكلمات المفتاحية: تآكل ، مانع أخضر ، مستخلص أوراق الزيتون ، مانع مختلط ، إدمصاص ، نموذج

. Langmuir

Liste de figures

Figure	Page
Figure I.1 : Schéma simplifié de l'influence de la corrosion dans le choix d'un matériau.	5
Figure I. 2 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.	7
Figure I. 3 : Propriétés des inhibiteurs.	9
Figure I.4 : Classement des inhibiteurs de corrosion.	10
Figure I.5 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	11
Figure I.6 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	13
Figure I.7 : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	14
Figure I.8 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion (base de données Scopus de 2014 à 2022).	15
Figure I.9 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion en milieu corrosif NaCl (base de données Scopus) de 2014 à 2022.	16
Figure. II.1 : Dispositif pour les mesures gravimétriques.	24
Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	26
Figure III.1 : Différentes étapes de préparation du métal étudié.	32
Figure III.2 : Poudre de feuille d'olivier.	32
Figure III.3 : Etapes de préparation de l'extrait de feuilles d'olivier.	34
Figure III.4 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.	35
Figure III.5 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.	36
Figure III.6 : Cellule électrochimique utilisée.	37
Figure III.7 : Électrode de travail en acier.	37
Figure IV.1 : Spectre FTIR de la poudre des feuilles d'olivier.	39
Figure IV.2 : Extrait de feuilles d'olivier utilisé comme inhibiteur vert de corrosion.	41
Figure IV.3 : Evolution du taux de corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% au cours de temps.	42
Figure IV.4 : Evolution taux de corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% au cours de temps.	43
Figure IV.5 : Evolution du taux de corrosion de l'acier dans NaCl commercialisé au cours de temps.	44
Figure IV.6 : Comportement corrosif de l'acier dans NaCl pur et commercialisé.	45
Figure IV.7 : Comportement corrosif de l'acier dans NaCl pur en présence et en absence de l'inhibiteur.	47
Figure IV.8 : Comportement corrosif de l'acier dans NaCl pur et commercialisé en présence et en absence de l'inhibiteur.	48
Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption calculée à partir des mesures gravimétriques dans NaCl pur (3%).	50
Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption calculée à partir des mesures gravimétriques dans NaCl commercialisé (3%).	51
Figure IV. 11 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps	52
Figure IV.12 : Courbes de polarisation des milieux corrosif 3% NaCl (pur), 3% NaCl (commercialisé) et l'eau de mer.	54

Figure IV. 13: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'EFO dans 3% NaCl.	56
Figure IV. 14 : Isothermes d'adsorption calculée à partir des courbes de polarisation.	58
Figure IV. 15 : Mécanisme de la corrosion de l'acier dans NaCl.	60
Figure IV. 16 : Illustration du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par EFO dans NaCl 3%.	60

Liste des tableaux

Tableau	Page
Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion.	4
Tableau I.2 : Inhibiteurs verts de corrosion à base de plantes utilisés pour minimiser la corrosion de l'acier doux en milieu alcalin.	17
Tableau III.1 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier AM9 étudié.	31
Tableau IV.1 : Bande caractéristiques de différents groupements fonctionnels de la poudre de feuilles d'olivier par FTIR.	40
Tableau IV.2 : Paramètres physico-chimiques des milieux corrosifs.	41
Tableau IV.3 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrice et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans NaCl pur (3%).	46
Tableau IV.4 : Vitesse de corrosion efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans NaCl commercialisé (3%).	47
Tableau IV.5: Coefficients de corrélation obtenus pour NaCl pur 3% testé à 289K.	49
Tableau IV.6: Coefficients de corrélation obtenus pour NaCl commercialisé 3% testé à 289K.	50
Tableau IV.7: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans NaCl 3%, NaCl commercialisé 3% et eau de mer.	53
Tableau IV.8: Paramètres électrochimique de la corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% sans et avec addition de différentes concentrations.	55
Tableau IV.9 : Coefficients de corrélation obtenus pour NaCl pur 3% testé à 289K.	57
Tableau IV.10 : Energies d'adsorption	59

Liste des abréviations

NACE	National Association of Corrosion Engainées.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
ΔM	Différence entre la masse initiale et la masse finale en mg.
V_{corr}	Vitesse de corrosion sans inhibiteur.
S	Surfaces de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2).
T	Température en K.
TR	Infrarouge.
C	Concentration.
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur.
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption.
Θ	Taux de recouvrement.
ΔH	Enthalpie d'adsorption.
ΔG_{ads}	Enthalpie libre d'adsorption
EI%	Efficacité inhibitrice en %.
EFO	Extrait de feuilles d'olive.
ET	Electrode de travail.
ER	Electrode de référence.
CE	Contre électrode.
μ	Taux de corrosion en mg/cm^2 .
β_c, β_a	Les pente de Tafel, cathodique et anodique.
I_{corr}	Courant de corrosion.
t	Temps d'immersion en h.
k	Constante de vitesse (s^{-1}).

Introduction générale

Introduction Générale

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates, ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue pour une réalisation technique [1].

Dans de nombreuses industries, la corrosion des métaux est un problème sérieux. Pour prévenir ou minimiser la corrosion, des inhibiteurs verts sont souvent utilisés, en particulier dans les systèmes d'eau de refroidissement [2].

L'eau de mer est un mélange complexe de gaz dissous, inorganiques sels, matières organiques, solides en suspension et organismes. Elle est souvent utilisée dans les systèmes de refroidissement. La corrosion de l'acier et son inhibition dans différents milieux, principalement lorsque les ions chlorure sont présents, ont attiré l'attention de la plupart des chercheurs [3].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'utilisation des inhibiteurs verts de corrosion qui sont devenus indispensables pour limiter l'attaque des matériaux métalliques et préserver l'environnement. La concentration de chlorure de sodium (3 % de NaCl) a été utilisée pour simuler le milieu marin. L'inhibiteur vert, biodégradable utilisé est un extrait aqueux de feuilles de d'olivier obtenu par une méthode simple qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations.

Ce mémoire est subdivisé en introduction, quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la corrosion des métaux et les inhibiteurs de corrosion. Une attention particulière a été donnée pour l'utilisation des inhibiteurs vert notamment dans le milieu salin.

Les méthodes employées pour évaluer l'efficacité inhibitrice à savoir la méthode de perte en masse et les méthodes électrochimiques, les méthodes de caractérisation et les différents isothermes d'adsorption ont fait l'objet du deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est réservé à la partie expérimentale dans laquelle on donne une description détaillée de la préparation des milieux corrosifs, de l'extrait des feuilles d'olivier et les protocoles expérimentaux.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats. Des discussions argumentées ont accompagné chaque interprétation.

Enfin une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

Références bibliographiques

[1] L. T. Popoola, *Corros. Rev.* 37, 71, 2019.

[2] A. Nahlé, I. Almaidoor, I. Abdel-Rahman, *Anti-Corros. Methods Mater.* 614, 261, 2014.

[3] O. Sanni, A.P.I. Popoola, O.S.I. Fayomi, *Mater. Today: Proc.* 43, 2215, 2021.

Chapitre I :
Généralités sur la corrosion et
ses inhibiteurs

Chapitre I : Généralités sur la corrosion et ses inhibiteurs

I.1 Corrosion :

I.1.1 Définition :

Le terme corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques). Ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 [1].

Selon NACE

La corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles - chimique ou pétrochimique - ou d'extraction pétrolière) [2].

I.1.2 Importance de l'étude de la corrosion :

L'importance de l'étude de la corrosion est double. La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur, ...etc. Dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner. La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie, et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métalliques [3].

Pertes directes : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs...etc.

- ✓ Pertes de produits : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.

- ✓ Pertes de production : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.
- ✓ Pertes par contamination des produits : Dans une unité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.

Pertes indirectes : Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.

I.1.3 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le tableau I.1 résume les principaux facteurs de corrosion [4].

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion [4].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif ; - Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, H₂S) ; - Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ; - Présence de bactéries.
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ; - Impuretés dans l'alliage, inclusions ; - Traitements thermiques, mécaniques ; - Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface, défaut de fabrication ; - Emploi d'inhibiteurs ; - Croûtes d'oxydes superficielles ; - Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement ; - Température ; - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ; - Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

I.1.4 Influence de la corrosion dans le choix d'un matériau.

Le choix d'un matériau pour la construction d'un équipement résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs :

-Compromis entre la résistance à la corrosion et d'autres propriétés comme la résistance mécanique, la facilité de mise en œuvre, le soudage, les délais de livraison.

-Compromis entre la durée de vie de l'équipement et la durée de vie estimée du matériau.

Le synoptique de la Figure I.1 résume les différents compromis qui règlent le choix d'un matériau dans la construction d'un appareil ou d'une installation.

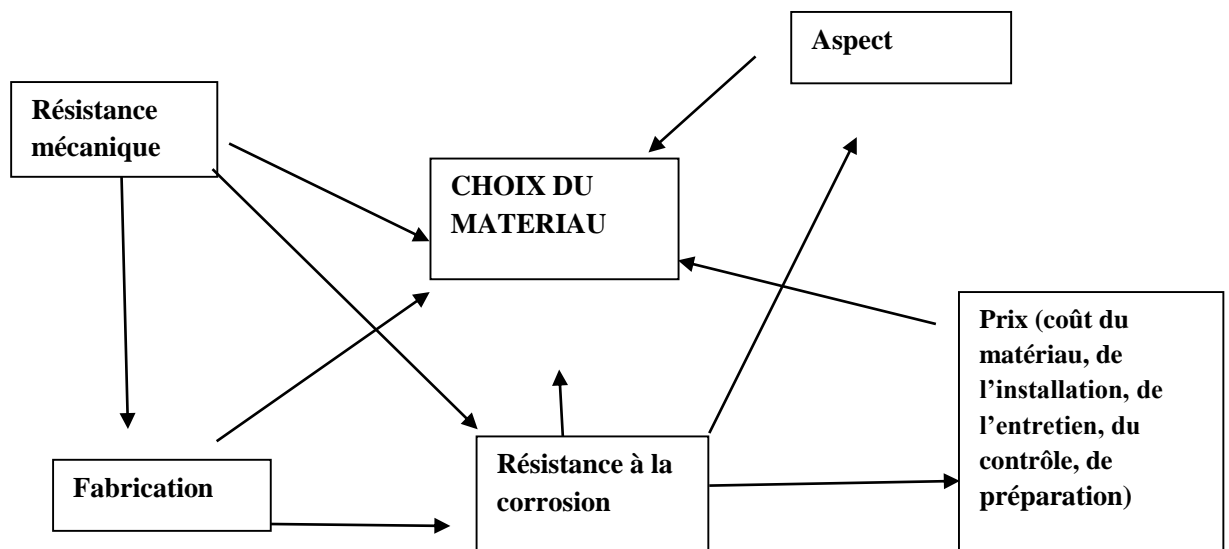


Figure I.1 : Schéma simplifié de l'influence de la corrosion dans le choix d'un matériau [5].

I.1.5 Modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I.1.5.1 Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [6] ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la

réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, ...etc.

I.1.5.2 Corrosion électrochimique

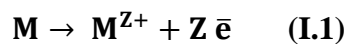
C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [7].

Mécanisme de la corrosion électrochimique :

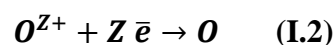
Bien que les formes de corrosion citées ci-dessus soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux ont la même origine qui est de nature électrochimique.

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal - solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

- Réaction anodique de dissolution du métal (M)



- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu [8].

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous :

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudiant le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc., on a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en découlera permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre [9].

I.1.5.3 Corrosion biologique

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne (Figure I.2), rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm.



Figure I. 2 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire [10].

I.2. Généralités sur les inhibiteurs

I.2.1. Définition :

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [11].

La protection de la surface du matériau par un inhibiteur de corrosion peut être, une protection permanente ou temporaire (pendant le stockage par exemple). Ainsi, l'inhibiteur doit obéir à

plusieurs exigences telles que la diminution de la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecté les caractéristiques physiques, une bonne efficacité inhibitrice à faible concentration et une stabilité en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation [12].

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 [13].

I.2.2 Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente, l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc).
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, 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).

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [14].

Propriétés d'inhibiteurs :

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Être stable en présence d'autres constituants.
- Être stable dans le domaine de températures utilisé.
- Être efficace à faible concentration.
- Être efficace dans les conditions d'utilisation.
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [15].

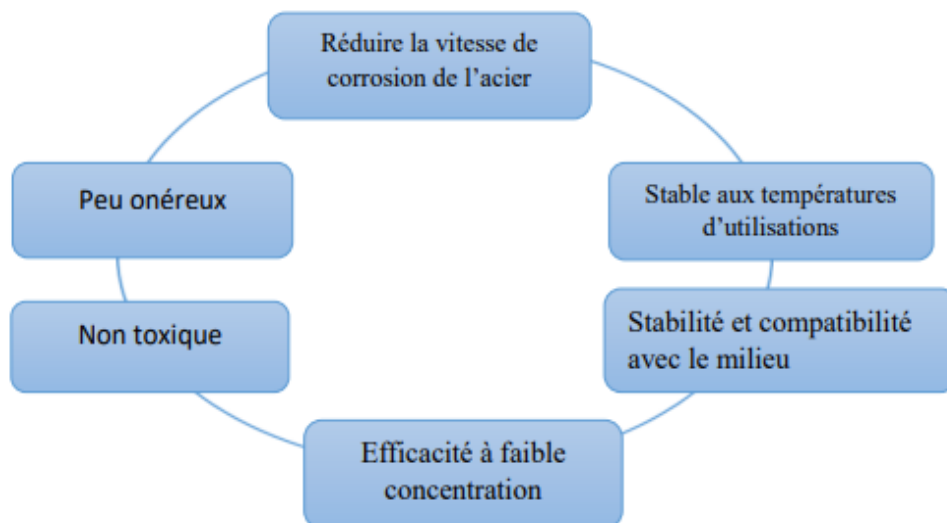


Figure I. 3 :Propriétés des inhibiteurs [15].

I.2.3 Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [16].

- 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.

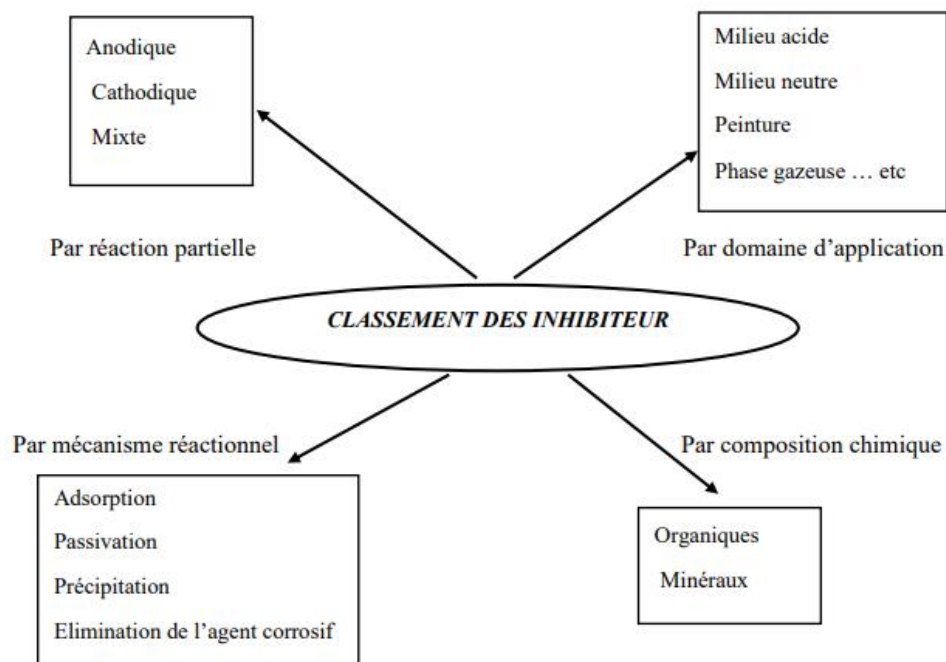


Figure I.4 : Classement des inhibiteurs de corrosion [17].

I.2.3.1 Selon la nature des inhibiteurs

➤ Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée dans des conditions précisées [18]. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- La radicale amine (-NH₂).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

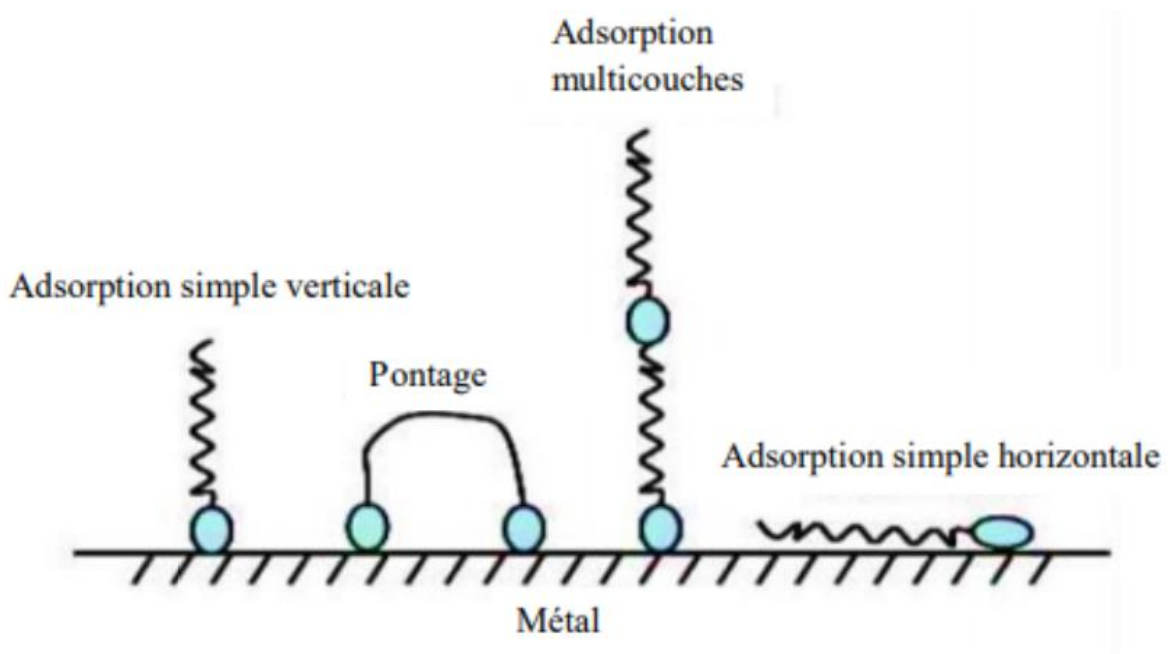


Figure I.5 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [19].

➤ **Inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, soit en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO^{n-}_4 tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [20].

I.2.3.2 Réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimiques)

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [21].

➤ **Inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphates, silicates, chromates. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y'a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [22].

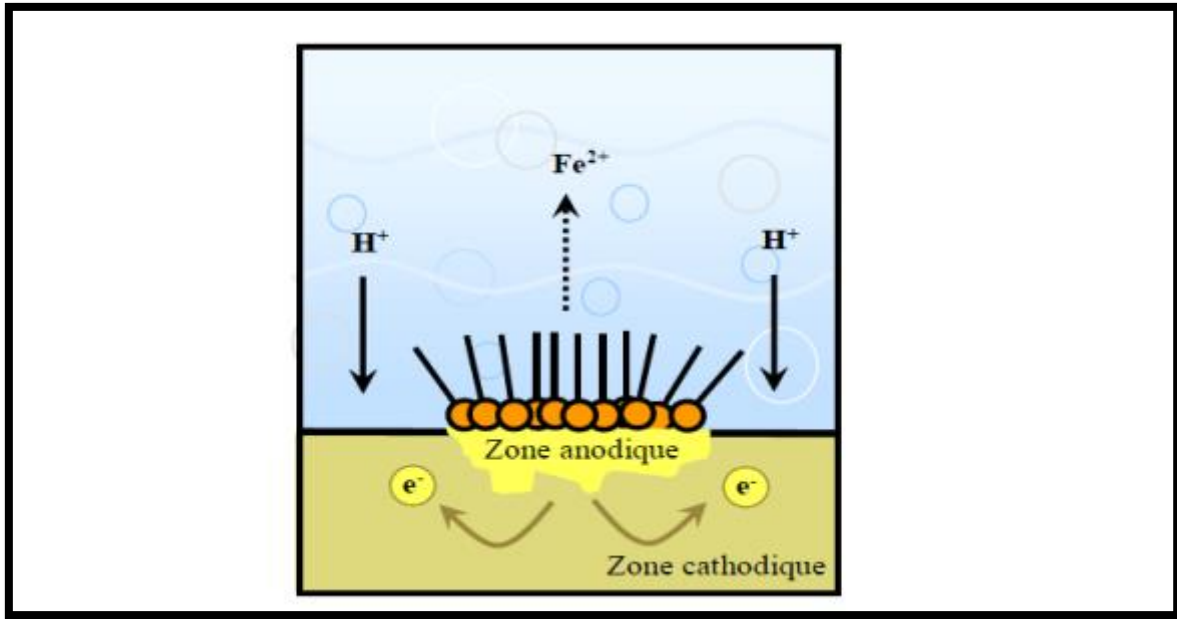


Figure I.6 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

➤ **Inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins [22].

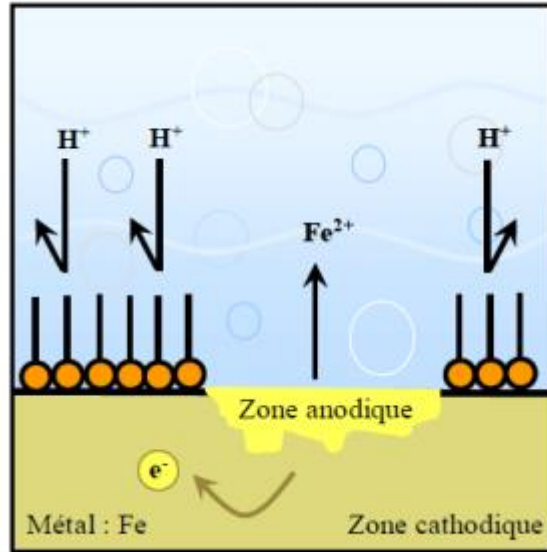


Figure I.7 : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

➤ Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal.

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [23].

I.3 Inhibiteurs verts

De nombreuses industries sont confrontées à la corrosion causée par le milieu alcalin. Il existe différentes techniques pour minimiser les corrosions telles que la protection anodique, la protection cathodique, les revêtements et l'inhibiteur de corrosion verte. Pour minimiser l'effet de la corrosion en milieu alcalin, la technologie verte c'est-à-dire l'inhibiteur de corrosion vert a été largement utilisé. L'extrait naturel à base de plantes est utilisé comme inhibiteur vert de

corrosion pour atténuer le problème de la corrosion. Il est naturel, peu coûteux, sûr et écologiquement acceptable.

Le nombre d'articles publiés dans la base de données de Scopus jusqu'au **20 mai 2022** sur le thème « Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion verts » est représenté sur la figure I.8. L'augmentation de la publication montre une tendance exponentielle.

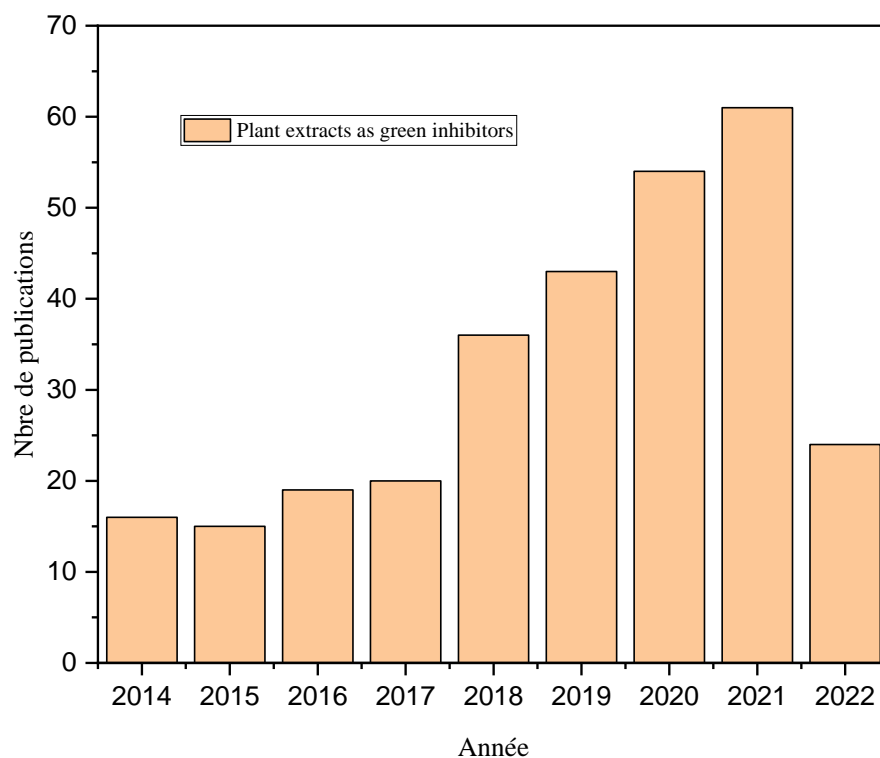


Figure I.8 : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion (base de données Scopus de 2014 à 2022).

Si on fait une recherche plus affinée en ajoutant aux mots clés précédents la nature du milieu corrosif : NaCl, le nombre d'article recensé est de 33/342 ce qui représente 9.65%. La répartition en nombre d'articles par année est donnée par la figure I.9.

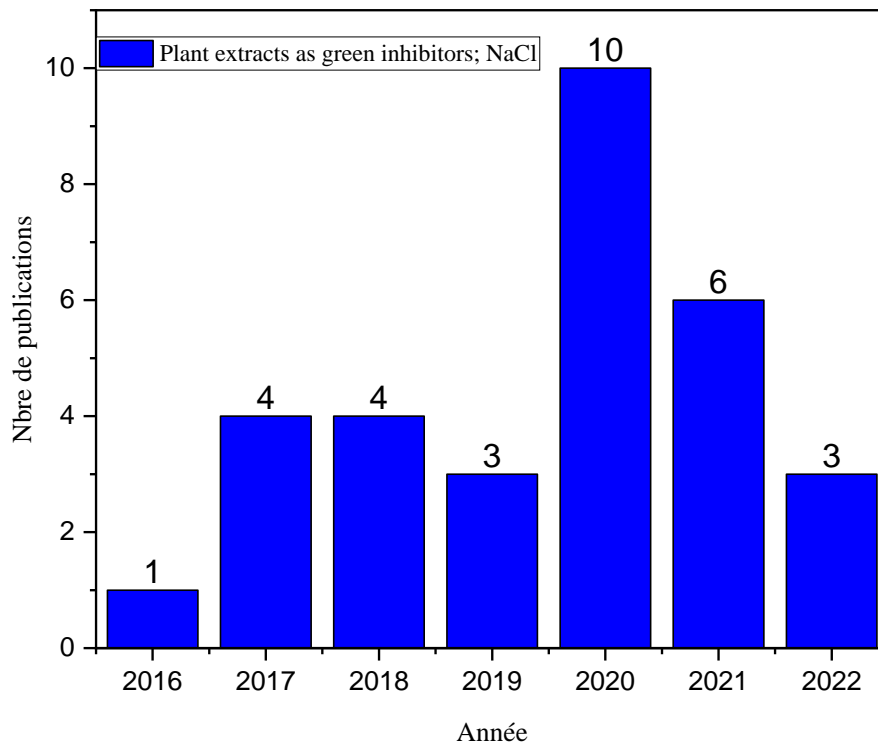


Figure I.9: Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion en milieu corrosif. NaCl (base de données Scopus) de 2014 à 2022

L'extrait d'origine végétale contient des tanins, des alcaloïdes, des acides aminés organiques qui sont les principaux groupes fonctionnels pour atténuer la corrosion. Le tableau I.2 résume les différents inhibiteurs verts de corrosion à base de plantes utilisées pour minimiser la corrosion de l'acier doux en milieu alcalin.

- Les techniques utilisées pour étudier l'aspect pratique d'un inhibiteur sont l'étude de perte de poids (WLS), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), étude de la polarisation potentiodynamique (PDP), potentiel de circuit ouvert (OCP). De plus, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et le balayage la microscopie électronique (SEM, MEB) sont utilisées pour caractériser la surface métallique corrodée.

De la perte de poids (WLS), l'efficacité d'inhibition et la couverture de surface peuvent être calculées pour tester efficacité inhibitrice. EIS est utilisée pour comprendre le mécanisme fondamental de l'inhibition de la corrosion dans le métal.

Tableau I.2 : Inhibiteurs verts de corrosion à base de plantes utilisés pour minimiser la corrosion de l'acier doux en milieu alcalin.

Inhibiteur	Milieu	Méthodes	Résultats	Référence
Nigella Sativa (noir cumin), Coriandrum Sativum Ricinus communis (huile de ricin plante)	3% NaCl	– WLS – PDP – SEM	– Inhibiteur de type mixte – Formation d'un film protecteur sur surface métallique	[24]
Thymus vulgar (thym)	NaCl	– WLS – AIS – PDP	– Efficacité maximale d'inhibition de 80.49% – Adsorption selon le modèle de Temkin – Inhibition de type mixte – IE augmente avec la concentration d'inhibiteur	[25]
Amaranthus Cordatus (velvet flower)	0.5 M NaCl et 1M NaCl	– WLS	– IE augmente L'augmentation de IC – CR diminue avec la Cl	[26]
Organum Majorana (doux marjolaine)	0.5 M Chlorure milieu	– TS – PDP – DFT	– Physisorption – Inhibition exothermique – IE maximale de 90%	[27]
Ricinus Communis (huile de ricin plante)	3.5 % NaCl	– WLS – PDP – EIS	– Formation d'un film protecteur – Inhibiteur de type mixte – Adsorption selon isotherme de Temkin	[28]

Allium sativum(Ail)	3.5 % NaCl, 1 M HCl et 1 M H ₂ SO ₄	<ul style="list-style-type: none"> - FTIR - WLS - PDP - EIS - SEM 	<ul style="list-style-type: none"> - Une couche protectrice formée sur la surface de l'acier doux - Efficacité augmentation avec la concentration de l'inhibiteur 	[29]
Riz paille (paddy paille)	3.5 % NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP - EIS - XRD 	<ul style="list-style-type: none"> - IE directement proportionnel à la concentration de l'extrait - 92 % : efficacité maximale 	[30]
Extraits de paille de riz (paddy paille), de la lignine et éthylène glycol	3.5 % NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP - EIS 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosion par piqure et la croissance d'un film d'oxyde se forment sur métal - Extraits de paille de riz donnent meilleur résultat que la lignine et l'éthylène glycol 	[31]
Azadirachta indica (neem),Punica granatum,(Pomegranate)Momo rdica charantia (groude amère)	NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP - EIS 	Efficacité : 86% avec A. indica, 79.2% avec P.grantum et 82.4% avec M.charantia	[32]
Morinda lucida (arbre à soufre arbre)	NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PPS - EIS 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité maximale : 93% 	[33]
Ricinus communis(castro r, plante oléagineuse)	NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité maximale :85%. - Inhibition anodique - Chimisorption 	[34]
Vernoniaamygdalina (Feuille amère)	NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PPS 	Efficacité maximale : 91%	[35]

Centella asiatica et Nicotiana rustica (Kola feuilles et extrait de tabac)	5% NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP - EIS 	<ul style="list-style-type: none"> - CR diminue avec l'inhibition - Formation d'un film protecteur sur la surface du métal 	[36]
Chamaerops humilis (plamier nain plamier)	3 % NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP - EIS - AIS 	- La dépistage phytochimique a montré que les polyphénols, Catéchol, tanins galliques, Flavonoides, Saponines, Terpénoides, Anthracénosides et glycosides cardiaques présents dans l'extrait	[37]
Phyllanthus muellerianus(B huiAamla)	3.5 % NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - PDP - AIS 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité d'inhibition de 97.96% - Isotherme d'adsorption de Langmuir - Physisorption 	[38]
Olea europaea (feuille d'olivier)	0.1M NaOH + 0.5 M NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - WLS - EIS 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité d'inhibition de 91.9% - Inhibiteur de type mixte 	[39]
<i>Catharanthus roseus</i>	3.5 % NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - UV- - VIS - FTIR - WLS - PDP - EIS - SEM - DRX - DFT - AFM 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité d'inhibition de 70% - Inhibiteur de type mixte 	[40]

Terebinth extracts	3 % NaCl	<ul style="list-style-type: none"> - GC-MS - FTIR - PDP - EIS - SEM - EDX - DFT 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité d'inhibition de 86.4% 	[41]
Peach Pomace Extract	NaCl 0.5 M	<ul style="list-style-type: none"> - GC-MS - FTIR - WLS - PDP - SEM - DFT 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité d'inhibition de 88% - Inhibiteur de type mixte 	[42]

WLS- Etude de la perte de poids, PDP- Etude de polarisation potentiodynamique, AIS-Etude des isothermes d'adsorption, TS- Etude thermodynamique, HES- étude d'évolution de l'hydrogène, DFT- théorie fonctionnelle de la densité.

I.3.1 Extrait de feuilles d'olivier comme inhibiteur vert en milieu alcalin

Dans le béton armé, un milieu hautement alcalin, l'acier est généralement protégé par la formation d'un film d'oxyde passif. Néanmoins, la contamination par des chlorures ou la carbonatation provoque la détérioration du film protecteur et l'initiation de la corrosion par piqûres. D'où la nécessité d'enrichir la solution de béton frais avec un bon inhibiteur de corrosion. Conformément à la chimie verte pour échapper à la toxicité et minimiser les déchets, M. Benharb et al [39] ont choisi de remplacer les inhibiteurs habituels par une alternative non seulement écologique mais également issue de déchets biologiques, dans une perspective d'économie circulaire soulignant que les déchets peuvent offrir des composés importants à un prix abordable et facilement disponible. Ils ont valorisé l'extrait de feuilles d'olivier séchées comme inhibiteur en solution alcaline de chlorure (pH 13). Quatre solvants d'extraction de polarités différentes ont été utilisés ; méthanol, acétate d'éthyle, dichlorométhane et hexane. L'activité anticorrosion a été réalisée à l'aide de différentes techniques électrochimiques

; courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique. Les études de polarisation ont prouvé que l'extrait de feuilles d'olivier est un inhibiteur de type mixte dans une solution de NaOH (0.1 M) + NaCl (0.5 M), avec une efficacité de 91.9% (extraction par le méthanol). L'analyse GC-MS a montré la présence de composés contenant les hétéroatomes N et O avec les électrons π qui sont responsables de l'activité d'inhibition de la corrosion. Les feuilles d'olivier ont une teneur élevée en phénol et en flavonoïdes.

I.4 Références Bibliographiques :

- [1] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, 2014.
- [2] www.NAC-engennering.com,
- [3] L. Babouri, Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin », Mémoire de magister, Université de 20 aout 1955 de Skikda, Algérie.
- [4] L. Babouri, Comportement à la corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Characterisation de surface, Thèse Doctorat en Sciences Université 20 Août 1955-Skikda 2015.
- [5] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion. Second Edition. United States of America, Nevada: Prentice-Hall, Inc. Simon & Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, NJ 07458, 1996, PP. 572. ISBN 0-13-359993-0.
- [6] R. Perin, J. Pierre, Chimie industrielle, 2^{ème} édition, 240, 1999.
- [7] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, 1998
- [8] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, 2000.
- [9] J. Barralis, G. Maeder, Précis de Métallurgie : Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation, 5^{ème} édition, Nathan 1990.
- [10] I. Zerzour Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H_2SO_4 2M, Mémoire de Master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, Algérie.
- [11] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79, 1965.
- [12] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques, caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, INSA de LYON, 2005.

- [13] 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.
- [14] O. Dob, Formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [15] M. H. Gonzalez, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂, Thèse de doctorat l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [16] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 1993.
- [18] N. Putilova, S. A. Balezin, V.P. Barannik., Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, Oxford, London, 1960.
- [19] H. Messaoudi, « Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale », Mémoire de magister, Université 20 Aout 1955 – Skikda, Algérie, 2014.
- [20] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 12, 1997.
- [21] R. Annuziata, M. Chinquini, F. Cozzi., L. Raimondi, Tetrahedron., 43, 4051, 1987.
- [22] M. Bounoughaz, les Inhibiteurs de Corrosion, CRD/SH/CALCOR, 34-38, 1995.
- [23] F. H. Karman, I. Felhösi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kövér, Electrochim. Acta, 43, 69, 1998.
- [24] Y.F. Barakat, A. M. Hassan, A.M. Baraka, Mater. Wiss. Werksttech 29, 365, 1998.
- [25] P. Premkumar, K. Kannan, M. Natesan. Asian J. Chem 20, 445, 2008.
- [26] M. O. Nwankwo, P. O. Offor, S. I. Neife, L.C. N. E Oshionwu, Idenyi, J. of Miner and Mat. Charact. and Engg., 2, 194, 2014.
- [27] H. Challouf, N. Souissi, M. B. Messaouda, R. Abidi, A. Madani, J. Environ. Protect, 7, 532, 2016.

- [28] S.P. Palanisamy, G. Maheswaran, A. G. Selvarani, C. Kamal, G. Venkatesh, J. Build. Engg, 19, 376, 2018.
- [29] S. Devikala, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, M. B. Patel, Mater. Today Proc. 14, 580, 2019.
- [30] N. K. Othman, S. Yahya, M. C. Ismail, J. Ind. Eng. Chem 70, 299, 2018.
- [31] S. Yahya, N. K. Othman, M. C. Ismail, Eng. Fail. Anal. 100, 365, 2019.
- [32] M. A. Quraishi, I. H. Farooqi, P. A Saini. Corr. .55, 493, 1999.
- [33] J. O. Okeniyi, C. A. Loto, A. P. I. Popoola, Energy Procedia.50, 421, 2014.
- [34] R. Sathiyathan, S. Maruthamuthu, M. Selvanayagam, S. Mohanan, N. Palaniswamy, Indian J. Chem. Technol. 12, 356, 2005.
- [35] C. A. Loto, O. O. Joseph, R. T. Loto A. P. I. Popoola, Int. J. Electrochem. Sci. .8, 11087, 2013.
- [36] C. A. Loto, R. T. Loto, A.P.I. Popoola, Int. J. Electrochem. Sci.6, 3452, 2011.
- [37] S. Khoudali, D. Benmessaoud, A. Essaqui, M. Zertoubi, M. Azzi, M. Benaissa, J. Mater. Environ. Sci.5, 887, 2014.
- [38] J.O. Okeniyi, C.A. Loto, A. Patricia, A. P. I. Popoola, Metals 6, 255, 2016.
- [39] M. B. Harb, S. Abubshait, N. Etteyeb, M, Kamoun,, A.Dhouib,. Arabi. J. Chem. 13, 484, 2020.
- [40] N. Palaniappan, I. Cole, F. Caballero-Briones, S. Manickam, K. R. Justin Thomas, D. Santos, RSC Adv. 10, 5399, 2020.
- [41] M. Barbouchi, B. Benzidia, A. Aouidate, A. Ghaleb, M. El Idrissi, M. Choukrad, J. King Saud. Univ. Sci. 32, 2995, 2020.
- [42] V. Vorobyova, M. Skiba, 12, 4623, 2021.

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

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

II.1 Introduction :

Lorsque les phénomènes de corrosion sont plus complexes, il est nécessaire d'utiliser un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et estimer l'action de l'inhibiteur utilisé [1]. Dans ce chapitre nous allons décrire les méthodes employées pour évaluer l'efficacité inhibitrice à savoir la méthode de perte en masse et les méthodes électrochimiques, les méthodes de caractérisation et les différents isothermes d'adsorption.

II.2 Méthodes d'étude de la corrosion :

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) est les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques [2].

II.2.1 Méthode gravimétrique :

C'est une technique simple, elle permet de déterminer la perte de masse Δm d'un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive à température constante. Le dispositif utilisé pour les mesures gravimétriques est représenté sur la Figure. II.1

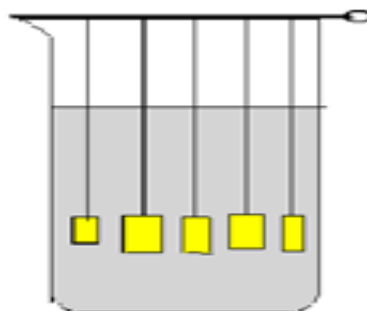


Figure II.1 : Dispositif pour les mesures gravimétriques.

Mesures de perte de masse

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion v_{corr} par la relation :

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

Avec V_{corr} : vitesse de corrosion $\text{g.cm}^2.\text{h}^{-1}$

Δm : perte de masse (g)

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2)

II.2.2.Méthodes électrochimiques:

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,..) [4].

II.2.2.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert. :

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire, appelé aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou de passivation [5].

II.2.2.2 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 [6].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiodynamique, 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.

Le tracé des courbes intensités-potentiels stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif afin de faire sortir le système de son équilibre.

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 II.2.

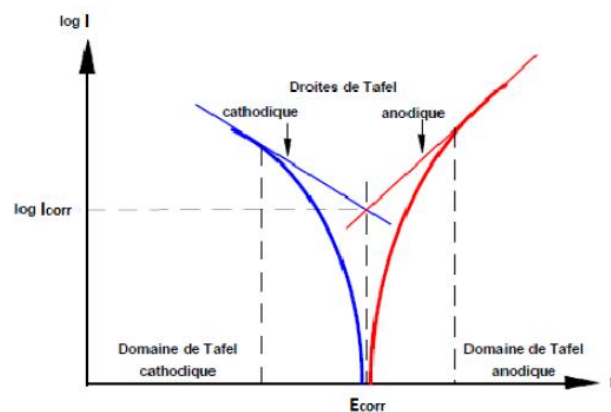


Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

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

La spectrométrie d'impédance électrochimique est une des techniques qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode [7]. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface :

- Soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal).
- Soit sur le solide (adsorbat, croissance d'un film).

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique [8].

II.2.3. Techniques d'analyses morphologiques couplées à l'analyse élémentaire :

II.2.3.1. Spectroscopie infrarouge IR :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Cette analyse est capable de révéler des informations sur l'efficacité des modifications chimiques lors de la synthèse.

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 en nombre d'onde (cm^{-1}) présentant l'avantage d'être proportionnel à l'énergie absorbée ΔE [10].

II.2.3.2. 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 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 [10].

II.2.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons

incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau [11].

II.3 Isothermes d'adsorption :

L'effet inhibiteur des composés organiques sur la corrosion des métaux provient d'adsorption de ce dernier sur les surfaces métalliques. L'équilibre d'un système adsorbat-adsorbant est généralement caractérisé par isothermes d'adsorptions déterminées à une température donnée.

Isotherme d'adsorption de Langmuir :

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{II.2})$$

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'isotherme de Langmuir, car certaines hypothèses de base de ce modèle ne sont parfois pas vérifiées. Il est constaté notamment que l'enthalpie d'adsorption varie souvent avec le taux de recouvrement θ .

Afin d'en tenir compte de ce phénomène, d'autres isothermes ont été établies :

Isotherme d'adsorption de Temkin :

L'isotherme de Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} décroît linéairement en fonction du θ . Cela donne une relation de type :

$$\theta = \frac{1}{K} + \ln K \times C \quad (\text{II.3})$$

Isotherme d'adsorption de Frumkin :

Frumkin suppose que la chaleur d'adsorption Q diminue linéairement quand le taux de recouvrement augmente. Son isotherme est donnée par la relation [12] :

$$\ln \frac{C(1-\theta)}{\theta} = \ln K + C \quad (\text{II.4})$$

Isotherme d'adsorption de Freundlich :

C'est relation empirique de la forme :

$$\ln \theta = \ln K + a \ln C \quad (\text{II.5})$$

a : constant d'interaction entre particule adsorbées.

K : constant d'équilibre du processus d'adsorption.

C : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

θ : taux de recouvrement.

Sachant que :

$$\theta = \frac{EI\%}{100} \quad (\text{II.6})$$

EI% : Efficacité inhibitrice calculée à partir de la gravimétrie où les droites de Tafel.

On peut la calculer par cette relation :

$$EI\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

Où :

I_0 et I : représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sans et avec addition de l'inhibiteur.

II. 4. Références bibliographiques

- [1] A. Habchi, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H_2SO_4 20%. Thèse de master académique en chimie appliquée. Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2013.
- [2] M. 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.
- [3] A. Oulabbas, Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2019.
- [4] M. Bilel, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [5] A. Davenport, H. Isaacs et M. K. Xanes, Corros. Sci, 32, 653-663, 1991.
- [6] M. Faustin ; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [7] N. Pujol, Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton, thèse de doctorat, Université de Paris, 2004.
- [8] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, thèse de doctorat, Université de Lyon, 2004.
- [9] D.R. Browning : Méthodes spectroscopiques. Edition : Masson, Paris, 2000.
- [10] 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.
- [11] B. Khaniche, Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semiconducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif 1, 2015.
- [12] A. Benchikh, R. Aitout, L. Makhoulfi, L. Benhaddad, B. Saidani, Desalination, 249, 466, 2009.

Chapitre III :
Techniques et Conditions
expérimentales

Chapitre III : Techniques et Conditions expérimentales

III.1. Introduction :

Ce chapitre contient la partie expérimentale de notre étude. Elle regroupe les méthodes gravimétrique, électrochimique et de caractérisation utilisées pour étudier les différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu salin en présence d'un inhibiteur vert à base de feuilles d'olivier, notamment la concentration et le temps. Des différents isothermes ont été testés pour mieux décrire le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier.

III.2. Matériau à protéger :

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier ordinaire A9M. Sa composition chimique est mentionnée dans le tableau ci-dessous (donné par le complexe sidérurgique El-Hadjer) :

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	99.13

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.

III.2.1 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 III.1 : Différentes étapes de préparation du métal étudié.

III.3 Milieu corrosif :

La solution corrosive est une solution chlorure sodium (3%), obtenue par dissolution de NaCl dans l'eau distillée.

III.4 Préparation de la matière végétale utilisée comme inhibiteur :

Les feuilles d'olivier de la région de Guelma cueillies pendant le mois de janvier 2022.

- 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.

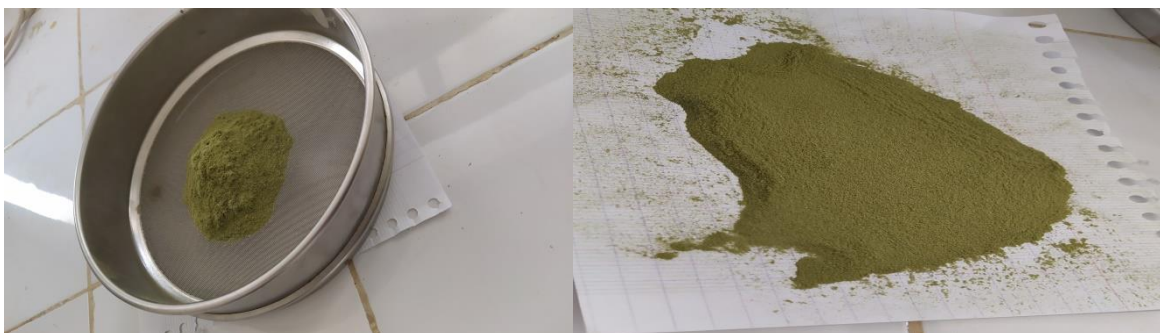


Figure III.2 : Poudre de feuilles d'olivier.

III.4.1 Extraction de l'inhibiteur :

a/Matériels :

- ✓ Bêcher de 1 L
- ✓ Agitateur thermostatté
- ✓ L'inhibiteur à base d'extrait de feuilles d'olivier
- ✓ Appareil ultrasons
- ✓ Entonnoir, papier filtre « filtration sous vide »

b/ Préparation :

- Dans un bêcher de 1000 mL, on mélange 500 ml d'eau distillée et 50 g de de la poudre de feuilles d'olivier.
- Le bêcher a été mis dans un bain de température 40 °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 durée 30 minutes. 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.

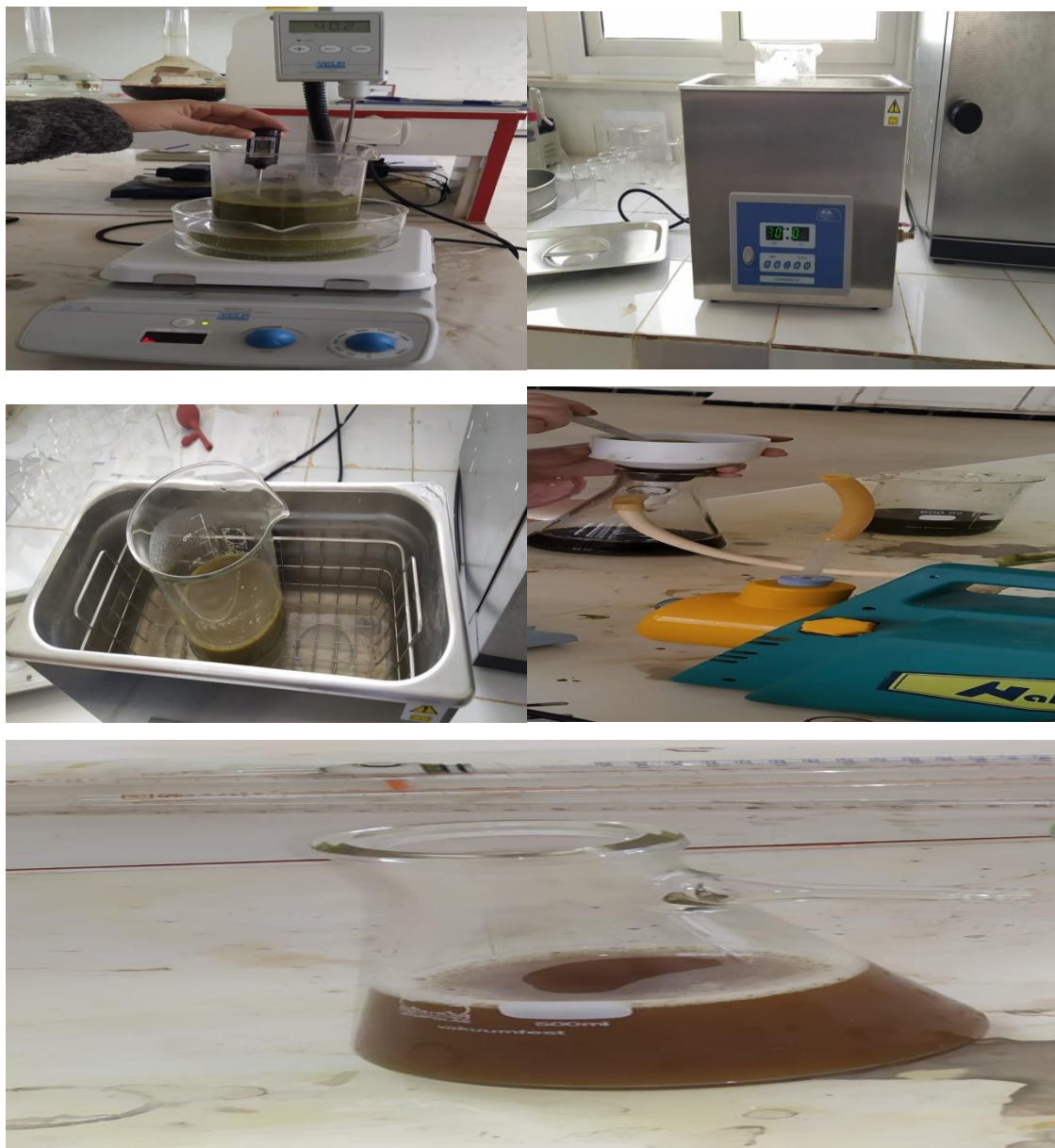


Figure III.3 : Etapes de préparation de l'extrait de feuilles d'olive.

III.5 Protocole de la méthode gravimétrique :

La gravimétrie est l'une des méthodes les plus anciennes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur dans une solution électrolytique. Les échantillons en acier sont des plaques rectangulaires de $1 \times 2 \text{ cm}^2$. Ces échantillons sont immergés dans le milieu corrosif (NaCl 3%), sans et avec addition de différentes concentrations d'extrait.

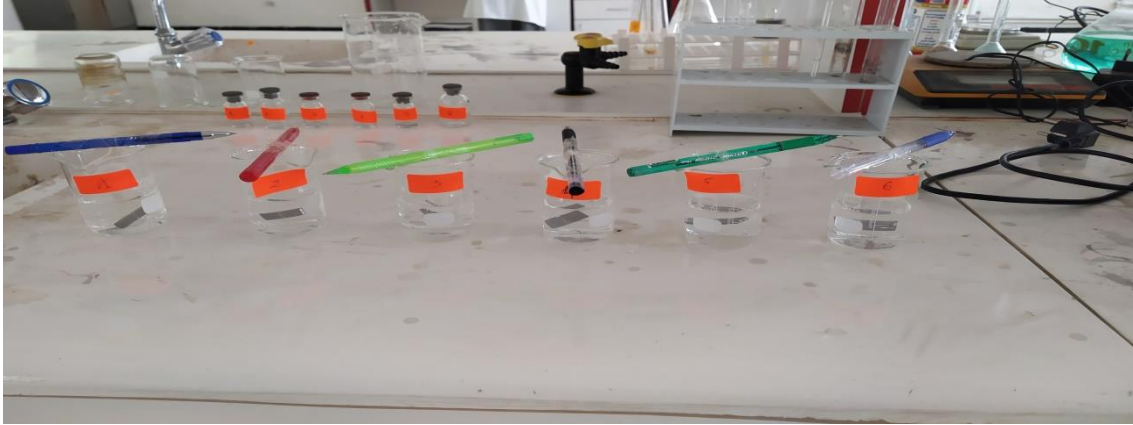


Figure III.4 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.

III.6 Méthodes électrochimiques :

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

III.6.1 Dispositif :

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

La chaîne électrochimique utilisée comprend :

- ✓ Une potentiostat/galvanostat 273A EG&G PAR de la société princeton Applied Research (PAR).
- ✓ Une unité traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel « Power suite software » permettant de calculer les paramètres électrochimiques.
- ✓ Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes de capacité de 50 ml de forme cylindrique.
- ✓ Une électrode de travail (ET) (Acier A9M), sous forme rectangulaire 1cm^3 .
- ✓ Une contre électrode en platine (CE), assure le passage de courant
- ✓ Une électrode de référence Ag/AgCl.
- ✓ Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre devient stable.
- ✓ Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel (-250 à 250 mV/ E_{corr}) à une vitesse de balayage de 5 mV/s.

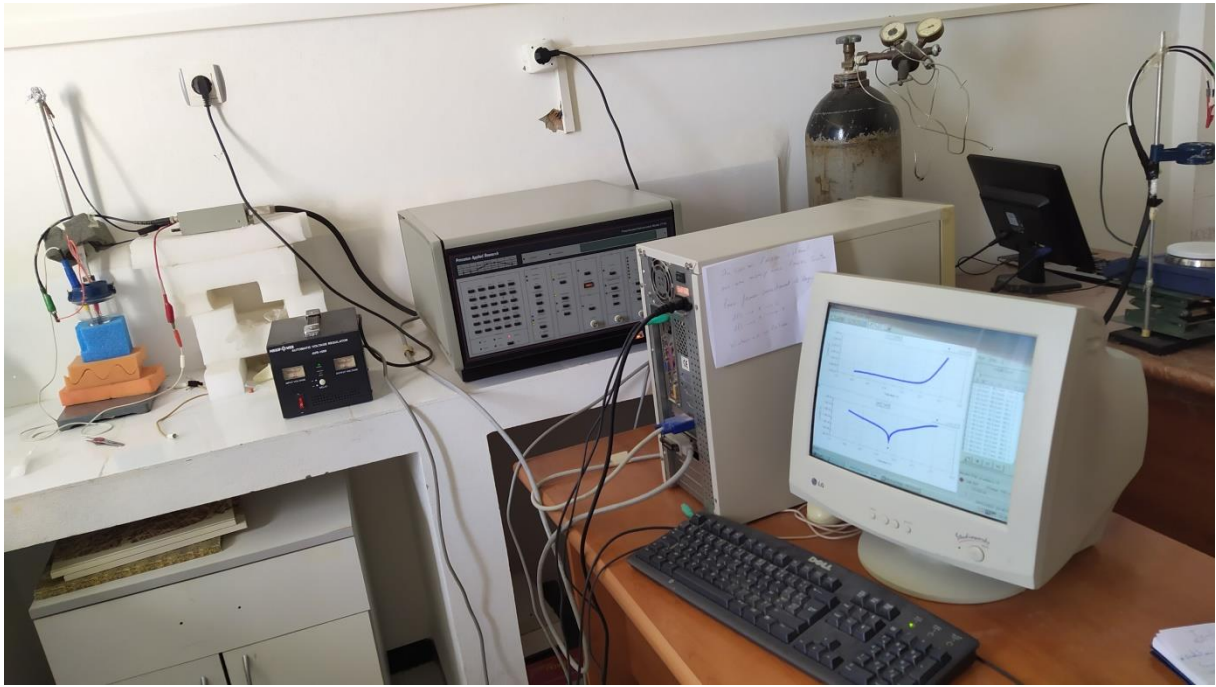


Figure III.5: Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

III.6.2 Cellule électrochimique :

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule en verre, à double parois entre lesquelles est maintenue une circulation d'eau thermostatée, qui contient l'électrolyte où sont introduites les trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et la contre électrode (CE) appelée aussi l'électrode auxiliaire. Avant chaque expérience, la cellule est rincée à l'eau distillée et séchée à l'étuve.

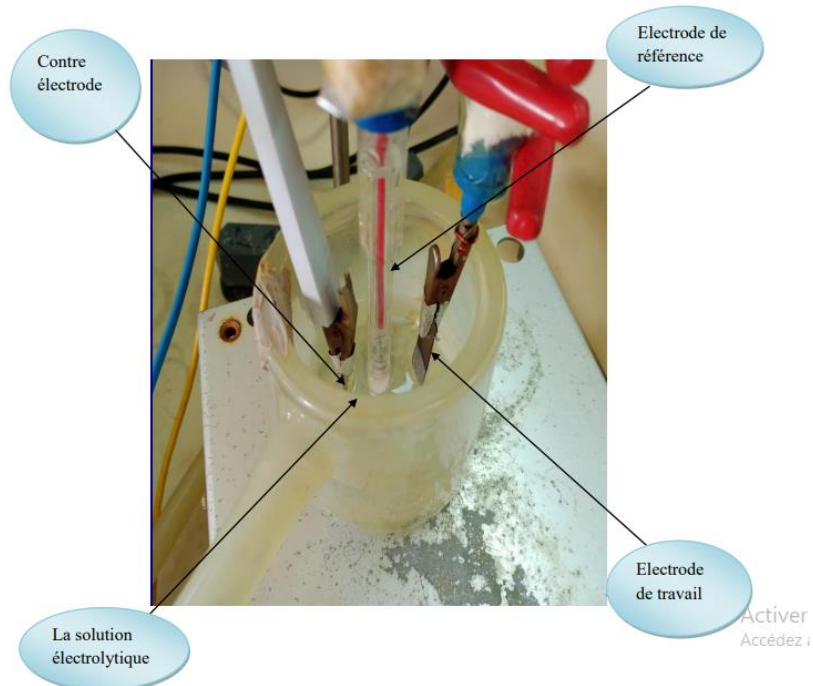


Figure III.6 : Cellule électrochimique utilisée.

A. Electrode de travail (ET) :

L'électrode utilisée dans la cellule est une plaque rectangulaire de l'acier dont la surface active est de 1 cm². Le contact électrique est assuré par une pince métallique.



Figure III.7: Électrode de travail en acier.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail est polie à l'aide de polisseuse avec papiers abrasifs de grade croissant : 120 à 1500. En fin elle est rincée abondamment à l'eau distillée et essuyée avec de papier absorbant.

B. Électrode de référence (ER) :

Nous utilisons dans ce travail, une électrode de référence en Ag/ AgCl et son potentiel à 25°C est de 0.222 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène. L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure, surtout dues aux chutes ohmiques.

C. Contre électrode (CE) :

Une plaque de platine de petite surface inférieure à celle de l'électrode de travail est utilisée comme électrode auxiliaire, le rôle de cette électrode est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.

III. 7 Méthodes de caractérisation :

III.7.1 Analyse par infrarouge :

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

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

Chapitre IV :
Résultats et Discussion

Chapitre IV : Résultats et Discussion

IV.1 Introduction :

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, immergé dans une solution NaCl (3%) en présence et en absence d'inhibiteurs, ont été obtenus par des méthodes expérimentales : Dans un premier temps, l'efficacité de cet inhibiteur vert a été évaluée en utilisant la gravimétrie puis les méthodes électrochimiques (potentiodynamiques) pour déterminer la vitesse de corrosion, le courant de corrosion, le potentiel de corrosion et les isothermes d'adsorption. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et des courbes.

IV. 2 Caractérisation de la poudre des feuilles d'olivier par FTIR :

L'analyse de la poudre des feuilles d'olivier par FTIR est illustrée sur la figure IV .1 et le tableau IV .1 regroupe les bandes caractéristiques. L'attribution des bandes d'absorption montre la présence des groupements fonctionnels hydroxyl, carbonyl...etc

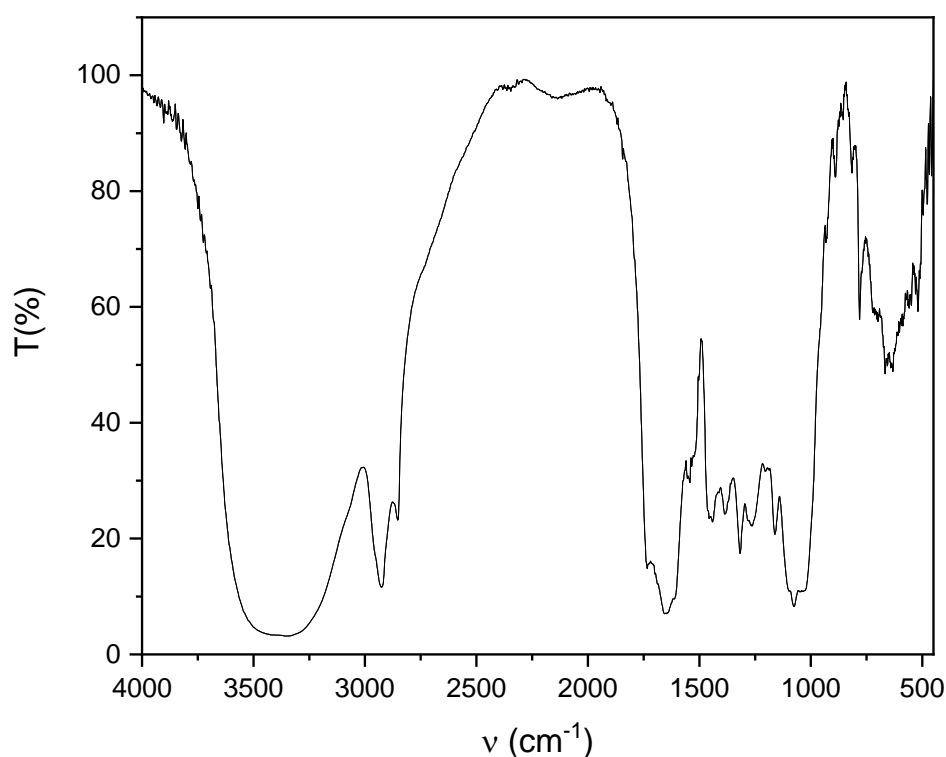


Figure IV.1 : Spectre FTIR de la poudre des feuilles d'olivier.

La composition des feuilles d'olivier est responsable de ses propriétés inhibitrices.

La bande dans la région 3200-3400 cm^{-1} qui est assignée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH.

La bande 2900-3030 cm^{-1} représente la vibration d'élongation C-H_{sp³} aliphatique. La région vers 1680-1710 cm^{-1} a une absorption caractéristique intense vers 1710 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation du groupement C=O. La bande vers 1650 cm^{-1} élongation parfois absente ou de faible intensité dans le cas des alcène ou symétrique.

Tableau IV.1 : Bandes caractéristiques de différents groupements fonctionnels de la poudre de feuilles d'olivier par FTIR.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Mode de vibration	Intensité
3200-3400	O-H _{lié}	Elongation	Forte et large
2900-3030	C-H _{sp³}	Elongation	Forte
1680-1710	C=O	Elongation	Forte
1650	C=C	Elongation	Moyenne
1400	C-H _{sp³}	Elongation	Forte
1350-1450	O-H	Déformation	Moyenne
1 ^{er} bande 1210-1260 2 ^{ème} bande 1080-1150	C-O	Déformation	Forte
1350	C-H	Déformation	Faible
1000-1200	C-C	Elongation	Forte

Ces résultats confirment la richesse des feuilles d'olivier en lipides, celluloses, carbohydrates et polyphénols.

L'inhibiteur à base de feuilles d'olivier obtenu est un extrait aqueux de densité 1.0034, de pH égal à 5.17 et de couleur marron comme le montre la figure IV.2.



Figure IV.2 : Extrait de feuilles d'olivier utilisé comme inhibiteur vert de corrosion

IV. 3 Paramètres physico-chimiques des milieux corrosifs

Pour vérifier le caractère agressif des électrolytes nous avons déterminé leurs caractéristiques physicochimiques des électrolytes et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres physico-chimiques des milieux corrosifs.

Propriété	pH	Conductivité en $mS.m^{-1}$	Indice de réfraction
NaCl (commercialisé)	7.77	30.5	1.613
NaCl (pur)	7.71	30.1	1.612

Les deux électrolytes présentent les mêmes caractéristiques du point de vue pH, conductivité et indice de réfraction.

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

IV.4.1 Méthode de perte de masse :

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

Le taux de corrosion des échantillons de l'acier (μ) exprimés en mg/cm^2 ont été calculés à partir de la détermination de la perte de masse.

A. Effet du temps d'immersion :

Le temps d'immersion est un facteur important. Pour étudier son effet sur le taux de corrosion de l'acier cela nous avons testé différents temps d'immersion à savoir 2, 3, 4, 24, 48 et 72 h dans NaCl pur (3%).

Les résultats trouvés sont donnés par la figure IV.3.

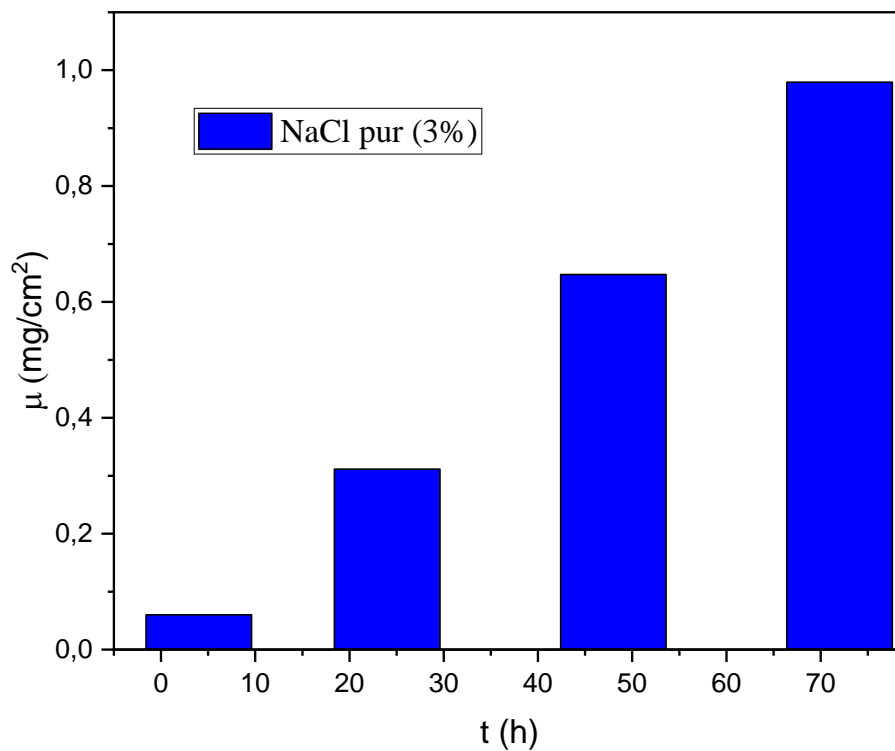


Figure IV. 3 : Evolution du taux de corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% au cours de temps.

Le taux de corrosion est directement proportionnel au temps d'immersion. Dans le but d'étudier cette proportionnalité, nous avons établi un modèle linéaire liant le taux de corrosion μ (mg/cm^2) au temps d'immersion t (h).

Cette corrélation est donnée par le modèle suivant :

$$\mu = 0.0139 t - 0.022 \quad (\text{IV. 1})$$

Ce modèle présente une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation $R=0.999$.

Cette valeur montre qu'il y a forte présomption qu'il existe une relation linéaire entre évolution taux de corrosion et le temps. Le modèle trouvé est très significatif de point de vue statistique.

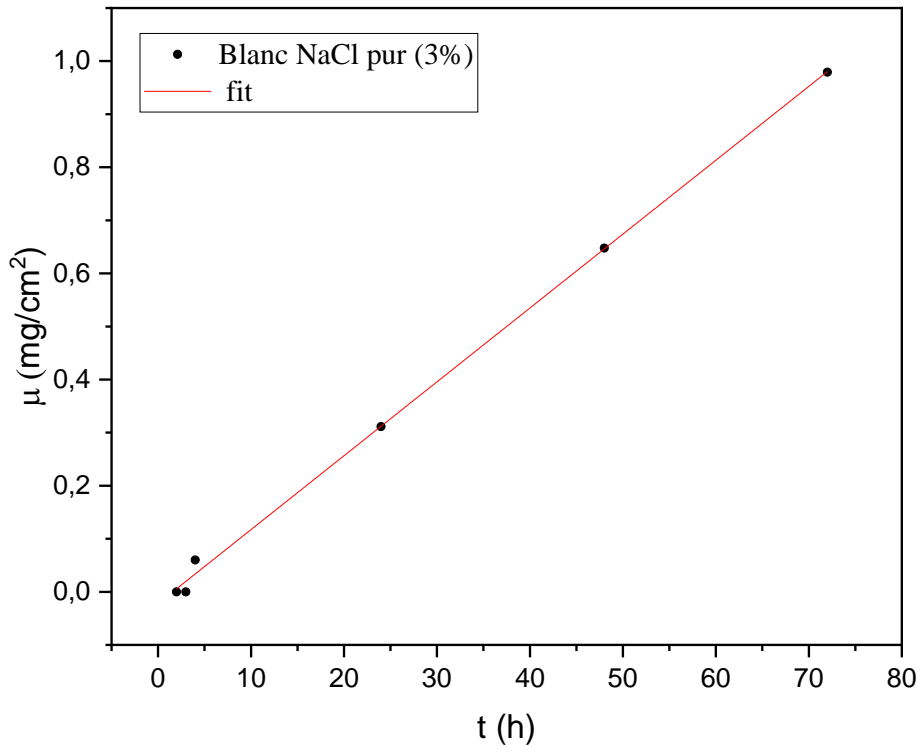


Figure IV. 4 : Evolution du taux de corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% au cours du temps.

Une autre étude a été effectuée en utilisant NaCl commercialisé composé de 98% NaCl et 2 % KI comme milieu corrosif dans le but d'économiser NaCl pur et les résultats sont donnés par la figure V. 5.

Cette corrélation est donnée par le modèle suivant :

$$\mu = 0.0116 t - 0.01313 \quad (\text{IV. 2})$$

La courbe de la perte en masse de l'acier dans NaCl commercialisé présente une bonne linéarité avec le temps d'immersion avec un coefficient de corrélation $R= 0.997$. Le modèle trouvé est très significatif.

Une comparaison du comportement de l'acier dans NaCl pur et dans NaCl commercialisé montre que la corrosion de l'acier est plus forte dans NaCl pur que celui commercialisé.

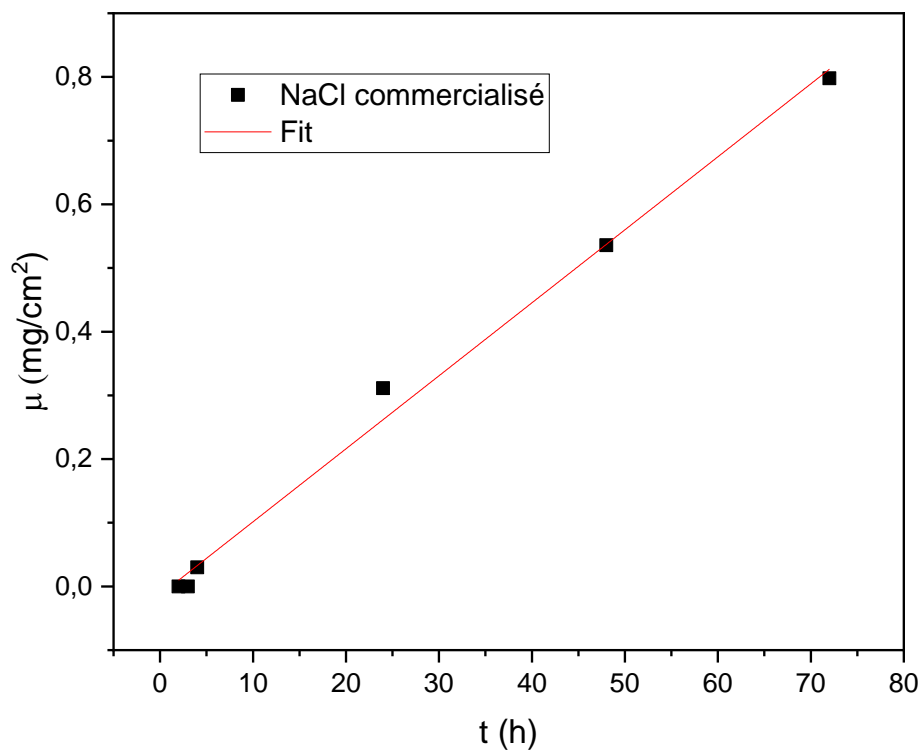


Figure IV. 5 : Evolution du taux de corrosion de l'acier dans NaCl commercialisé au cours de temps.

Une étude comparative entre le comportement de l'acier dans NaCl pur et commercialisé a été effectuée et les résultats sont illustrés dans la figure IV.6.

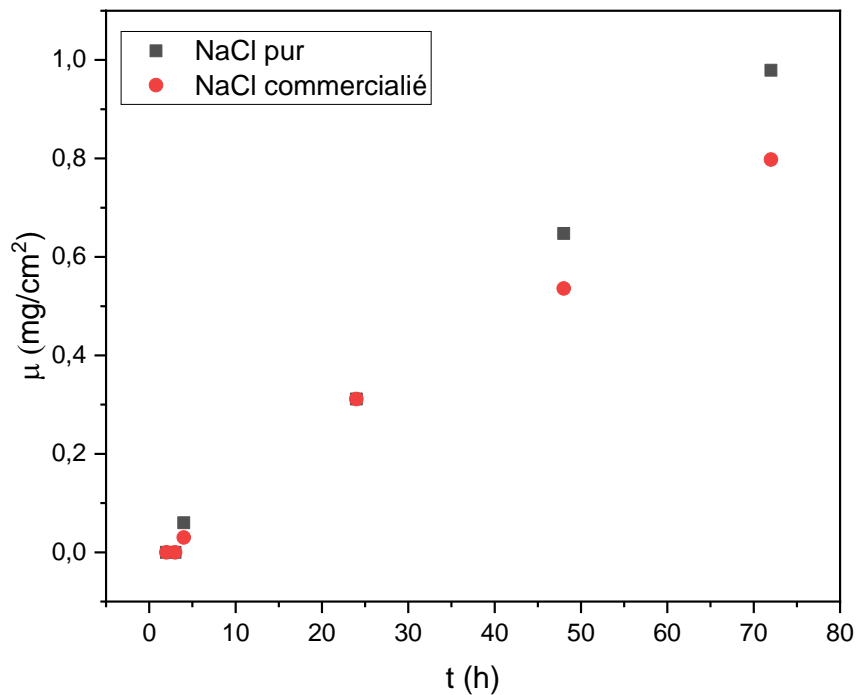


Figure IV.6 : Comportement corrosif de l'acier dans NaCl pur et commercialisé.

La figure IV.6 montre clairement que le taux de corrosion de l'acier dans NaCl pur est plus grand que celui dans NaCl commercialisé. Ce comportement est dû à la présence de KI qui joue le rôle d'inhibiteur de corrosion. Cette différence est plus marquée à long terme.

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

IV. 5. 1 Etude de l'effet de la concentration :

Dans cette partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur l'acier en milieu NaCl pur (3%) en absence et en présence de différentes concentrations de EFO. Les échantillons de l'acier ont été exposés au milieu corrosif pour une durée de 72 h de temps.

La vitesse de corrosion exprimés en ($\text{mg/cm}^2.\text{h}$), l'efficacité inhibitrice et taux de recouvrements en fonction des concentrations d'inhibiteurs sont donnés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations de l'inhibiteur testé pour la corrosion de l'acier dans NaCl pur (3%).

Concentration de EFO	Cinh (V/V)	Vcorr (mg/cm ² .h)	EI%	Θ
Blanc (NaCl pur)	-	0.0136	-	-
2%	0.02	0.00915	32.70	0.3270
4%	0.04	0.00930	31.61	0.3161
5%	0.05	0.00886	34.85	0.3485
10%	0.10	0.00721	47.00	0.4700
15%	0.15	0.00554	59.26	0.5926

D'après le tableau IV.3, La vitesse de corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% en présence de l'extrait diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de feuilles d'olivier.

Le comportement de l'acier dans les deux milieux corrosifs en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier est illustré par la figure IV.7.

La figure IV.7 montre clairement, l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier dans NaCl pur (3%). La concentration optimale qui offre une meilleure efficacité inhibitrice (59%) est de 15%.

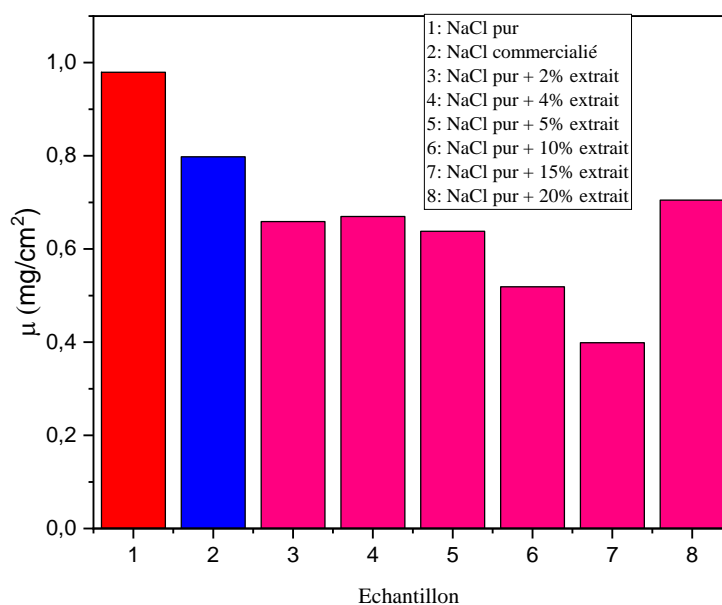


Figure IV.7 : Comportement corrosif de l'acier dans NaCl pur en présence et en absence de l'inhibiteur.

La vitesse de corrosion V_{corr} exprimées en (mg/cm².h) dans NaCl commercialisé (3%), l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrements (θ) en fonction des concentrations d'inhibiteurs sont donnés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement pour différentes concentrations de l'inhibiteur testés pour la corrosion de l'acier dans NaCl commercialisé (3%).

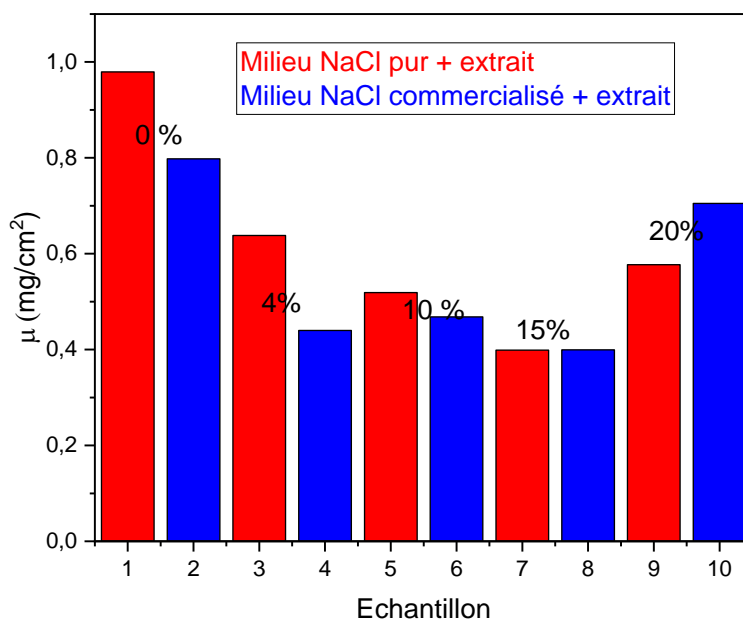
Concentration	Cinh (V/V)	V_{corr} (mg/cm ²)	EI%	θ
Blanc NaCl (com)	-	0.01108	18.52	0.1852
2%	0.02	0.00873	35.76	0.3576
4%	0.04	0.00686	49.51	0.4951
5%	0.05	0.00610	55.08	0.5508
10%	0.10	0.00650	52.19	0.5219
15%	0.15	0.00554	59.22	0.5922

La vitesse de corrosion de l'acier dans NaCl commercialisé 3% en présence de l'extrait diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de feuille d'olivier.

Le comportement de l'acier dans NaCl commercialisé (3%) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier est illustré par la figure IV.8.

Si on compare le comportement de l'acier dans les deux milieux corrosifs (NaCl pur et NaCl commercialisé), on constate un abaissement du taux de corrosion, ce qui prouve le caractère inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier. On remarque aussi l'effet synergétique de la présence de KI et de l'extrait comme le montre la figure IV.8.

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



protecteur.

Figure IV.8 : Comportement corrosif de l'acier dans NaCl pur et commercialisé en présence et en absence de l'inhibiteur.

IV. 5. 2 Isothermes d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait des feuilles d'olivier est le résultat de l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminés à la température ambiante.

Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich ont été ciblés pour vérifier le mécanisme d'adsorption (figure IV.9). Le coefficient de corrélation est utilisé comme un critère de choix de l'isotherme appropriée.

Les résultats trouvés sont donnés par le tableau (IV.5).

Tableau IV.5 : Coefficients de corrélation obtenus pour NaCl pur 3% testé à 289K.

Type d'isotherme			
Langmuir	Temkin	Frumkin	Freundlich
Coefficient de corrélation R			
0.967	0.903	0.570	0.913

Les résultats du tableau IV. 5 indiquent que l'adsorption du produit se fait selon le modèle de Langmuir avec le coefficient de corrélation le plus élevé ($R = 0.967$) et l'adsorption se manifeste par formation d'une monocouche. Il faut signaler qu'à cette température, la pente de la droite de Langmuir est légèrement 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 le modèle de Langmuir.

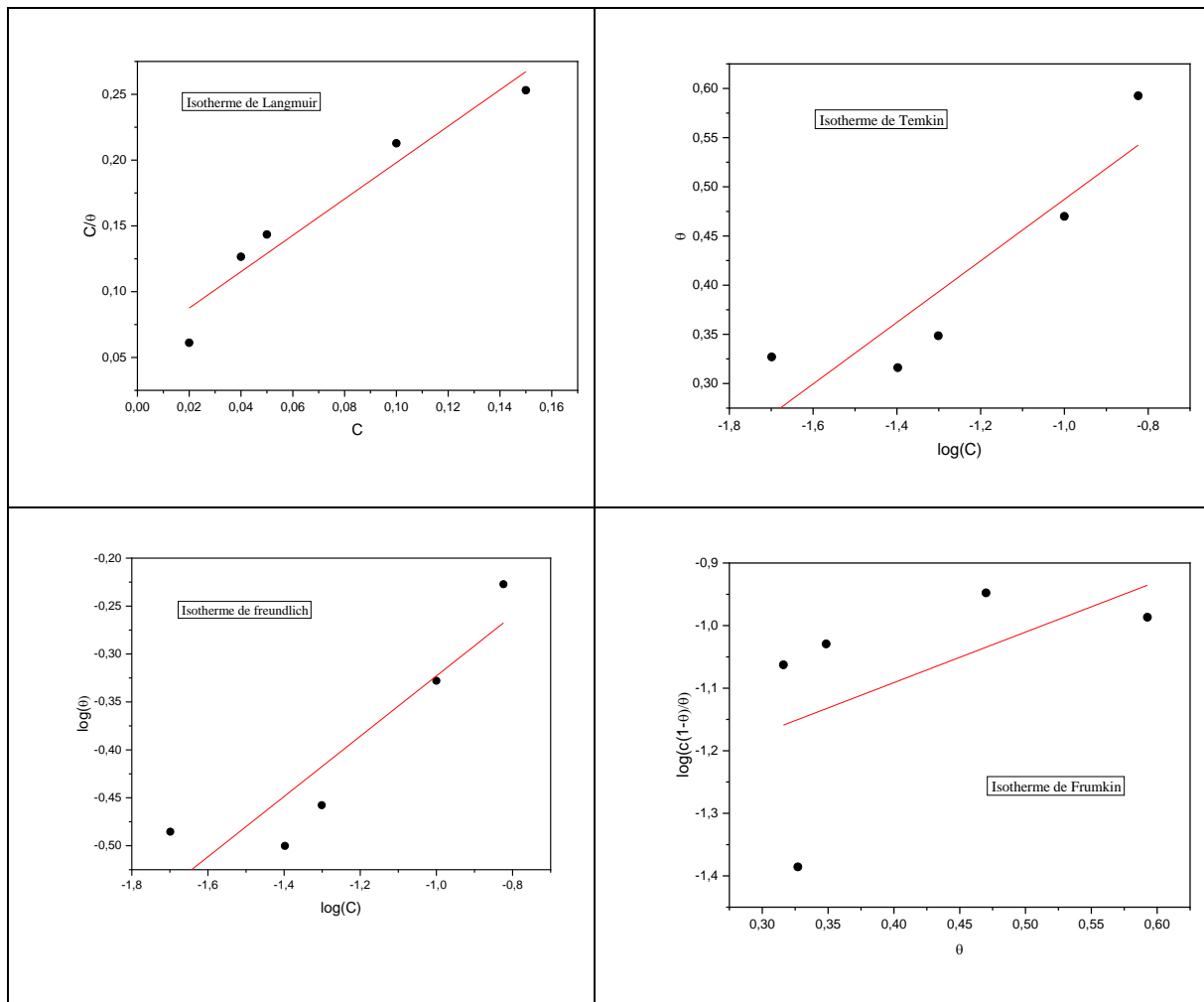


Figure IV.9 : Isothermes d’adsorption calculés à partir des mesures gravimétriques dans NaCl pur (3%)

Les isothermes d’adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich ont été ciblé pour vérifier le mécanisme d’adsorption de EFO dans NaCl commercialisé 3% (figure IV.10). Le coefficient de corrélation a été utilisé comme un critère de choix de l’isotherme approprié.

Tableau IV.6 : Coefficients de corrélation obtenus pour NaCl commercialisé 3% testé à 289K.

Type d’isotherme			
Langmuir	Temkin	Frumkin	Frendlich
Coefficient de corrélation R			
0.995	0.873	0.626	0.861

Le coefficient de corrélation le plus élevé est celui du modèle de Langmuir ($R=0.995$).

Cette bonne linéarité confirme que l'adsorption de l'extrait en présence de 2% KI obéit aussi au modèle de Langmuir.

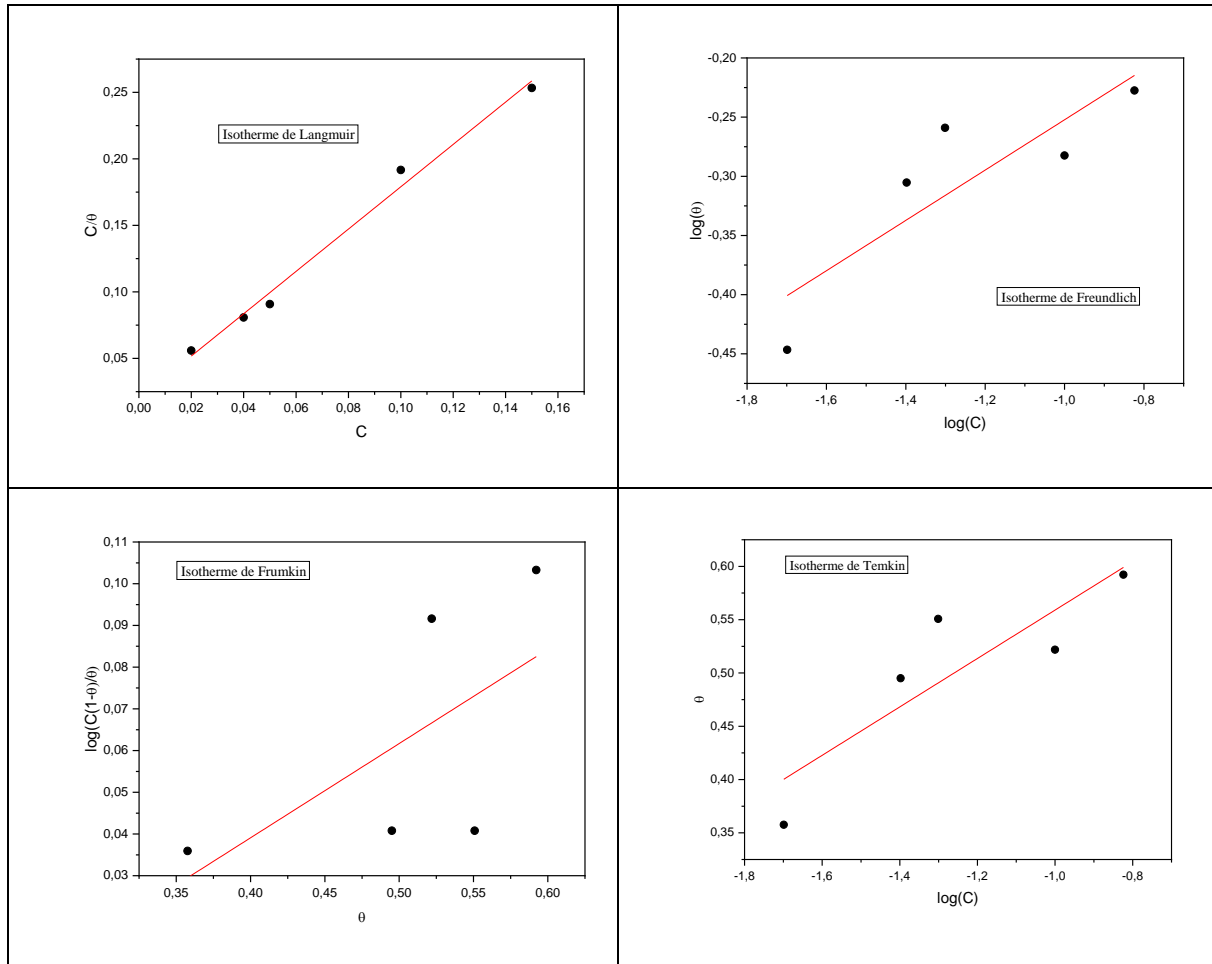


Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption calculés à partir des mesures gravimétriques dans NaCl commercialisé (3%)

IV.6 Méthodes électrochimiques :

IV. 6.1 Suivi du potentiel du circuit ouvert :

Le potentiel libre ou potentiel de corrosion de l'acier dans NaCl 3% et en présence de 5% EFO a été suivi en fonction du temps d'immersion. Les courbes obtenus sont présentées dans la figure IV.11.

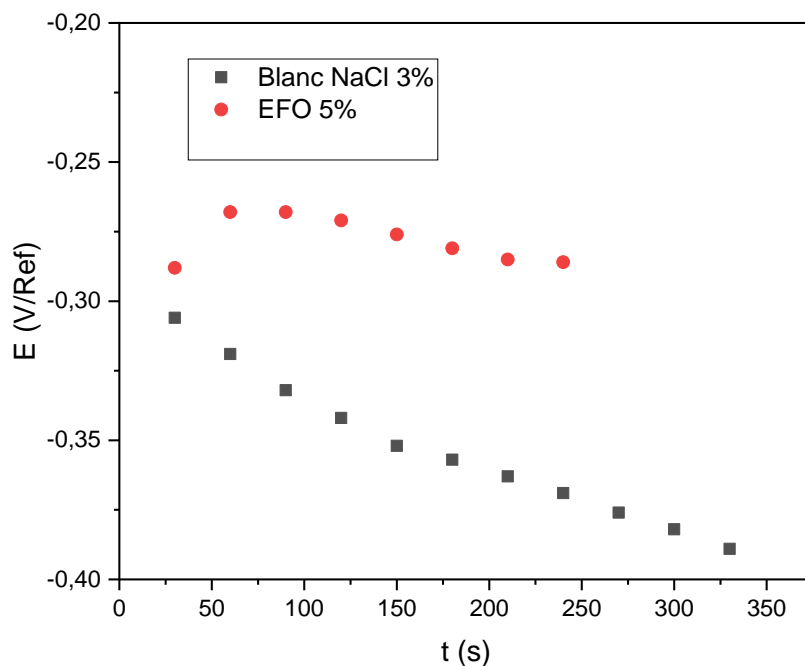


Figure IV. 11 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps

On observe un déplacement du potentiel de l'acier seul dans la solution de chlorure à 3% vers les valeurs les plus négatives dans les premières minutes d'immersion suite de l'attaque des ions chlorure sur la surface métallique.

L'ajout de 5% EFO a décalé l'OCP dans le premier instant d'immersion vers les valeurs positives. Un tel OCP révèle que les molécules inhibitrices pourraient avoir la capacité de former une couche protectrice sur la surface du métal qui s'épaissit avec le temps.

IV.6.2 Comportement de l'acier dans le milieu corrosif :

Le comportement de l'acier dans les trois milieux corrosifs ciblés à savoir NaCl pur, NaCl commercialisé 3% et l'eau de mer ont été étudié en balayant le potentiel de - 250 mV à + 250 mV/ E corr. Ce comportement est illustré par le tableau IV.7 et les courbes de polarisation donnée par la figure IV.12.

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier dans NaCl 3%, NaCl commercialisé 3% et eau de mer

Milieu corrosif	E_{corr} (mV/ref)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)
Blanc NaCl 3% (pur)	- 372	14.7	242	140
Blanc NaCl 3% (commercialisé)	- 373	14.4	206	138
Eau de mer	-463	15.9	185	111

D'après les résultats du tableau IV.7 et la figure IV. 12, on constate que les deux milieux NaCl pur et NaCl commercialisé à 3% ont le même potentiel de corrosion. Le courant de corrosion est typiquement le même. Par contre l'eau de mer possède un potentiel de corrosion plus négatif et un courant de corrosion un peu supérieur.

Les valeurs des pentes anodiques β_a sont égales pour NaCl pur et commercialisé à 3%. Mais les valeurs des pentes cathodiques de l'acier β_c sont différentes dans les trois milieux corrosifs.

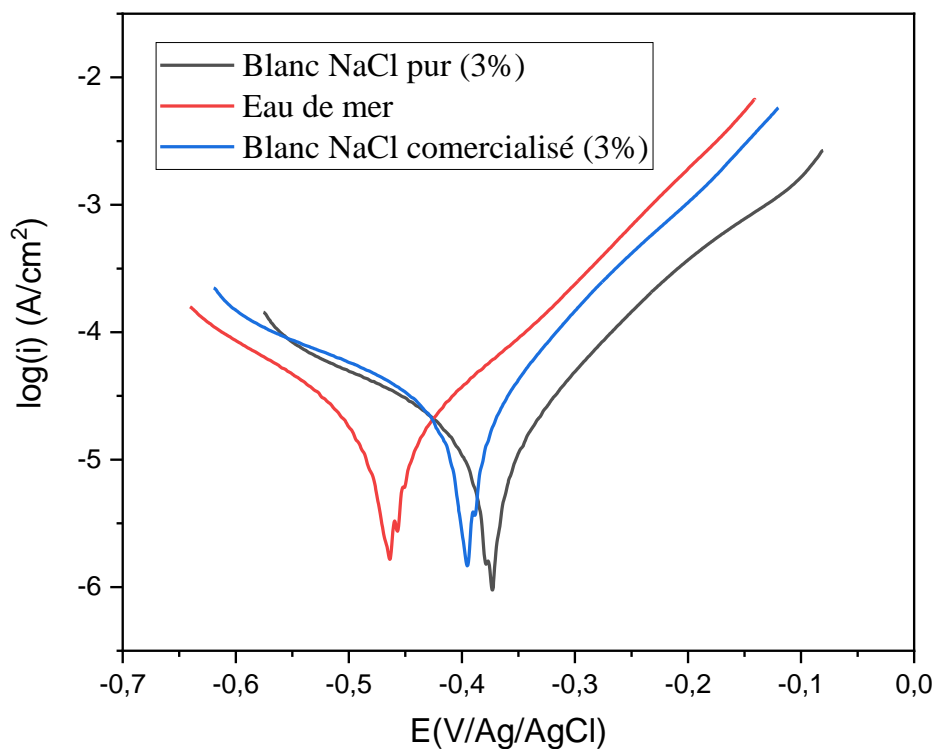


Figure IV. 12 : Courbes de polarisation des milieux corrosif 3% NaCl (pur), 3% NaCl (commercialisé) et l'eau de mer.

IV.6.3 Comportement de l'acier dans NaCl 3% en présence de l'inhibiteur

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_c et β_a), l'efficacité d'inhibition EI (%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de EFO en milieu NaCl sont rassemblées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Paramètres électrochimique de la corrosion de l'acier dans NaCl pur 3% sans et avec addition de différentes concentrations.

Concentration	E_{corr} (mV/ref)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EI%	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)
NaCl 3% (pur)	- 372	14.7		242	140
2%	- 343	6.82	53.75	235	157
4%	- 326	5.56	62.30	216	78
5%	- 291	4.69	68.20	248	46
10%	- 311	4.23	71.34	200	42

D'après les résultats du tableau IV.8, on constate une diminution de la densité de courant et par conséquent une diminution de la vitesse de corrosion ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum (71%) en présence de 10% de EFO.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de EFO, à différentes concentrations, en milieu NaCl 3% sont présentées sur la figure. IV.13. On observe que l'addition de EFO se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

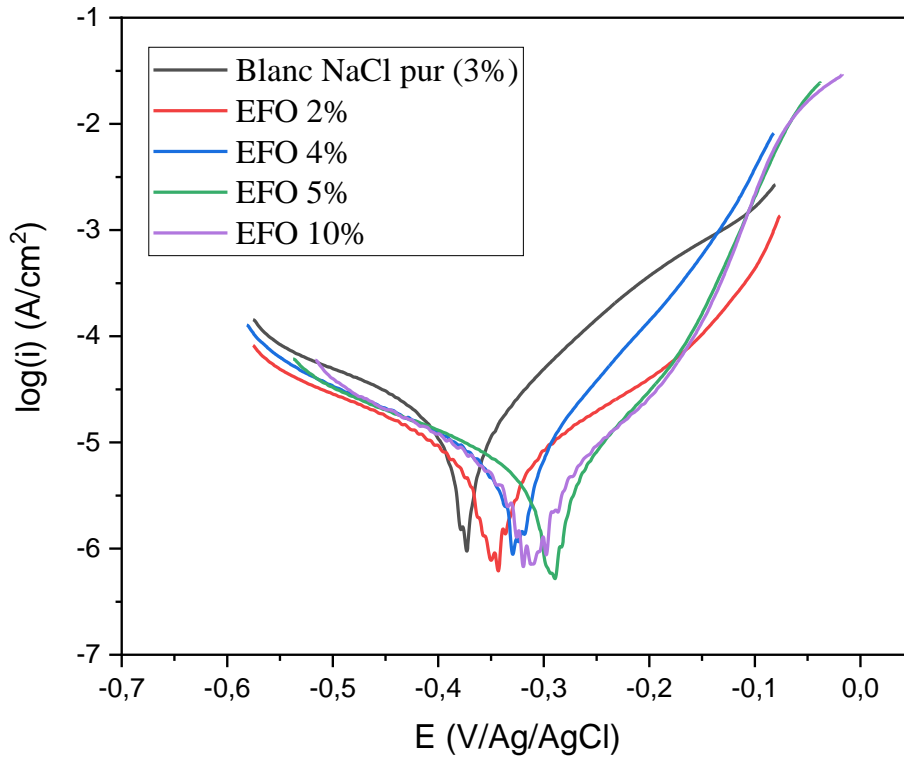


Figure IV. 13 : Courbes de polarisation de différentes concentrations de EFO dans 3% NaCl

Les valeurs des pentes anodiques β_a diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur sauf pour 2 % ceci montre que la dissolution de l'acier est réduite par l'ajout l'inhibiteur.

L'inspection de la figure IV. 13 révèle qu'en présence de l'inhibiteur, on assiste à un déplacement des potentiels de corrosion par rapport à celui du blanc (NaCl à 3%) et l'acier devient plus noble.

Un inhibiteur peut être appelé cathodique ou anodique si le déplacement du potentiel de corrosion est supérieur à 85 mV par rapport à E_{corr} du blanc [1,2]. Dans notre étude, le déplacement dans la valeur E_{corr} était inférieure à 85 mV et cela indique que l'extrait EFO peut être classé comme inhibiteur de type mixte qui est majoritairement anodique.

L'addition de l'extrait de feuille d'olive modifie les pentes de Tafel cathodique et anodique ce qui confirme encore le classement de EFO comme inhibiteur mixte dans le milieu NaCl 3%.

IV. 6. 4 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, et Freundlich de la figure IV.14 ont été calculés à partir des courbes de polarisation pour vérifier le mécanisme d'adsorption dans le cas de variation de potentiel. Le coefficient de corrélation est utilisé comme un critère de choix de l'isotherme appropriée.

Les résultats trouvés sont donnés par le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Coefficients de corrélation obtenus pour NaCl pur 3% testé à 289K.

Type d'isotherme			
Langmuir	Temkin	Frumkin	Frendlich
Coefficient de corrélation R			
0.999	0.962	0.957	0.982

Les résultats du tableau IV. 9 indiquent et confirment une autre fois que l'adsorption de EFO se fait selon le modèle de Langmuir avec le coefficient de corrélation le plus élevé ($R = 0.999$) et l'adsorption se manifeste par formation d'une monocouche. Il faut signaler aussi qu'à cette température, la pente de la droite de Langmuir est légèrement supérieure à l'unité.

Les résultats obtenus à partir des courbes polarisation sont en bon accord avec ceux de la gravimétrie.

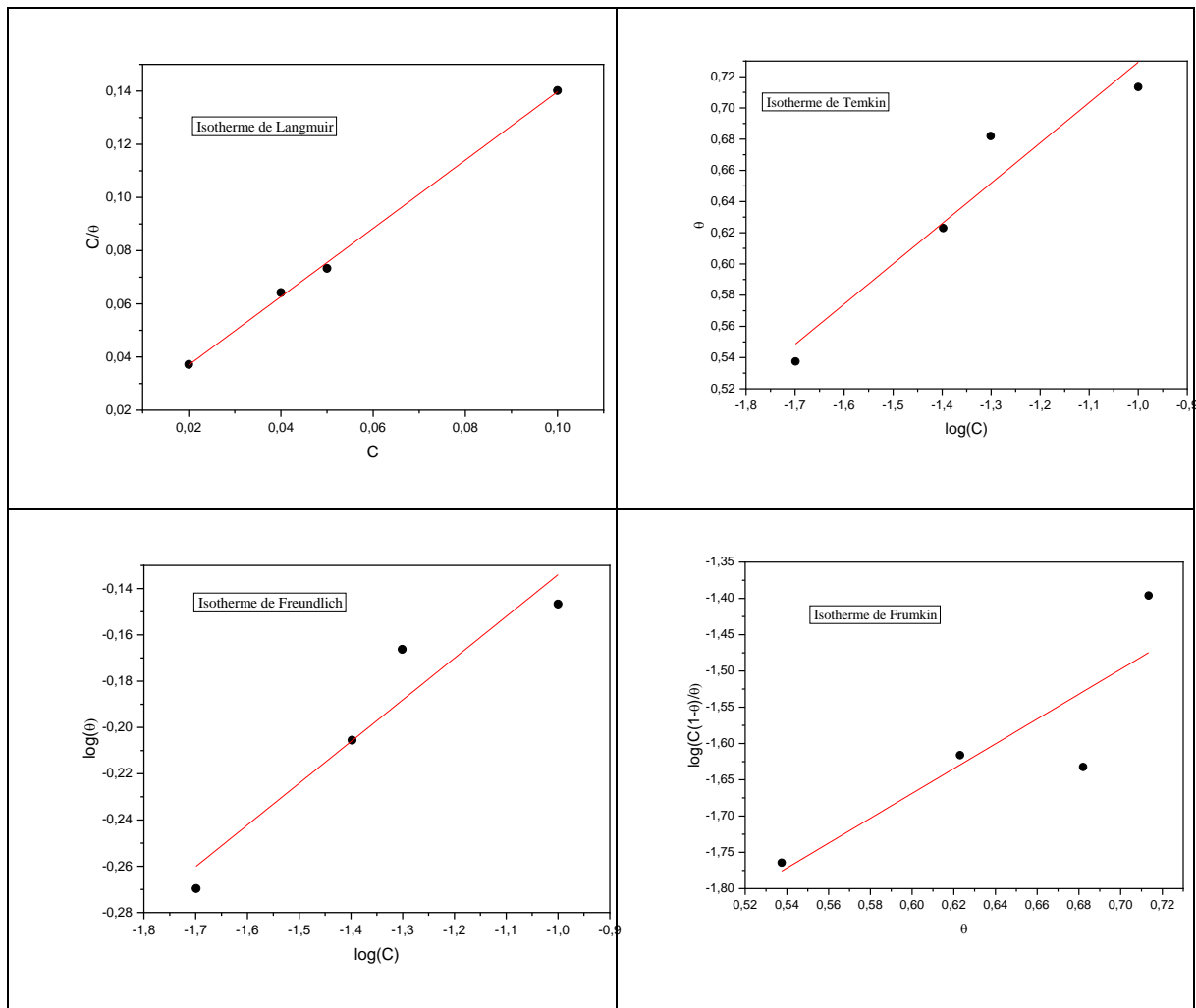


Figure IV. 14 : Isothermes d'adsorption calculé à partir des courbes de polarisation

IV. 7 Etude thermodynamique

Dans le but vérifier la spontanéité du phénomène d'adsorption, nous avons calculé l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} en exploitant l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(C_s K_{ads}) \quad (IV.3)$$

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

R : la constante des gaz parfaits = $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T : la température en Kelvin.

C_s : la concentration de l'eau en $V/V = 0.999$.

Tableau IV.10 : Energies d'adsorption

Composition du milieu	K_{ads}	$\Delta G^{\circ}_{ads}(kJ/mol)$
NaCl pur + EFO (mesures de perte de masse)	16.7	-6.97
NaCl commercialisé +EFO (mesures de perte de masse)	50.23	-9.7
NaCl pur + EFO (Courbes de polarisation)	88.5	-11.1

Les résultats du tableau IV.10 indiquent que le coefficient d'adsorption augmente en présence de EFO. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} pour les systèmes étudiés confirment d'une part la spontanéité de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier et la stabilité du film formé d'une autre part.

IV. 8 Mécanisme d'inhibition

Pour comprendre le mécanisme d'action de EFO, il est bon de mettre en évidence le mécanisme de corrosion de l'acier en milieu aqueux aéré presque neutre comme NaCl 3%. Le mécanisme avait été bien construit par Saker et al [3], qui est illustré à la figure IV.15.

Ce mécanisme peut être exprimé sous forme des réactions typiques suivantes :



La réaction (IV. 4) en tant que réaction anodique reflète la dissolution d'acier, le Fe^{2+} généré devient partiellement Fe^{3+} par l'oxydation sous l'effet de l'oxygène dissous. Dans les sites cathodiques, la réaction de réduction de l'oxygène présentée par la réaction (VI. 5) produit OH^{-} .

Ensuite, les produits de corrosion dont $FeOOH$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sont générés à l'interface entre l'acier et la solution de NaCl [3, 4].

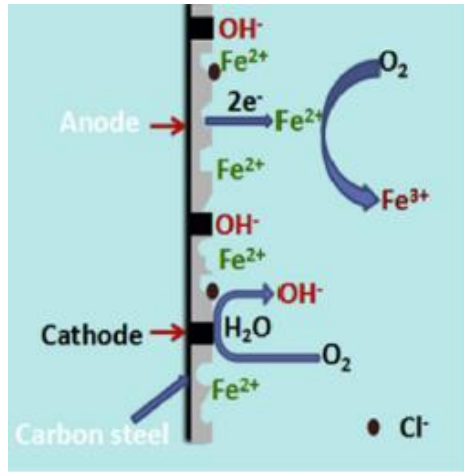


Figure IV. 15 : Mécanisme de la corrosion de l'acier dans NaCl

Le mécanisme d'inhibition proposé est celui schématisé dans la figure IV.16.

L'action inhibitrice de l'EFO pourrait être attribuée à la l'adsorption ses composés phénoliques, principalement l'oleuropéine et hydroxytyrosol, sur la surface de l'acier.

Il s'agit donc des interactions électrostatiques ou interaction de paires d'électrons non partagés dans la molécule avec le métal ou des interactions des électrons π des molécules inhibitrices avec le métal ou une combinaison des deux types d'interactions [5]. La couche ainsi formée agit comme une barrière autoprotectrice.

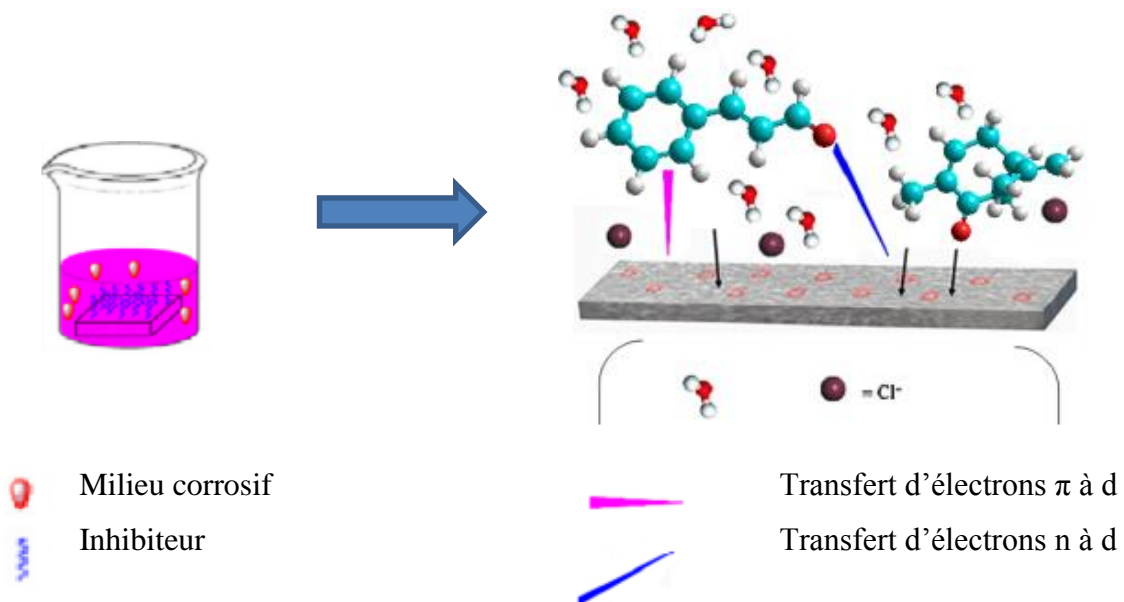


Figure IV. 16 Illustration du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par EFO dans NaCl 3%

IV.9 Références bibliographiques

- [1] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M. R. Jalali, A. Mosavizade, *Corros. Sci.*, 62, 122, 2012.
- [2] S. Kadapparambil, K. Yadav, M. Ramachandran, N.V. Selvam, *Corros. Rev.*, 35, 111, 2017.
- [3] S. Saker, N. Aliouane, H. Hammache, S. Chafaa, G. Bouet, *Ionics* 21, 2079, 2015.
- [4] M. Duenas, H. Fulcrand, V. Cheynier, *Anal. Chim. Acta* 563, 15, 2005.
- [5] V. Vorobyova, M. Skiba, J. *Bio- Tribo- Corros.* 2021, 7, 11.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'extrait de feuille d'olivier (EFO) agit comme un bon inhibiteur vert de corrosion de l'acier dans une solution de NaCl à 3 %.

Les résultats de la méthode de perte de masse et la technique des courbes de Tafel obtenus sont en bon accord. Ils montrent que :

- ✓ L'EFO inhibe efficacement la corrosion de l'acier et elle peut atteindre 71% pour une concentration de 10%. %.
- ✓ Le KI a un effet synergétique et sa présence réduit la corrosion de l'acier.
- ✓ L'EFO agit comme un inhibiteur mixte avec une prédominance anodique.
- ✓ L'action inhibitrice de l'extrait a été attribuée à l'adsorption de ses composés phénoliques, principalement l'oleuropéine et hydroxytyrosol, sur la surface de l'acier.
- ✓ L'EFO forme une monocouche sur la surface métallique et son adsorption suit l'isotherme de Langmuir.
- ✓ Les valeurs négatives de l'enthalpies libres confirment la spontanéité de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier et la stabilité du film formé.