

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière

Mémoire de fin d'études
Master II



Spécialité : Chimie Physique et Analytique

Présenté par :

Selaimia Fatima Zahra

Nigri Asma

**Inhibition de la corrosion de l'acier A9M et du cuivre en
milieu acide par des produits d'origine naturel**

Sous la Direction de : Dr NIGRI Soraya

Juin 2015

REMERCIEMENTS

C'est grâce à dieu tout puissant que nous cueillons aujourd'hui le fruit de plusieurs années d'études.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à Melle Nigri Soraya qui nous a encadrées et pour les conseils éclairés qu'elle nous a prodigués durant toute la période de réalisation de ce travail. C'est grâce à son aide permanente, ses encouragements et sa disponibilité que ce travail a été mené à bien.

Veuillez trouver dans ce modeste manuscrit le témoignage de notre grande reconnaissance, l'expression de notre haute considération et notre profond respect.

Nous tenons à remercier tous les membres du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma : Pr Oumeddour, Pr Affoune, Dr nacef, Dr Bençourna et Pr Benhamza.

Nos plus sincères remerciements vont également à tous nos enseignements du long de notre vie scolaire et universitaire, pour nous avoir profité de leurs connaissances au divers domaine scientifiques.

Nous remercions également les ingénieurs et les techniciens des laboratoires pédagogiques du département des sciences de la matière : Mr Drabla Tahar Melle Guénifi Sihem, Melle Chiheb Nadia, Mme Nemouchi Zohra et Madame Isalhi Leila.

Notre gratitude va aussi à tous les enseignants du département des sciences de la matière, Université de Guelma.

Enfin, nos remerciements s'adressent aussi à nos chères familles pour leurs dévouements et leurs encouragements et à tous nos collègues qui nous ont porté main forte dans l'accomplissement de notre tâche.

Selaimia Fatima Zahra

Nigri Asma

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(قل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون)

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشركك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك .. ولا تطيب

الآخرة إلا بعفوك .. ولا تطيب الجنة إلا برويتك

الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونصح الأمة .. إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من كلفه الله بالهيبه والوفار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار

.. يا من أفتقدك يا من يرتعش قلبي لذكرك يا من أودعتني لله

أهديك ثماراً فد حان فطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهدى بها

اليوم وفي الغد وإلى الأبد

والذي العزيز رحمك الله وأدخلك فسيح جنانه

إلى ملاكى فى الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى العنان والتفاني .. إلى بسمة الحياة وبسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أعلى الحباب

أمي الحبيبة

إلى من به أكبر وعليه أتمد .. إلى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي

إلى من بوجوده أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها

ابني عبد الرحمن

إلى رفيق دربي وهذه الحياة بدونك لاشيء معك أكون أنا وبدونك أكون مثل أي شيء .. في نهاية

مشواري أريد أن أشكر على موافقك النبيلة إلى من تطلعت لنجاحي بنظرات الأمل

زوجي

إلى سندي وقوتي وملأذي بعد الله إلى من آثروني على أنفسهم إلى من علموني علم الحياة

إلى من أظهروا لي ما هو أجمل من الحياة

إخوتي

الإهداء

إلى من تحت قدميما تكمن الجنة، إلى أمي رحمة الله واسكنها الجنة.

إلى من جعل مشواري العلمي ممكنا، إلى أبي الرحيم.

إلى من اقتسمت معي حياتي منذ الصغر إلى اخوتي.

إلى من ساندني وأزرنني في دربي، إلى زوجي.

إلى من الفتهم واكتملت معي حياتي، إلى أسرة زوجي.

إليهم جميعا أهدي جهدي المتواضع .

Sommaire

Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
INTRODUCTION	1

CHAPITRE I : Généralité sur la corrosion

I. 1 . Définition	3
I. 2 . Importance économique de la corrosion des métaux	3
I. 3 . Types de corrosion	4
I. 3 . 1 . Corrosion électrochimique	4
I. 4 . Principales formes de corrosion	5
I. 4 . 1 . Corrosion uniforme	5
I. 4 . 2 . Corrosion galvanique.....	6
I. 4 . 3 . Corrosion caverneuse	6
I. 4 . 4 . Corrosion par piqûres	6
I. 4 . 5 . Corrosion inter granulaire.....	6
I. 4 . 6 . Corrosion sélective	7
I. 4 . 7 . Corrosion érosion	7
I. 4 . 8 . Corrosion sous contrainte	7

CHAPITRE II : Méthodes de protection contre la corrosion

II. 1 . Protection par revêtements	8
II. 1 . 1 . Revêtements non métalliques	8
II. 1 . 2 . Revêtements métalliques	9
II. 2 . Protection électrochimique.....	9
II. 2 . 1 . Protection anodique	10

II. 2 . 2 .	Protection cathodique	10
II. 3 .	Protection par inhibition.....	11
II. 3 . 1 .	Définition.....	11
II. 3 . 2 .	Classification des inhibiteurs de corrosion.....	11
i.	Classement par réaction partielle.....	11
✓	Les inhibiteurs cathodiques	12
✓	Les inhibiteurs anodiques	12
✓	Les inhibiteurs mixtes.....	12
ii.	Classement par domaine d'application.....	13
iii.	Classement par mécanisme réactionnel.....	13
✓	Inhibiteurs d'adsorption.....	13
✓	Inhibiteurs précipitation.....	13
II. 3 . 3 .	Structure d'inhibiteurs.....	14
II. 3 . 4 .	Mode d'action d'un inhibiteur	14
II. 3 . 5 .	Conditions et domaines d'utilisation	14
II. 4 .	Pouvoir protecteur	15
II. 5 .	Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion	15
II. 5 . 1 .	Mesure du potentiel de corrosion	16
II. 5 . 2 .	Tracé des courbes stationnaires intensités-potentiel.....	16
II. 5 . 3 .	Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion.....	16
II. 5 . 4 .	La spectroscopie d'impédance électrochimique	17
II. 5 . 5 .	Méthode par perte de masse	18
II. 5 . 6 .	Méthode de dosage volumétrique.....	18

CHAPITRE III : Les inhibiteurs verts

III. 1 .	Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	19
III. 2 .	Isothermes d'adsorption	20
III. 3 .	L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles.....	20
III. 1 .	Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine.....	21

Chapitre IV :

Techniques d'étude et conditions Expérimentales

IV. 1 .	Inhibiteurs de corrosion	26
IV. 1 . 1 .	Acide ascorbique	26
IV. 1 . 2 .	Acide oléique.....	27
IV. 1 . 3 .	Acide palmitique	28
IV. 1 . 4 .	Acide stéarique	28
IV. 1 . 5 .	Huiles.....	29
IV. 2 .	Matériaux	29
IV. 3 .	Milieu électrolytique	30
IV. 4 .	Dispositifs et protocoles expérimentaux	30
IV. 4 . 1 .	Méthode par perte de masse	30
A.	Matériels	30
B.	Protocoles de la mesure gravimétrique.....	31
i.	Préparation de l'échantillon.....	31
ii.	Préparation des solutions.....	31
iii.	Protocole.....	32
IV. 4 . 2 .	Méthodes électrochimiques	32
A.	Dispositif	32
B.	Elaboration de l'électrode de travail.....	33
IV. 5 .	Méthodes de caractérisation	33
IV. 5 . 1 .	Analyse par infrarouge	34
IV. 5 . 2 .	Analyse spectroscopique dans l'UV-visible.....	34
IV. 5 . 3 .	Microscopie électronique à balayage (MEB)	34

Chapitre V: Résultats et Discussion

V. 1 .	Méthode de perte de masse	35
V. 1 . 1 .	La corrosion de l'acier	35
A.	Effet du milieu corrosif.....	35
B.	Etude de l'effet de la concentration	36
C.	Etude de l'effet de la température.....	41
V. 1 . 2 .	La corrosion du cuivre.....	44

A. Etude de l'effet de la concentration	44
B. Etude de l'effet de la température	46
V. 2 . Etude électrochimique.....	48
V. 2 . 1 . Acier	48
V. 2 . 2 . Cuivre	53
Conclusion générale	59
Les références.....	61

Liste des figures

Figure. 1: Les étapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	5
Figure. 2: Forme de la corrosion uniforme	5
Figure. 3: Forme de la corrosion galvanique	6
Figure. 4: Forme de la corrosion cavernueuse	6
Figure. 5: Forme de la corrosion par piqures	6
Figure. 6: Forme de la corrosion intergranulaire	7
Figure. 7: Forme de la corrosion sélective	7
Figure. 8: Forme de la corrosion érosion	7
Figure. 9: Forme de la corrosion sous contrainte	7
Figure. 10: Piliers avant et après l'hydro décapage.....	9
Figure. 11: Essais des peintures sur Piliers.....	9
Figure. 12: Revêtements non métalliques par matières plastiques	9
Figure. 13: Anodes fixées sur pilier	10
Figure. 14: Dispositif de fixation.....	10
Figure. 15: Câble gainé	11
Figure. 16: Générateur de tension.....	11
Figure. 17: a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique	12
Figure. 18: Courbes courant-potentiel des inhibiteurs mixtes	13
Figure. 19: Adsorption d'inhibiteur sur une surface en milieu aqueuse	14
Figure. 20: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	17
Figure. 21: Montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation	17
Figure. 22: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide ascorbique.....	32
Figure. 23: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide oléique	32

Figure. 24: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide palmitique	33
Figure. 25: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide stéarique.....	34
Figure. 26: L'huile d'olive	34
Figure. 27: Etape de l'opération de polissage	36
Figure. 28: Echantillons dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.....	37
Figure. 29: Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure	38
Figure. 30: Evolution de la vitesse de corrosion en présence l'acide citrique au cours de temps	41
Figure. 31: Isothermes d'adsorptions de Langmuir, Frumkin et Temkin de l'acier A9M dans HCl 1M en présence des inhibiteurs	46
Figure. 32: Droite d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de l'acier pour HCl 1M des différents inhibiteurs pour savoir l'énergie d'activation	48
Figure. 33: Droite d'Arrhenius calculé a partir de la vitesse de corrosion de l'acier A9M dans HCl 1M pour différentes inhibiteurs, pour savoir l'enthalpie et l'entropie d'adsorption	48
Figure. 34: Isothermes d'adsorptions de Langmuir, de cuivre dans HNO ₃ 1M en présence des inhibiteurs.....	51
Figure. 35: Droite d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de cuivre dans HNO ₃ 1M et pour différents inhibiteurs, pour savoir l'énergie d'activation	52
Figure. 36: Droites d'Arrhenius servant à calculer l'enthalpie et l'entropie d'adsorption pour différentes inhibiteurs.....	52
Figure. 37: Variation de potentiel de corrosion en fonction temps d'immersion	54
Figure. 38: Courbes de Tafel de l'acier A9M dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs	54
Figure. 39: Courbes de polarisation de l'acier A9M dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec l'addition de l'inhibiteurs.....	55
Figure. 40: Courbes de polarisation de cuivre dans HNO ₃ 1M obtenues à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs	58
Figure. 41: Spectre UV-visible d'une solution de HCl (1M) après immersion de l'acier	60
Figure. 42: Spectre UV-visible d'une solution de HCL (1M) en présence de l'acide oléique avant et après immersion de l'acier.....	61
Figure. 43: Spectre UV-visible d'une solution de HCL (1M) en présence de l'acide ascorbique avant et après immersion de l'acier.....	61
Figure. 44: Images MEB de la surface de l'acier avant et après immersion dans une solution d'HCl, avec ajout le d'acide ascorbique et avec ajout de l'acide oléique respectivement.....	62

Figure. 45: Images MEB de la surface du cuivre avant et après immersion dans une solution d' HNO_3 , avec ajout de l'acide ascorbique et avec ajout de l'acide oléique respectivement63

liste des tableaux

Tableau. 1: Des synthèses publiées sur l'utilisation des inhibiteurs verts21

Tableau. 2: Principes actifs des extraits utilisés pour l'inhibition de la corrosion dans un milieu acide HCl24

Tableau. 3: Etudes sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les huiles essentielles dans un milieu HCl.....25

Tableau. 4: Teneurs en pourcentage des constituants de l'acier A9M.....35

Tableau. 5: Evolution de la vitesse de corrosion au cours des trois premières heures d'immersion40

Tableau. 6: Evolution de la vitesse de corrosion au cours des différentes concentrations de l'acide citrique pendant 3h de contact.....40

Tableau. 7: Evolution de la vitesse de corrosion en présence l'acide citrique au cours de temps41

Tableau. 8: Vitesses de corrosion efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations des inhibiteurs testés pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M42

Tableau. 9: Coefficients de corrélation obtenus pour chaque inhibiteur testé44

Tableau. 10: Energies d'activation, ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier en HCl 1M en absence et présence les inhibiteurs étudiés.....48

Tableau. 11: Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs testés pour la corrosion de cuivre dans HNO ₃ 1M	50
Tableau. 12: Coefficients de corrélation pour les inhibiteurs testés	51
Tableau. 13: Energies d'activation, enthalpie et entropie en absence et en présence des inhibiteurs étudiés	53
Tableau. 14: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A9M dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs testés	57
Tableau. 15: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de cuivre dans HNO ₃ 1M sans et avec addition des inhibiteurs testés	59

Introduction

Introduction :

La corrosion représente 2% du produit brut mondial par an ; de ce fait, on comprend que la recherche de solutions « anticorrosion » reste tout à fait d'actualité. Par ailleurs, dans le domaine du patrimoine, la corrosion a d'autres conséquences. Elle conduit peu à peu à la disparition des témoignages du passé : dégradation irrémédiable des objets, ou, dans le meilleur des cas, disparition de ce qui constituait la surface ^{alle} originelle de l'objet, et donc perte des indices historiques et techniques de fabrication, si utiles aux chercheurs en archéométrie.

L'importance ^{de} cette étude est double, la première est économique, elle concerne la réduction des pertes de matériel qui résultent de détériorations, des ruptures soudaines des canalisations, réservoirs, pièces métalliques et de structures marine, 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. → destruction

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison qu'on a envisagé de faire une étude sur ce qu'on appelle les inhibiteurs verts de corrosion. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs verts.

Les produits naturels tels que les extraits de plantes semblent être une alternative écologique idéale pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion. Pour cette raison, le but du présent travail est tout d'abord de mieux connaître le mécanisme de corrosion de l'acier en milieu acide, pour ensuite évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion de nouvelles formulations : acide ascorbique, l'acide oléique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'huile d'olive, huile de pomace et une huile. ?

Ces inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Leurs

adsorptions à l'interface métal-solution se produit selon différentes isothermes d'adsorption telles que Langmuir, Frumkin et Temkin.

Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface d'un métal.

Les deux principaux types d'adsorption des inhibiteurs testés sur la surface du métal sont l'adsorption physique ou électrostatique et l'adsorption chimique.

Les méthodes électrochimiques permettent d'étudier le mécanisme, le mode d'action de chaque inhibiteur et l'efficacité de l'inhibition qui ont montré que leurs caractères cathodiques et mixtes.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en cinq chapitres qui se terminent par une conclusion.

Le chapitre un est consacré à la synthèse bibliographique sur des généralités sur processus de corrosion.

Le chapitre deux expose succinctement l'ensemble des méthodes de protection contre la corrosion.

Le troisième chapitre est relatif à l'application des inhibiteurs verts de corrosion.

Le quatrième chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales et les méthodes de traitement des résultats obtenus.

Le chapitre cinq expose et commente les résultats de mesures de perte de masse et les mesures électrochimiques.

La dernière partie conclut sur l'ensemble de ce travail.

CHAPITRE I : Généralité sur la corrosion

I. 1. Définition :

La corrosion est définie comme étant l'interaction chimique (action de l'oxygène de l'air en présence d'eau) ou électrochimique (formation de micro-piles entre des zones hétérogènes) entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même [1].

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [2].

I. 2 . Importance économique de la corrosion des métaux :

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans le domaine du patrimoine, la corrosion a d'autres conséquences. Elle conduit peu à peu à la disparition des témoignages du passé : dégradation irrémédiable des objets, ou, dans le meilleur des cas, disparition de ce qui constituait la surface originelle de l'objet, et donc perte des indices historiques et techniques de fabrication, si utiles aux chercheurs en archéométrie.

La corrosion représente entre 2 et 4% du produit brut mondial par an ; de ce fait, on comprend que la recherche de solutions « anti-corrosion » reste tout à fait d'actualité.

Prenant l'exemple de l'Algérie et particulièrement la société algérienne de gestion du réseau de transport du gaz, la construction des canalisations de transport gaz du GRTG, s'effectue conformément aux normes et spécifications réglementaires exigées. Néanmoins, après plusieurs années d'exploitation, ces canalisations malgré les différentes modes de protection, subissent des dommages causés par la corrosion. Afin de sauvegarder leur intégrité et garantir une exploitation sûre, permettant ainsi d'assurer la sécurité des personnes, et de l'environnement, des réparations sont nécessaires. Le programme de réhabilitation consiste à réparer 2642 points de corrosion critiques et renouveler trois gazoducs stratégiques d'une longueur de 593 km. Le coût de ce programme de réhabilitation est de 22 Milliards de DA [3].

Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes ; remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion.
- Les pertes indirectes ; pertes de production.

- Les mesures de protection ; utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention ; sur dimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si l'on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du tuyau.

La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et indirectement de l'énergie [4].

I. 3 . Types de corrosion :

Il existe trois types de corrosion :

- 1) Corrosion chimique
- 2) Corrosion électrochimique
- 3) Corrosion bactérienne.

Nous décrirons dans ce qui suit uniquement la corrosion électrochimique qui intervient de façon très majoritaire dans tous les domaines.

I. 3 . 1 . Corrosion électrochimique :

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique: Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interfaciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides...). Cette réaction s'écrit : $z M + n Ox^{z+} \leftrightarrow z M^{n+} + n Red$; où M désigne le métal et M^{n+} l'ion correspondant ; Red désigne l'espèce réduite et Ox^{z+} l'oxydant associé. Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique.

La réaction anodique : correspond à la dissolution du métal : $M \leftrightarrow M^{n+} + n e^-$.

La réaction cathodique : quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^+ en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou

basiques).

Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique : le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre) et le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration [5].

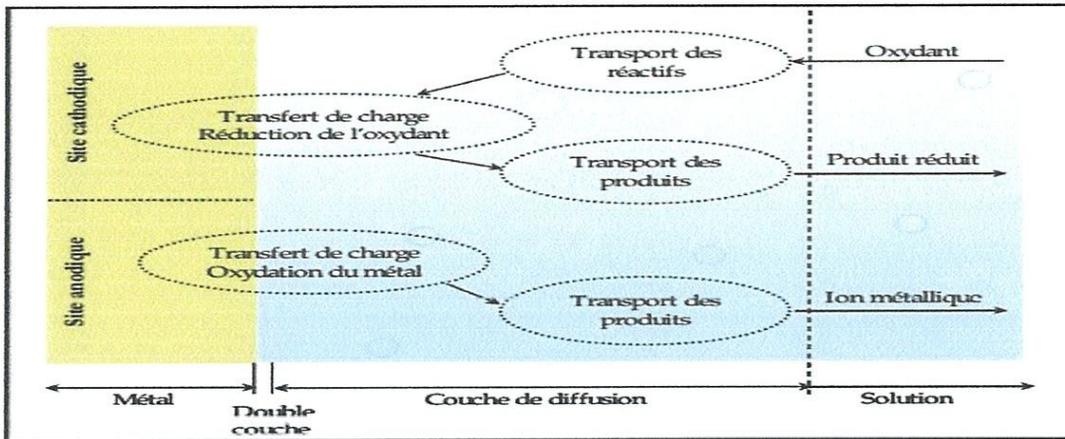


Figure. 1: Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

I. 4 . Principales formes de corrosion :

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes de corrosion.

I. 4 . 1 . Corrosion uniforme :

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides [6].

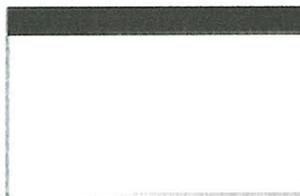


Figure. 2: Forme de la corrosion.

I. 4 . 2 . Corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensif [6].

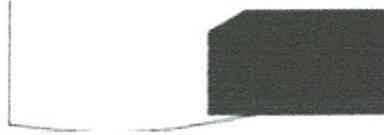


Figure. 3: Forme de la corrosion galvanique.

I. 4 . 3 . Corrosion caverneuse :

Est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [6].

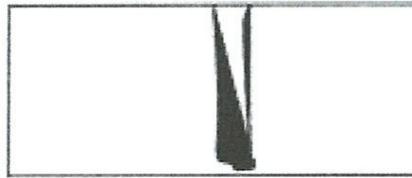


Figure. 4: Forme de la corrosion caverneuse.

I. 4 . 4 . Corrosion par piqures :

Est produite par certains anions. Notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle enduit typiquement les cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre [6].

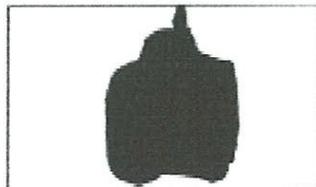


Figure. 5: Forme de la corrosion par piqures.

I. 4 . 5 . Corrosion intergranulaire :

Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [6].

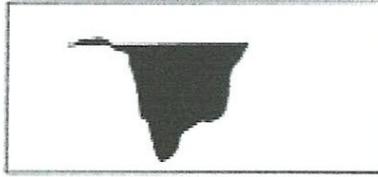


Figure. 6: Forme de la corrosion intergranulaire.

I. 4 . 6 . Corrosion sélective :

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [6].



Figure. 7: Forme de la corrosion sélective.

I. 4 . 7 . Corrosion érosion :

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [6].



Figure. 8: Forme de la corrosion érosion.

I. 4 . 8 . Corrosion sous contrainte :

Est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [6].

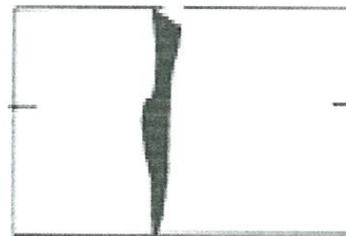


Figure. 9: Forme de la corrosion sous contrainte.

CHAPITRE II : Méthodes de protection contre la corrosion

II. Moyens de protection contre la corrosion :

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution (réactif), d'autre part. Il sera possible de lutter contre ce phénomène, en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est, la plus part du temps, impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite.

Généralement, il est plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple, en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré [6].

Donc la protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les méthodes essentielles de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes:

II.1. Protection par revêtements

II.1.1. Revêtements non métalliques :

Les revêtements non métalliques sont les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en deux familles :

✓ Les peintures et vernis :

Avant d'appliquer les différentes peintures, il faut que les zones métalliques soient nettoyées. Ce nettoyage se fait en plusieurs étapes. Prenant l'exemple la corrosion d'un pilier ; Tout d'abord, il faut faire un hydro décapage avec un nettoyeur haute pression (500 à 1000 bars max), qui permet d'enlever toutes les concrétions et une partie de la corrosion. Ensuite, il faut sabler la surface, qui permet de mettre le fer à "blanc" et de donner de la rugosité au pilier. Lorsque cette étape est réalisée, il faut aussitôt effectuer la peinture pour éviter que le pilier s'oxyde (apparition d'une couleur orange) et donc que la peinture n'ait plus aucune utilité [7].

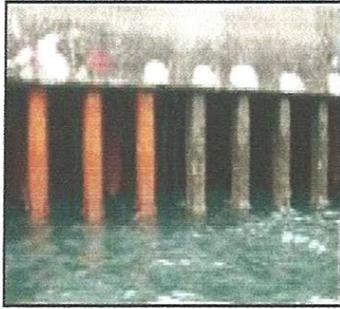


Figure. 10: Piliers avant et après l'hydro décapage. Figure. 11: Essais des peintures sur Piliers.

✓ Matières plastiques :

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...).



Figure. 12: Revêtements non métalliques par matières plastiques.

II. 1 . 2 . Revêtements métalliques :

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Les méthodes les plus couramment employées sont les suivantes :

- ✓ Immersion dans un bain fondu.
- ✓ Electrolyse.
- ✓ Métallisation au pistolet.
- ✓ Métallisation sous vide.
- ✓ Dépôt en phase vapeur (PVD).
- ✓ Dépôt en phase chimique (CVD).

II.2 . Protection électrochimique :

Doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la

vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal.

La protection anodique, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré.

II. 2 . 1 . Protection anodique :

La protection anodique réclame une couche « passive » pour protéger le métal de la corrosion. On applique un courant externe dans le sens opposé à celui d'un système cathodique. Les électrons quittent la surface, faisant monter le potentiel de l'anode jusqu'à une valeur à laquelle le métal devient passif. La densité de courant requise est élevée, mais une fois la passivité acquise un très faible courant suffit à faire marcher le système. Un intérêt supplémentaire réside dans la puissance de « propagation » élevée du courant qui atteint des zones éloignées de la cathode. Le système est donc particulièrement utile dans les réservoirs aux formes complexes et dans les longs pipelines.

Le liquide manipulé doit être passivable, par exemple, l'acide sulfurique. Le courant et le milieu demandent une surveillance attentive assurant que les conditions correctes sont maintenues. Sinon, la corrosion est rapide [8].

II. 2 . 2 . Protection cathodique :

Il existe deux méthodes pour fournir les électrons servant à polariser la surface :

- a) Les systèmes par anodes sacrificielles : dans lesquels le courant de protection provient d'un métal dont le potentiel de corrosion est plus électronégatif que celui de la pièce à protéger (alliage d'aluminium, de zinc ou de magnésium pour l'acier) [9].

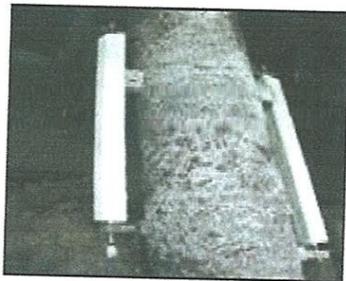


Figure. 13: Anodes fixées sur pilier.

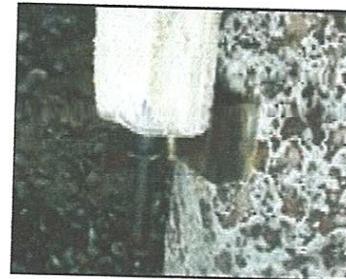


Figure. 14: Dispositif de fixation.

- b) Les systèmes par courant imposé où le courant continu: utilisé en association avec des anodes relativement inertes comme le graphite. Une installation électrique doit être prévue.

Plusieurs dizaines de kilomètres de câbles électriques sont ainsi tirés des appontements au générateur.



Figure. 15: Câble gainé.



Figure. 16: Générateur de tension.

II. 3 . Protection par inhibition :

II. 3. 1 . Définition :

Le mot (inhiber) est dérivé du latin (inhibere) qui signifie arrêter, retenir. Le mot inhibition est employé en chimie et en corrosion depuis 1907.

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

Selon la norme ISO 8044, 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 [10].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par l'association américaine "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante: "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [11].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et en fonction de la température et de concentrations utilisées.

II. 3. 2 . Classification des inhibiteurs de corrosion :

Souvent les inhibiteurs de corrosion sont classés selon leurs : Réaction partielle, Domaine d'application et Mécanisme réactionnel.

i. Classement par réaction partielle :

D'après les réactions partielles cathodique et anodique, on distingue :

✓ Les inhibiteurs cathodiques

Un inhibiteur cathodique, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif [12].

Ces produits ayant, par leur tendance ionique, une affinité pour les électrons vont filmer les zones cathodiques. Ils sont constitués d'un site actif électrophile qui s'adsorbe et d'un radical généralement hydrocarboné lypophile. La présence de ce radical constitue le film protecteur qui peut être souvent renforcé par de l'huile du fait du caractère lypophile du radical.

Ces produits ne sont jamais dangereux d'où leur utilisation en milieu pétrolier. L'adsorption à la cathode présente l'avantage de réduire l'intensité d'attaque quel que soit le pouvoir couvrant de l'inhibiteur [13].

✓ Les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif [12].

Ces produits vont filmer les anodes, par exemple en réagissant essentiellement avec le fer émis à l'anode, le produit de la réaction inhibiteur/ Fe^{++} sous forme d'un dépôt colmate l'anode. Ces produits ne sont pas utilisés dans le pétrole, puisque il faut que l'ensemble de l'anode soit totalement colmatée. [13].

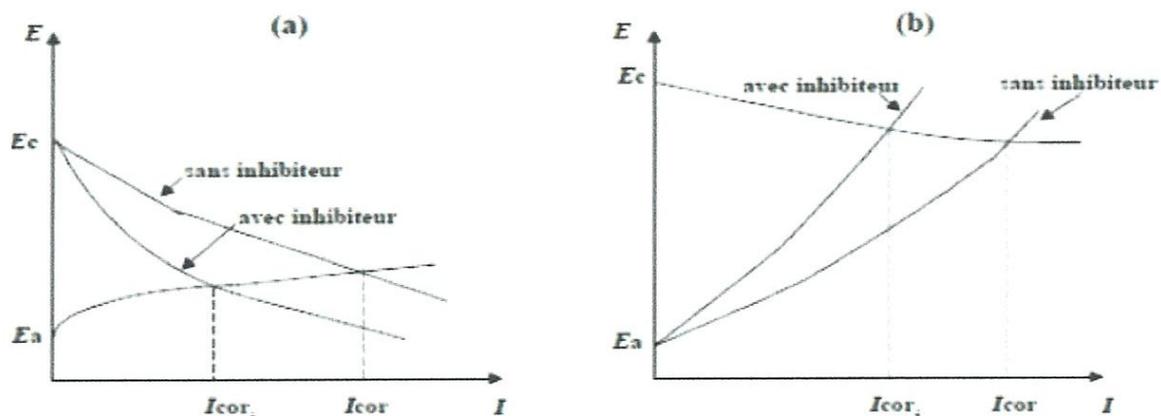


Figure. 17: a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

✓ Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes ont une action multiple, ils diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils ne modifient pas la valeur de potentiel.

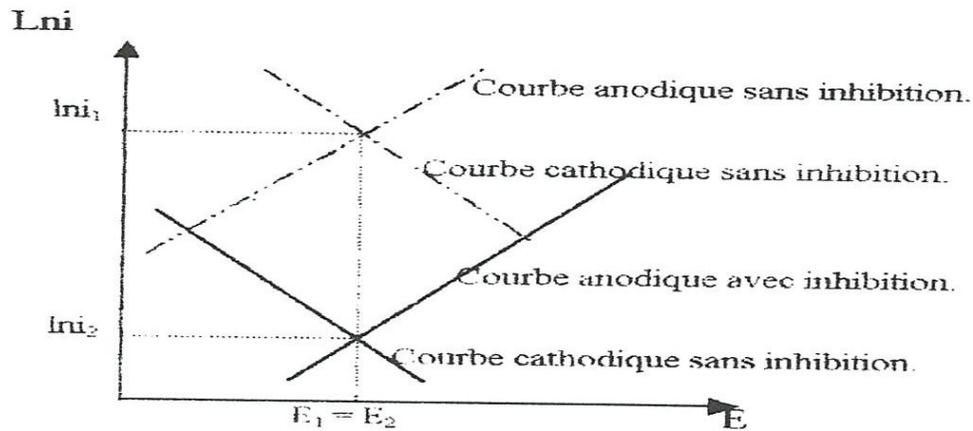


Figure. 18: Courbes courant-potentiel des inhibiteurs mixtes.

ii. Classement par domaine d'application :

Suivant le milieu corrosif utilisé, les inhibiteurs peuvent être classés comme suit :

- Inhibiteurs agissant en milieux aqueux (circuits de refroidissement)
- Inhibiteurs agissant en milieux organiques (inhibiteur pour peintures)
- Inhibiteurs agissant en milieux gazeux (composés hygroscopique)

iii. Classement par mécanisme réactionnel

Les inhibiteurs de corrosion peuvent aussi être classés d'après leur mécanisme réactionnel d'inhibition comme suit :

✓ Inhibiteurs d'adsorption

Ces inhibiteurs s'adsorbent sur la surface de métal exposée au milieu corrosif, la vitesse de corrosion dans ce cas peut ralentir suite à cette adsorption.

✓ Inhibiteurs précipitation

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

II. 3 . 3 . Structure d'inhibiteurs :

Pour que une espèce chimique quelconque puisse être susceptible d'avoir des caractéristiques inhibiteurs en un milieu corrosif donné, elle doit contenir dans sa structure moléculaire une partie polaire (hydrophile) et une partie non polaire (hydrophobe). La partie polaire d'une structure d'un inhibiteur constituée d'un ou plusieurs hétéroatomes a une paire d'électrons libre tel que oxygène, azote, soufre, phosphore, ...etc. La partie non polaire doit être volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

II. 3 . 4 . Mode d'action d'un inhibiteur :

D'une façon générale un inhibiteur protège la surface d'un métal contre la corrosion par la formation d'une couche protectrice. La nature et la composition de cette couche dépendent du milieu corrosif et du métal à protéger. Généralement l'inhibiteur se lie à la surface de métal par son groupement qui porte l'hétéroatome, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active de métal. Ce phénomène s'applique surtout dans une solution acide [14].

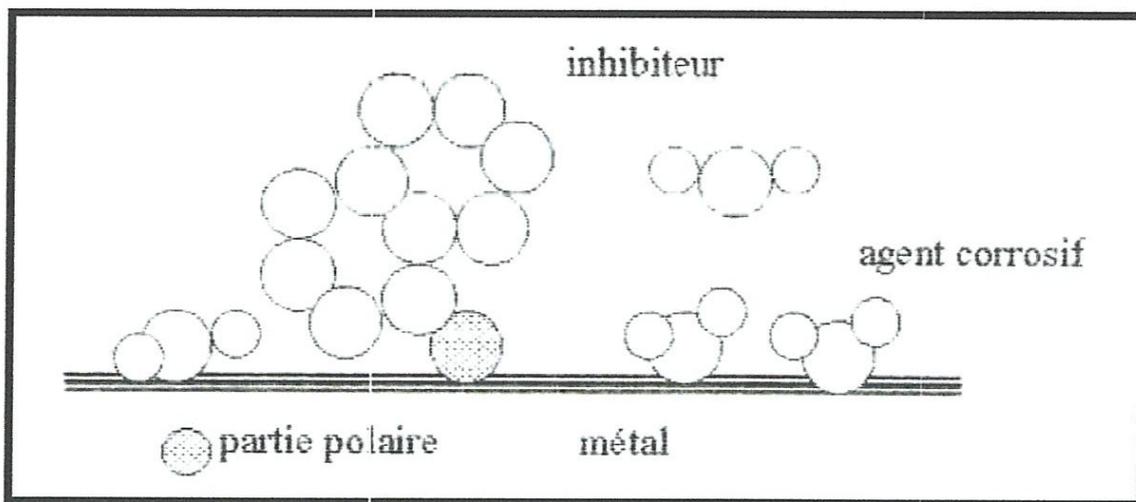


Figure. 19: Adsorption d'inhibiteur sur une surface en milieu aqueuse.

II. 3 . 5 . Conditions et domaines d'utilisation :

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation ;

être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité. Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour un usage industriel [15].

Leurs domaines traditionnels d'application sont :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels).
- l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- l'industrie des peintures sur métaux.
- la protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

II. 4 . Pouvoir protecteur :

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par

$$\text{l'équation (1) : } EI \% = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} * 100$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [16].

II. 5 . Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [17, 18]. Les essais électrochimiques apportent des indications intéressantes quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer :

II. 5 . 1. Mesure du potentiel de corrosion :

Cette technique indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

II. 5 . 2. Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel :

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques $E = f(\log i)$, permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois se rappeler que :

Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc.

- L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ses possibilités.
- le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion [19].

II. 5 . 3 . Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique d'électrochimie. Mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [20].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique ; on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (figure. 21) [20]. Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

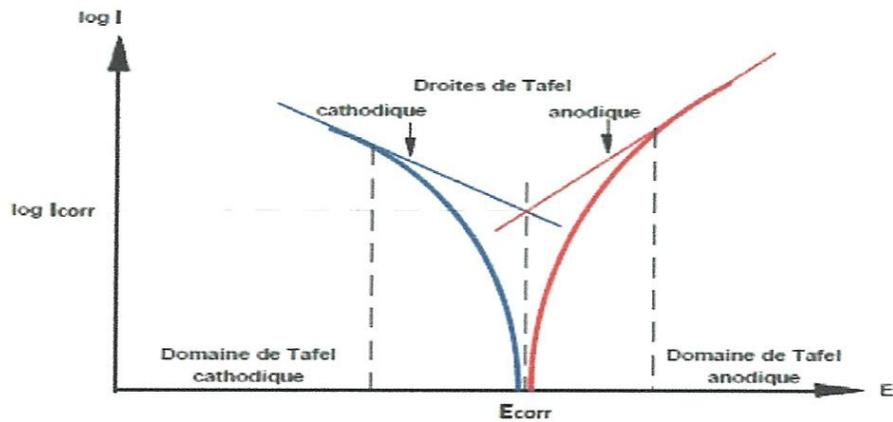


Figure. 20: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

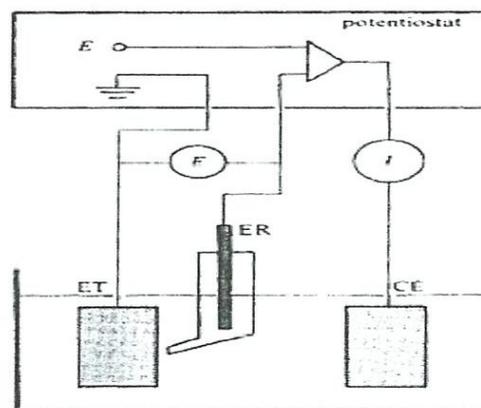


Figure. 21: Montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation.

II. 5 . 4 . La spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence.

Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I=f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charges, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice [21].

II. 5 . 5 . Méthode par perte de masse :

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [22], mais ne permet pas de déterminer l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de métal immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25° C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S * t \quad (\text{mg/h.cm}^2) \quad \text{Eq. (1)}$$

ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donné par la formule suivante :

$$\text{EI \%} = \frac{V - V_{inh}}{V} * 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Où, V et V_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur [23].

II. 5 . 6 . Méthode de dosage volumétrique :

✓ Principe de la méthode de dosage volumétrique :

La méthode de dosage volumétrique est basée sur la détermination de la masse de métal dissoute dans le milieu corrosif par dosage avec une solution donnée [24].

CHAPITRE III : Les inhibiteurs verts

Un inhibiteur vert de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente.

III. 1 . Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux, comme détaillées précédemment, sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- Le voltampérométrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode de dosage.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que :

- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).
- L'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que :

- La spectroscopie des photoélectrons X (XPS).
- La microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman.

III. 2 . Isothermes d'adsorption :

L'isotherme de Langmuir est généralement considérée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. L'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh}$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

➤ D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Frumkin ou de Temkin permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Frumkin})$$

$$\ln(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Temkin})$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées [5].

III. 3 . L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles :

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [25]. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [26, 27].

III. 4 . Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine :

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux, l'utilisation des inhibiteurs verts est l'une des techniques qui assure leur protection. Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs.

Aujourd'hui (10/02/2015), 5559 articles (en science direct à titre d'exemple) traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur vert de corrosion. Dans ce tableau quelques utilisations de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion.

Tableau. 1: Des synthèses publiées sur l'utilisation des inhibiteurs verts :

L'année	L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion.	Réf
1930	-Des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (<i>Chélidoine majus</i>) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage H ₂ SO ₄ .	[28]
1964	-Les tannins et leurs dérivés sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques.	[28]
1972	-Marangoni et Slephanelli rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides.	[29]
	-Baldwin impliquait l'utilisation de mélasses et d'huiles végétales pour le décapage de feuilles d'acier en milieu acide.	[30]
	- Les extraits de Lawsonia, de miel naturel, d'Opuntia, de Ficus et d'huile de Jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin.	[31, 32]
1981	-Srivastava et al. ont démontré le pouvoir inhibiteur du poivre noir, des graines de ricin, de la gomme d' <i>Acacia</i> et de la lignine sur la corrosion de l'acier en milieu acide.	[33]
	-Des recherches plus poussées concernant les graines de ricin, le poivre noir et la lignine sur la corrosion de l'acier en solution HCl à 5% ont mis en évidence une efficacité inhibitrice de 60-70 %.	

1982	<p>-Saleh et al. ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'<i>Opuntia ficus indica</i>, des feuilles (<i>Aloe eru</i>) et d'écorces d'orange, de mangues et de</p> <p>-grenade sur la corrosion de l'acier, l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les milieux HCl et H₂SO₄.</p> <p>-Il a été montré que les extraits d'écorces de mangue sont les plus efficaces contre la corrosion pour l'aluminium et pour le zinc, alors que les extraits d'écorces de grenade sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre.</p>	[34]
1993	<p>-Pravinar et al. ont étudié les effets d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles d'eucalyptus sur la corrosion de l'acier et du cuivre dans une solution d'HCl 1M. Il a été montré que l'extrait d'eucalyptus est un inhibiteur mixte de corrosion avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'augmentation de la température.</p>	[35]
2000	<p>-Al-Sehaibani a étudié l'extrait des feuilles de Henné (<i>Lawsonia inermis</i>) comme inhibiteur de métaux.</p> <p>-Les extraits aqueux de la poudre de feuilles d'Henné ont été évalués comme inhibiteur de corrosion pour l'acier et l'aluminium en solutions neutre, acide et alcaline.</p> <p>-Le maximum d'efficacité a été atteint seulement par 20 g/L d'extrait. L'efficacité d'inhibition dans HCl était de 96% et celle de l'aluminium dans NaOH atteignait 99,8%.</p>	[36]
2003	<p>-El-Etre a étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en utilisant l'extrait d'<i>Opuntia</i>. Il a été constaté que l'extrait agit comme étant un bon inhibiteur de corrosion de l'aluminium en solution HCl 2M.</p> <p>-L'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de concentration de l'extrait.</p>	[37]
2004	<p>-Subhashini a étudié l'effet d'inhibition des extraits de graines d'<i>Alfa alfa</i>(Aa), d'<i>Adenanthera pavonina</i> (Ap), de <i>Phaseolus lunatus</i> (Pl), de <i>Psophocarpus tetragonolobus</i> (Pt) et de <i>Sesbania grandiflora</i> (Sg) sur l'acier en milieu HCl 1M et en milieu H₂SO₄ (0,5M) avec différents temps d'immersion et de concentrations.</p> <p>-Les résultats indiquent clairement la baisse du taux de corrosion avec l'augmentation de la concentration et du temps d'immersion. Pour une même concentration, l'efficacité d'inhibition de la corrosion des extraits diminuent dans l'ordre suivant: Sg> Aa> Pt> Ap> Pl dans HCl et Pt> Aa> Pl> Sg> Aa dans H₂SO₄. Cependant, ces extraits ont montré, là aussi, une meilleure inhibition dans HCl que dans H₂SO₄.</p>	[38]

2005	<p>-Chaieb et al ont étudié l'effet de l'eugénol et son dérivé (acetyeugenol) extraite du giroflier (<i>Eugenia caryophyllata</i>) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C21 dans une solution d'HCl 1M. L'eugénol et l'acetyeugenol appartiennent à une classe de composés appelés vanilloïdes.</p> <p>-Les résultats ont montré que l'augmentation de la température augmente l'efficacité inhibitrice.</p> <p>-Le taux d'inhibition passe de 64% à 298 K à 87% à 328 K.</p>	[39]
2006	<p>-L'effet de l'extrait de l'<i>Artemisia</i> sur la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ (0,5M) a été étudié par Bendahou dans la gamme de température allant de 298 à 353 K.</p> <p>-Les résultats obtenus révèlent que l'extrait réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration et la température.</p>	[40]
	<p>-Oguzie a étudié l'inhibition de la corrosion des extraits de feuilles de <i>viridis Occimum</i> de l'acier en milieu HCl 2M et H₂SO₄ 1M à 303 et 333 K. Les résultats indiquent que les extraits inhibent le processus de corrosion et leur efficacité d'inhibition augmente avec la concentration.</p>	[41]
2009	<p>-Satapathy et al ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de <i>Justicia gendarussa</i> sur l'acier dans HCl 1M.</p> <p>-Les résultats obtenus révèlent que l'extrait inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 93% pour une concentration de 150 ppm à 298 K. Ces résultats montrent également que l'extrait de <i>Justicia gendarussa</i> agit comme inhibiteur mixte de corrosion.</p>	[42]
2011	<p>-Hussin et Kassim ont étudié l'effet inhibiteur d'<i>Uncaria gambir</i>, en milieu HCl (1 M).</p> <p>-Les résultats obtenus montrent que l'extrait d'<i>Uncaria gambir</i> réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 97,25% pour une concentration en extrait de 1000 ppm. Les résultats obtenus ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température.</p>	[43]
2012	<p>-Deng et Li, ont étudié l'effet d'inhibition de l'extrait des feuilles de <i>Ginkgo</i> sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans HCl (1 à 5 M) et dans H₂SO₄ de 0,5 M à 2,5M.</p> <p>-Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de <i>Ginkgo</i> est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1M (91%) que dans H₂SO₄ (0,5M) (80%) pour une concentration en extrait de 100 mg/L.</p> <p>-Les résultats obtenus de la polarisation linéaire montre que l'extrait agit en milieu HCl (1M) comme un inhibiteur mixte de corrosion alors qu'en milieu H₂SO₄ (0,5M) l'extrait agit comme un inhibiteur cathodique.</p>	[44]

2013	-Bouknana et al. ont étudié l'effet d'inhibition des eaux usées dans les moulins de l'huile d'olive sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide. -les résultats ont montré que ce dernier est très efficace (92%) et agit comme un inhibiteur mixte sans modifier le mécanisme de réduction de l'hydrogène.	[45]
2014	-M.S. Al-Otaibi ont étudié les extraits alcooliques des plantes <i>A. sieberi</i> , <i>T. auriculatum</i> , <i>C. tinctorius</i> , <i>L. shawii</i> , et <i>O. baccatu</i> . Ces substances ont montré des propriétés d'inhibition prometteuses de la corrosion de l'acier doux dans HCl 0,5 M.	[46]
2015	N.A . Odewunmi et coll. ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de pastèque sur la corrosion de l'acier dans HCl. Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que cet inhibiteur vert est du type mixte avec un pouvoir qui peut atteindre 86.08%	[47]

A/ Tableau. 2: Principes actifs des extraits utilisés pour l'inhibition de la corrosion dans un milieu acide (HCl) :

Source de l'inhibiteur	Ingrédients Active	Efficacité inhibitrice	Méthode d'évaluation	Type du métal	Milieu (HCl)	Réf
<i>Gossipium Hirsutum</i> L. (Extrait de feuilles)	<ul style="list-style-type: none"> • Méthionine • Phénylalanine • Cystine • Gossypol 	92%	Mesures de perte de masse à 30°C	Aluminium	HCl (1 M)	[48]
Hennaé (<i>Lawsonia inermis</i>) (Extrait de feuilles)	<ul style="list-style-type: none"> • Lawson • L'acide gallique 	92,06%	Techniques électrochimiques et des analyses de surface (MEB, EDS).	Acier Doux	HCl (1M)	[49]
<i>Cocos nucifera</i> L. (Eau)	<ul style="list-style-type: none"> • Sorbitol • Méthionine • acide Ascorbique • acide Malique 	93%	Mesures de perte de masse à 30°C	Aluminium	HCl (0,5M)	[50]
Olivier (<i>Olea europaea</i> L.) (Extrait de feuilles)	<ul style="list-style-type: none"> • Hydroxytyrosol • Oleuropein 	93%	Perte de masse, Les droites Tafel et La voltammetrie cyclique	Acier au carbone	HCl (2M)	[51]
Khillah (<i>Ammi visnaga</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Kellin • Visnagin 	99,3%	Mesures de perte de masse et Mesures	Acier SX 316	HCl (2M)	[52]

			potentiométriques			
<i>Café moulu</i>	Acide 5-caffeoylquinic	83.5% 88.1%	Décoction et Infusion	Acier au carbone	HCl (1M)	[53]

B/ Tableau. 3: Études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les huiles essentielles dans le milieu HCl (1M):

Auteur	Source de l'inhibiteur	Type de métal	T (K)	Type d'inhibiteur	Efficacité inhibitrice	Réf
Ben Hmamou et coll.	L'huile des graines de <i>Prickly Pear</i>	Acier C38	298	Inhibiteur mixte	90% pour une concentration de 5 g/l	[54]
Ben Hmamou et coll.	L'huile des graines de <i>Prickly Pear</i>	Acier C38	328	Inhibiteur mixte	80% pour une concentration de 5 g/l	[54]
Ben Hmamou et coll.	L'huile essentielle de la <i>Chamomille</i>	Acier C38	328	Inhibiteur mixte	90% pour une concentration de 2 g/l	[55]
Afia et coll.	l'huile d' <i>argan</i>	Acier C38	298	Inhibiteur mixte	81% pour une concentration de 3 g/l	[56]
Znini et coll.	L'huile essentielle de <i>Mentha Spicata</i> L	Acier	298	Inhibiteur mixte	97% pour 2 g/l	[57]
Bouyanzer et coll.	Huile du Pennyroyal (<i>Mentha pulegium</i>)	Acier	298	Inhibiteur cathodique	80 % pour 2,76 g/l	[58]
Bouyanzer et coll.	Huile de <i>l'Artemisia</i>	Acier	343	Inhibiteur cathodique	87 % pour 19 g/dm ³	[59]
Chetouani et coll.	Huile de <i>jojoba</i>	Fer	298	Inhibiteur cathodique	100 % pour 0,515 g/l	[60]
N. Lahhit et coll.	Huile essentielle de fenel (<i>Foeniculum Vulgare</i>)	Acier au carbone	298	Inhibiteur Mixte	76 % pour 3 ml/l	[61]

Chapitre IV :
Techniques d'étude et conditions
Expérimentales

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre des méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel.

IV. Méthodes expérimentales :

Pour déterminer la vitesse de corrosion V_{corr} , on peut utiliser les méthodes suivantes :

- Méthode de perte de masse.
- Méthodes électrochimiques.

Les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important [62].

D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge,..).

IV. 1 . Inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion testés dans cette étude sont :

IV. 1 . 1 . Acide ascorbique :

Nom : 5-(1,2-dihydroxyéthyl)-3,4-dihydroxyfuran-2-one.

Structure moléculaire : $C_6H_8O_6$.

Masse molaire : 176,12 g/mol.

L'acide ascorbique est présent sous une forme énantiomériquement pure (acide ascorbique ou vitamine C) dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais [63].

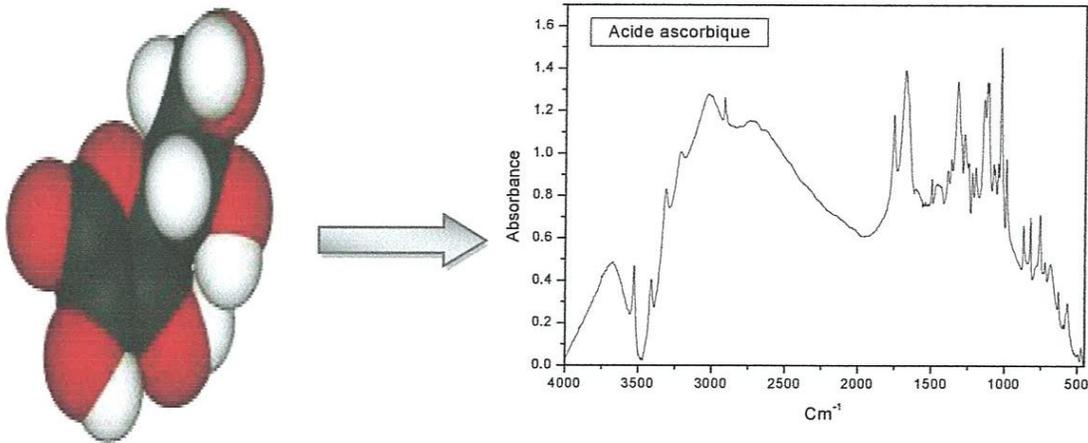


Figure. 22: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide ascorbique.

IV. 1.2. Acide oléique :

Nom : Acide *cis*-octadéc-9-énoïque

Structure moléculaire : $C_{18}H_{34}O_2$

Masse molaire : 282.26 g/mol

L'acide oléique vient du latin *oleum* et veut dire huile. C'est le plus abondant des acides gras mono insaturés à chaîne longue dans notre organisme et l'huile d'olive [63].

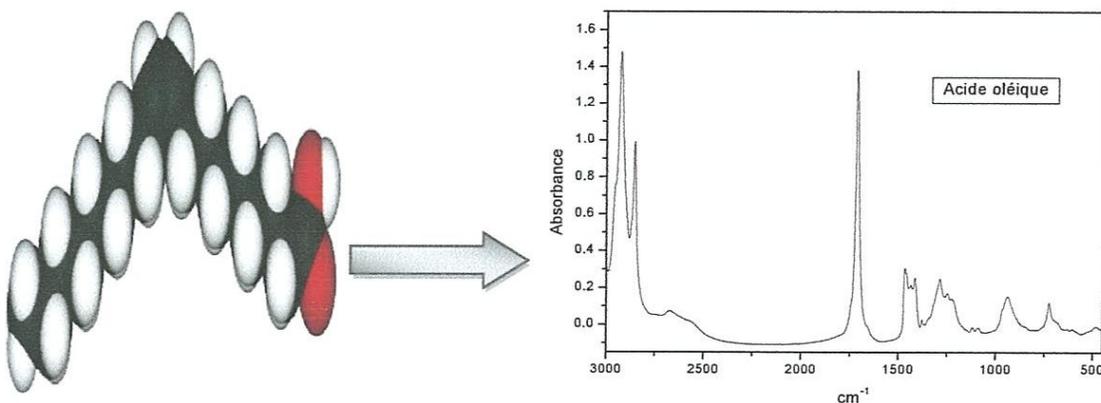


Figure. 23: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide oléique.

IV. 1 . 3 . Acide palmitique :

Nom : Acide hexadécanoïque

Structure moléculaire : $C_{16}H_{32}O_2$

Masse molaire : 256,4241g/mol

Comme son nom l'indique, on en trouve dans l'huile de palme, mais aussi dans toutes les graisses et huiles animales ou végétales (beurre, fromage, lait et viande) [63].

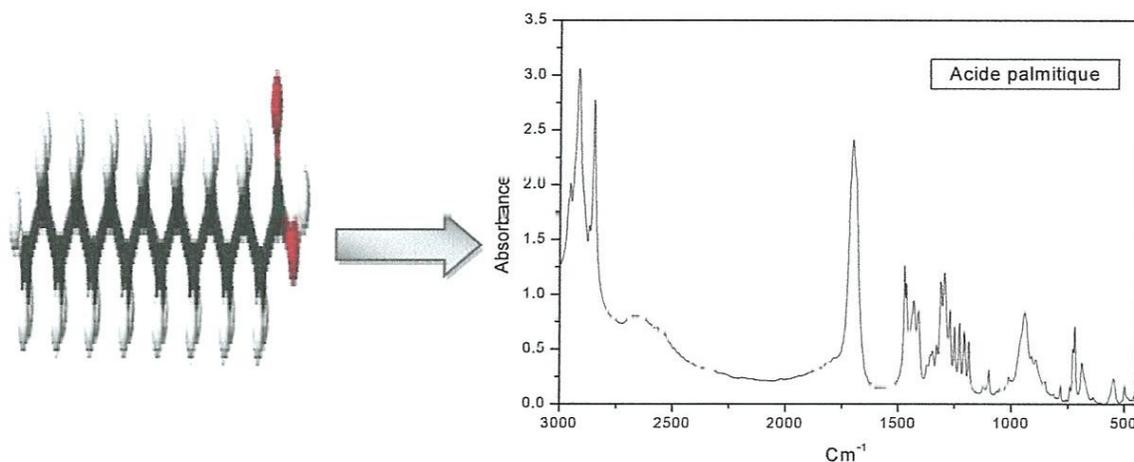


Figure. 24: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide palmitique.

IV. 1 . 4 . Acide stéarique :

Nom : acide octadécanoïque

Structure moléculaire : $C_{18}H_{36}O_2$.

Masse molaire : 284,4772 g/mol

L'acide stéarique a pour origine le suif. Il sert industriellement à faire des huiles, des bougies et des savons [63].

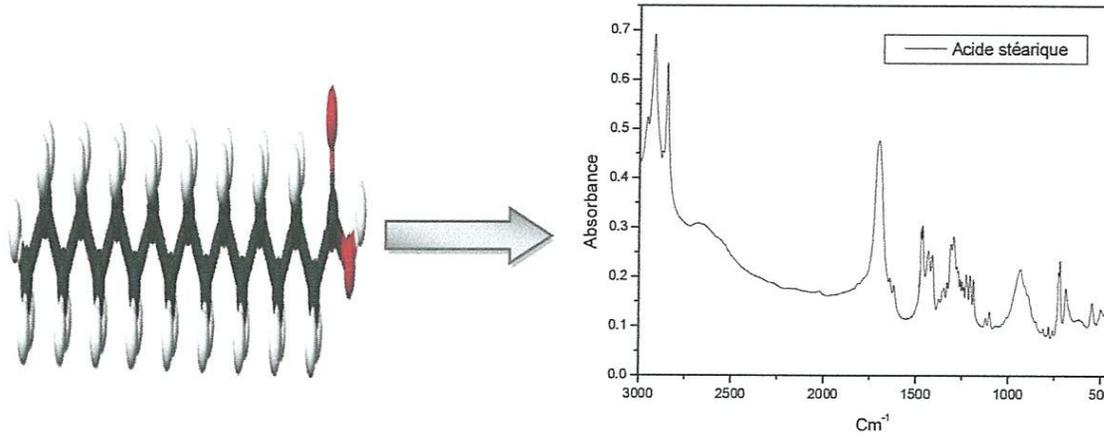


Figure. 25: Structure moléculaire et le spectre FTIR de l'acide stéarique.

IV. 1 . 5 . Huiles :

L'huile d'olive est la matière grasse extraite des olives (fruits de l'olivier) lors de la trituration dans un moulin à huile. Elle est un des fondements de la cuisine méditerranéenne [63]. Une huile végétale et une huile de pomace ont été également utilisées.



Figure. 26: L'huile d'olive.

IV. 2 . Matériaux :

En raison de son altérabilité et de sa faible résistance mécanique, le fer pur n'est pas fréquemment utilisé dans l'industrie. Les aciers sont au contraire les produits métallurgiques les plus courants. Leurs teneur massique en carbone n'excèdent jamais 1,8%, celle du manganèse varie de 0,3% à 1,6% et celle en soufre est généralement inférieure à 0,05%.

Contrairement aux aciers alliés dont les éléments d'addition (chrome, nickel, tungstène ou molybdène) améliorent les propriétés anticorrosives du métal, la tenue à la corrosion des aciers ordinaires est excellente [64].

L'acier que nous avons retenu dans notre étude est un acier ordinaire A9M. Ce type d'acier est utilisé dans des industries locales sous forme de tôles noires (comme bobine) pour fabriquer des tubes ou tôles galvanisées pour les industries électroménagères.

Sa composition chimique élémentaire en pourcentage massique est indiquée dans le Tableau ci-dessous.

Tableau. 4: Teneurs en pourcentage des constituants de l'acier A9M :

Composant	Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fe
Pourcentage (%)	A9M	0.07	0.27	0.039	0.008	0.008	0.031	0.042	0.009	0.014	99.51

IV. 3 . Milieu électrolytique :

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, acide HCl, acide citrique et l'eau distillée pour l'étude de la corrosion de l'acier et acide nitrique et l'eau distillée pour la corrosion du cuivre.

IV. 4 . Dispositifs et protocoles expérimentaux :

IV. 4 . 1 . Méthode par perte de masse :

Cette méthode consiste à exposer des échantillons préparés à un milieu corrosif pendant trois heures.

Après décapage, dégraissage, rinçage et séchage, on pèse un échantillon d'acier A9M son poids initial m_0 en gramme, à l'aide d'une balance analytique à 10^{-4} grammes d'erreurs, en suite on l'immerge dans une solution corrosive gardée à une température et concentration bien déterminées puis on pèse l'échantillon d'acier après chaque rinçage et séchage, on note ainsi son poids final m_1 , après ces étapes on déduit la vitesse de corrosion.

A. Matériels :

- Des béchers de 250 et 100 mL.
- Des fils isolés en nylon utilisés comme support des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- Un papier film
- Des papiers abrasifs (SAIT) de granulométrie (P 60, P 320, P 400, P 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (OHAUS Shanghai).

B. Protocoles de la mesure gravimétrique :

i. Préparation de l'échantillon :

Les étapes de préparation sont :

- Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse et copie l'acier à des échantillons. sous forme des plaquettes de dimensions déterminées.
- Polissage, les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante (du grain 60 jusqu'au 1200).
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée et séchés.

A la fin de l'opération de préparation de la surface, on obtient un acier qui a l'aspect d'un miroir.

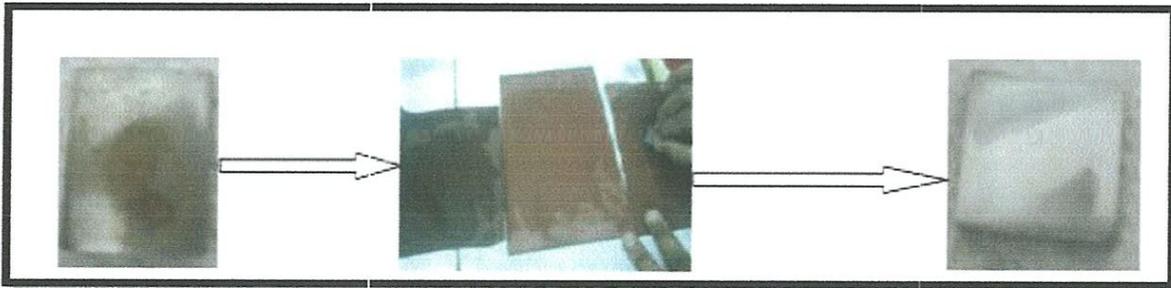


Figure. 27: Etape de l'opération de polissage.

ii. Préparation des solutions :

✓ Acide chlorhydrique (HCl, 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré HCl à 37% (Riedel-de Haen).

✓ Acide nitrique (HNO₃ 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré HNO₃ à 65% (Riedel-de Haen).

✓ Acide citrique de concentration 10⁻³ M est utilisé comme accélérateur de corrosion de l'acier.

La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs solides: l'acide ascorbique (0.5×10⁻⁴ -10⁻³) Mol/L, l'acide palmitique est de (10⁻⁴ - 10⁻³) Mol/L et l'acide stéarique est de (10⁻⁴ - 6 x 10⁻⁴) Mol/L.

La gamme des inhibiteurs liquides : l'acide oléique de (0.05-1) ml/L, huile d'olive de (2 - 6ml/L), huile végétale de (1 – 6) mL/L et l'huile de pomace de (2-8) ml/L.

iii. Protocole :

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Les dimensions des échantillons sont des plaques rectangulaires de $1 \times 2 \text{ cm}^2$. Ces échantillons sont immergés dans le milieu corrosif, sans et avec addition de différentes concentration des inhibiteurs testés.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3h d'immersion, à une température constante.

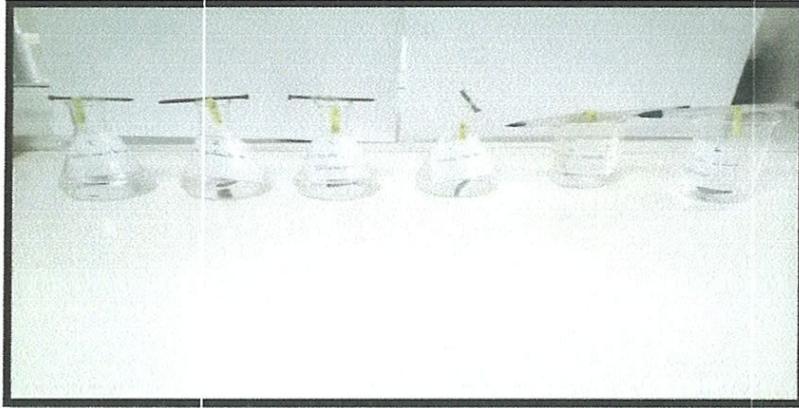


Figure. 28: Echantillons dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.

IV. 4.2. Méthodes électrochimiques :

L'objectif de cette partie est de tracer les courbes de polarisation, les courbes de Tafel et extrapolation les paramètres cinétique de la corrosion de l'acier A9M et du cuivre en présence des inhibiteurs.

A. Dispositif :

L'étude électrochimique a été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma.

La chaîne électrochimique utilisée comprend :

- Un potentiostat/galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton Applied Research (PAR).
- Une unité de 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, cuivre), sous forme rectangulaire 1 cm^2 .
- Une contre électrode en Platine (CE), assure le passage du 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 de (-800 mV/ Ag/AgCl à 0 mV/ Ag/AgCl) à une vitesse de balayage de 50mV/s .

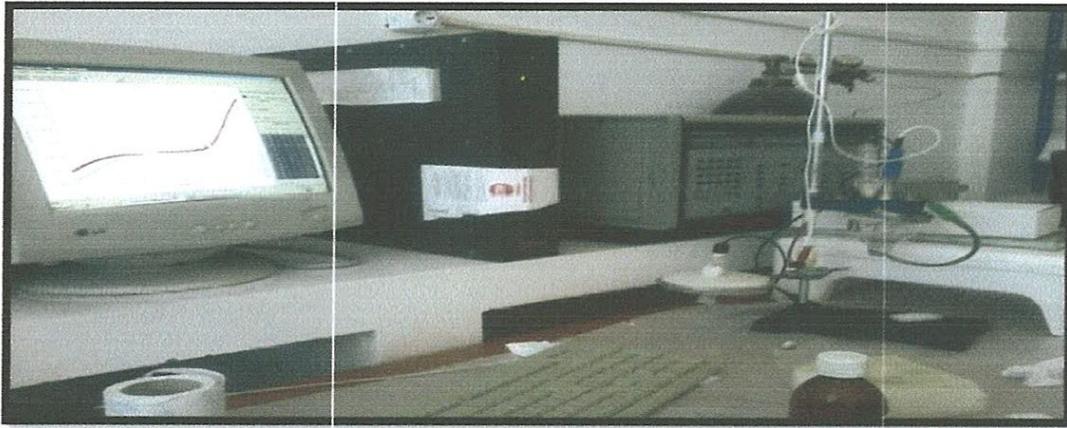


Figure. 29: Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

B. Elaboration de l'électrode de travail :

L'échantillon d'acier et de cuivre sont, coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme rectangulaire puis soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable pour avoir à la fin une surface de contact de 1 cm^2 .

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un polissage suivi d'un dégraissage à l'éthanol puis à l'eau distillée puis d'un séchage.

IV. 5 . Méthodes de caractérisation:

IV. 5 . 1 . Analyse par infrarouge :

Cette partie est été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyses 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.

IV. 5 . 2 . Analyse spectroscopique dans l'UV-visible :

Les mesures par spectroscopie UV-visible sont effectuées au laboratoire de Chimie Appliquée de l'université de Guelma, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type : UV-1800 Series équipé d'une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur.

IV. 5 . 3 . Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La technique d'observation utilisée pour cette étude est la microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Les images de la surface des électrodes ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage type : TESCAN au laboratoire de Recherches sur la Physico-Chimie des Surface et Interfaces de l'université de Skikda.

Chapitre V: Résultats et Discussion

V. 1 . Méthode de perte de masse

V. 1 . 1 . La corrosion de l'acier :

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosive sans et avec addition des inhibiteurs testés à différentes concentrations.

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

A. Effet du milieu corrosif :

Le suivi de la vitesse de corrosion au cours du temps dans le premier milieu corrosif: HCl (1M) est résumé dans le tableau 5.

Tableau. 5: Evolution de la vitesse de corrosion au cours des trois premières heures d'immersion :

t(h)	0.5	1	1.5	2
V ($\text{g/cm}^2/\text{h}$)	-	-	2.3304	3.5465

D'après le tableau 5, la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique est faible à courte durée pour accélérer le phénomène de corrosion, nous avons utilisé l'acide citrique comme accélérateur de ce processus.

La vitesse de corrosion d'acier dans le nouveau milieu corrosif préparé par une solution de HCl 1M et différentes concentration de l'acide citrique est donnée par le tableau 6.

Tableau. 6: Evolution de la vitesse de corrosion au cours des différentes concentrations de l'acide citrique pendant 3h de contact :

Concentration de l'acide citrique (M)	10^{-3}	2.10^{-3}	4.10^{-3}	6.10^{-3}	8.10^{-3}	10^{-2}
Vitesse de corrosion ($\text{g/cm}^2/\text{h}$)	8.5200	3.4038	5.1124	0.5680	0.3408	0.3408

D'après ces résultats, la vitesse de corrosion d'acier par (HCl et l'acide citrique) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique et atteint une valeur maximale pour une concentration de 10^{-3}M .

Le milieu corrosif ainsi choisi pour le suivi de la corrosion de l'acier est HCl : Acide citrique de concentration 10^{-3} M.

L'évolution de la vitesse de corrosion au cours du temps dans le deuxième milieu corrosif (HCl et l'acide citrique) est résumée dans le tableau 7.

Tableau. 7: Evolution de la vitesse de corrosion en présence l'acide citrique au cours de temps :

t(h)	0.5	1	1.5	2.5	3
V (g/cm ² /h)	15.21	13.38	7.22	6.83	8.52

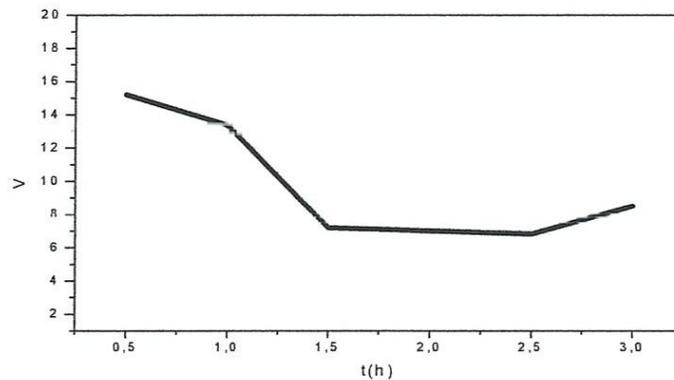


Figure. 30: Evolution de la vitesse de corrosion en présence l'acide citrique au cours de temps.

D'après le tableau et la courbe ci-dessus, la vitesse de corrosion d'acier par (HCl et l'acide citrique) au cours du temps devient constante après 1h30 d'immersion.

elle n'est pas constante.

B. Etude de l'effet de la concentration :

Les taux de corrosion exprimés en (g/cm²/h), l'efficacité inhibitrice et taux de recouvrements en fonction des concentrations d'inhibiteurs sont donnés dans le tableau 8.

Tableau. 8: Vitesses de corrosion efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations des inhibiteurs testés pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M :

Inhibiteur	C_{inh}	V_{corr}	EI%	θ
A	$Mol.L^{-1} \times 10^{-4}$			
Blanc	-	8.5200	-	-
	0.5	2.8877	66.11	0.6611
	1	3.3808	60.32	0.6032
Acide	2	4.2260	50.40	0.5040
Ascorbique	4	5.0712	40.48	0.4048
	6	4.2260	50.33	0.5033
	8	0.8452	90.08	0.9008
	10	0.8452	90.08%	0.9008
	1	3.6097	57.63%	0.5763
Acide	2	3.6097	57.63%	0.5763
stéarique	4	2.1658	74.58%	0.7458
	6	2.1658	74.57%	0.7457
	1	4.4609	47.46 %	0.4
	2	4.4609	47.46%	0.4746
Acide	4	5.2044	38.91%	0.3891
palmitique	6	3.7174	56.63%	0.5663
	8	2.9739	65.09%	0.6509
	10	2.2300	73.82%	0.7382
B	$mL.L^{-1}$			
	0.05	2.9555	65.31%	0.6531
Acide	0.2	3.6466	58.37%	0.5837
Oléique	0.4	6.5021	23.68%	0.2368
	0.6	1.1822	86.12%	0.8612
	2	7.3847	13.32%	0.1332
	4	4.5444	46.66%	0.4666
Huile de Pomace	6	4.5444	46.66%	0.4666

	8	2.2722	73.33%	0.7333
	2	6.6913	21.46%	0.2146
Huile d'olive	4	3.7170	56.36%	0.5636
	2	7.6069	10.72%	0.1072
Huile végétale	4	7.6000	10.79%	0.1079
	6	2.5356	70.23%	0.7023

- D'après les résultats du tableau ci-dessus, Les inhibiteurs qui présentent une bonne efficacité inhibitrice sont:

- ✓ Acide ascorbique atteint une valeur de 90.08 % pour une concentration de 8×10^{-4} M.
- ✓ Acide oléique atteint une valeur de 86.12 % pour une concentration de 0.6 mL/L.
- ✓ Acide palmitique atteint une valeur de 73.82 % pour une concentration de 10×10^{-4} M.
- ✓ Acide stéarique atteint une valeur de 74.58% pour une concentration de 4×10^{-4} M.

L'addition des inhibiteurs au milieu corrosif diminue la vitesse de corrosion et par conséquent l'efficacité inhibitrice (EI%) croît.

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant aux inhibiteurs étudiés, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin.

Isothermes d'adsorption :

La relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption. Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différents isothermes d'adsorption, les plus connus sont : Langmuir, Temkin et Frumkin. En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse de corrosion apparente est proportionnelle au rapport de la surface couverte θ , et de celle non couverte $(1-\theta)$ par l'inhibiteur [65].

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures 31 représentent les isothermes d'adsorptions tracées à la température ambiante.

Le coefficient de corrélation a été utilisé comme un critère de choix de l'isotherme d'adsorption convenable.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 9.

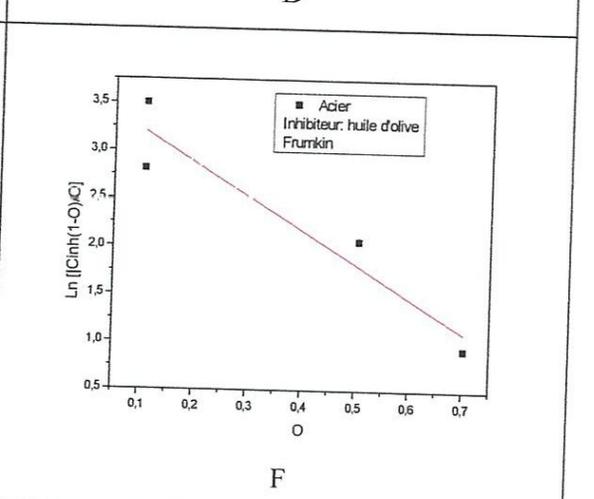
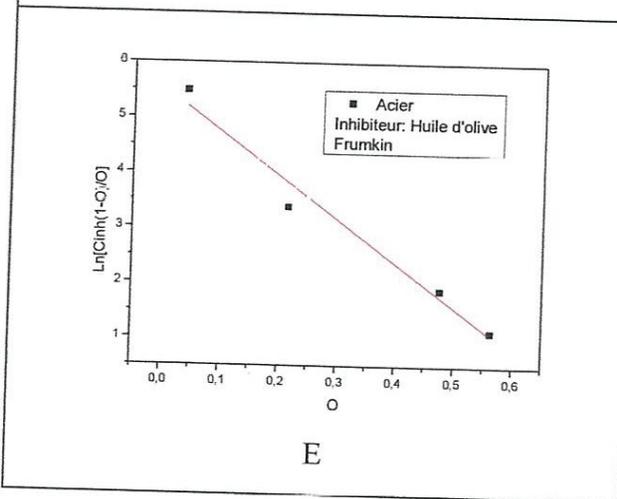
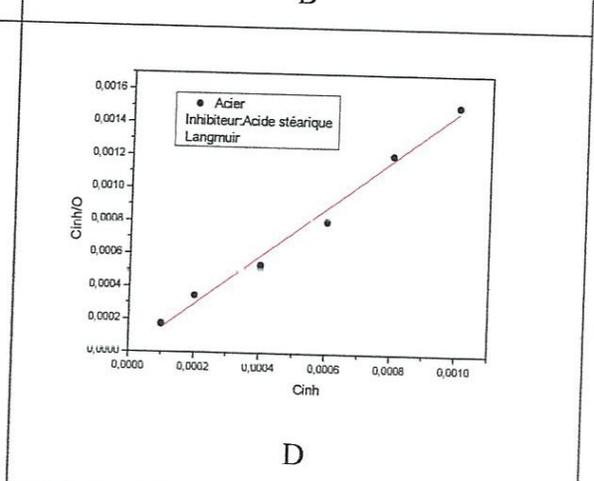
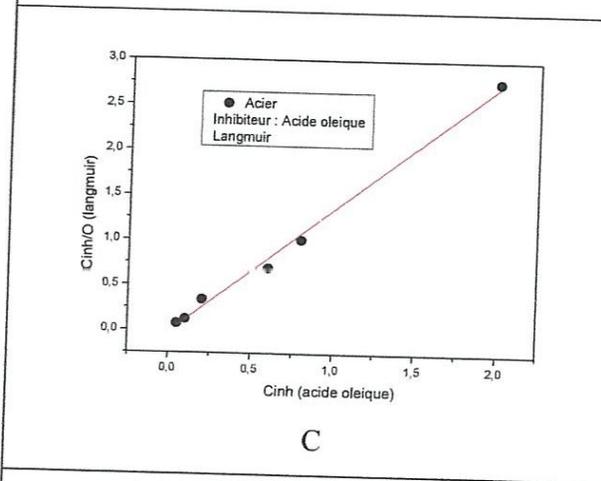
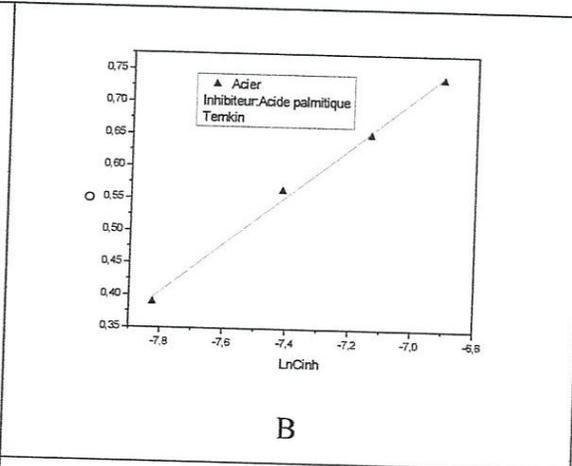
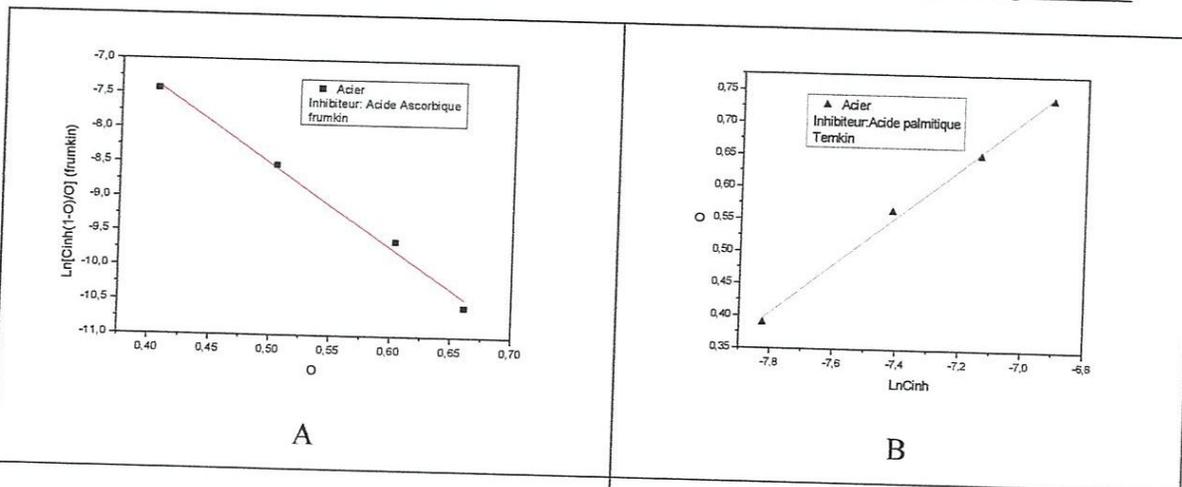
Tableau. 9: Coefficients de corrélation obtenus pour chaque inhibiteur testé :

Inhibiteur	Type d'isotherme		
	Langmuir	Temkin	Frumkin
	Coefficient de corrélation R		
Acide Ascorbique	0.93802	0.55905	0.99032
Acide Palmitique	0.92562	0.99354	0.98159
Acide Stéarique	0.98598	0.40343	0.11969
Acide Oléique	0.99352	0.62828	0.41623
Huile D'olive	0.45642	0.12672	0.95952
Huile Végétale	0.38331	0.40208	0.86002
Huile De Pomace	0.77235	0.98521	0.56041

Les coefficients de corrélation obtenus sont proches de 1. Ce qui prouve la bonne linéarité des isothermes retenus (figure. 31) et nous pouvons choisir ainsi le modèle approprié pour chaque inhibiteur.

Les isothermes d'adsorptions retenues sont représentés dans les figures ci-dessous.

Inhibition de la corrosion de l'acier A9M et du cuivre en milieu acide par des produits d'origine naturel



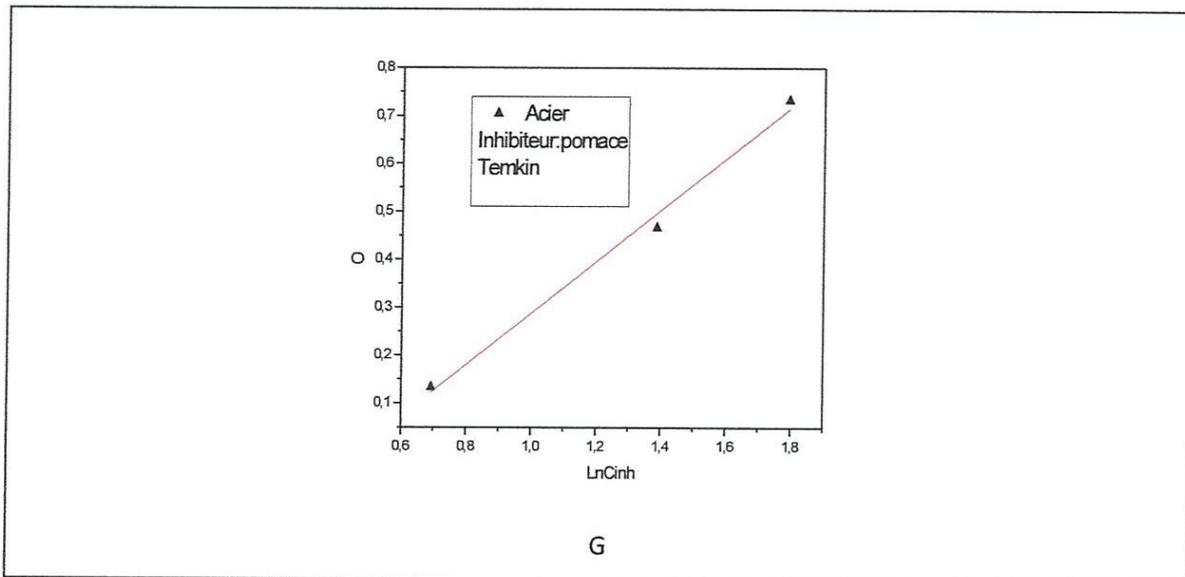


Figure. 31: Isothermes d'adsorptions de Langmuir, Frumkin et Temkin de l'acier A9M dans HCl 1M en présence des inhibiteurs.

D'après ces résultats, Le modèle de l'isotherme de Langmuir est adopté pour l'acide oléique et l'acide stéarique et leur adsorption se traduit par la formation d'une monocouche, par contre le modèle Frumkin est sélectionné pour l'acide ascorbique, huile d'olive et huile végétale. Quant à l'acide palmitique et l'huile de pomace obéissent au modèle de Temkin.

C. Etude de l'effet de la température :

L'étude de la stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application [66].

L'élévation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation de la couche inhibitrice et sa stabilité. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur et conduirait à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [66].

Afin de déterminer l'effet de cette variable sur le pouvoir inhibiteur des inhibiteurs testés sur l'acier A9M, nous avons effectué des mesures de pertes de masse à différentes températures (30°C, 40°C, 50°C et 60°C).

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [67] :

$$V = K \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \text{ Ou encore}$$

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

K : une constante (facteur préexponentiel), E_a : l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ; R la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), N : nombre d'Avogadro, ΔH : enthalpie, ΔS : entropie et T : la température (K).

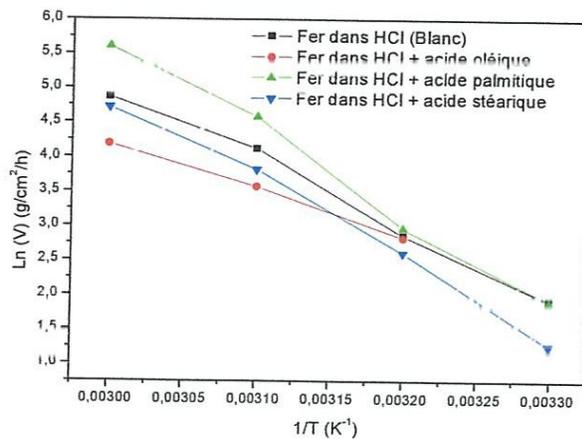


Figure. 32: Droite d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de l'acier pour HCl 1M des différents inhibiteurs pour savoir l'énergie d'activation.

A partir des droites $\text{Ln } V = f(1/T)$ on peut déterminer l'énergie d'activation en utilisant des régressions linéaires simples de forme $y = ax + b$ où $a = -E_a/R$

Pour déterminer l'enthalpie et l'entropie d'adsorption, nous avons tracés les courbes

$$\ln\left(\frac{V}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

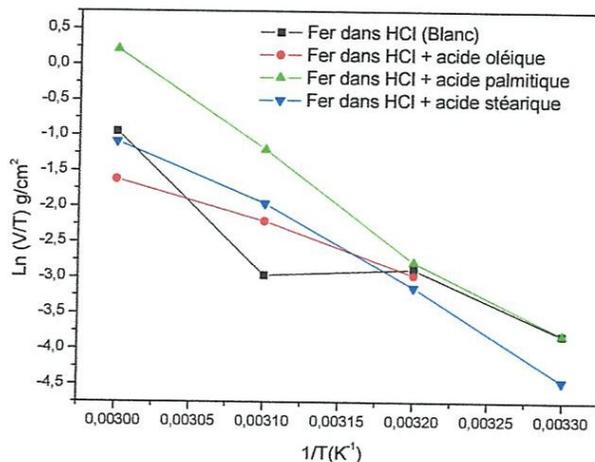


Figure. 33: Droite d'Arrhenius calculé a partir de la vitesse de corrosion de l'acier A9M dans HCl 1M pour différents inhibiteurs, pour savoir l'enthalpie et l'entropie d'adsorption.

A partir des droites d'Arrhenius calculées à partir des mesures de perte en masse, on peut déterminer les paramètres thermodynamiques à savoir l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption. Ces paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau. 10: Energies d'activation, ΔH_a° et ΔS_a° pour l'acier en HCl 1M en absence et présence les inhibiteurs étudiés :

Inhibiteur	E_a (KJ.Mol ⁻¹)	ΔH_a° (KJ.Mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.Mol ⁻¹)
Blanc	84.14	81.53	40.09
Acide oléique	56.55	55.90	-42.95
Acide palmitique	105.42	102.80	109.77
Acide Stéarique	96.05	93.41	74.70

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

La comparaison des énergies d'activation (E_a) obtenues en l'absence et en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. Selon le classement de Radovici [68].

On distingue :

✓ Les inhibiteurs (l'acide palmitique et l'acide stéarique) pour lesquels $E_{a_{inhi}} > E_a$, s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

✓ L'inhibiteur (l'acide oléique) pour lequel $E_{a_{inhi}} < E_a$: cet inhibiteur présente, quant à lui, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).

✓ Les signes positifs de l'enthalpie ΔH_a° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier dans les quatre inhibiteurs étudiés.

✓ La valeur élevées et négative de l'entropie ΔS° a pour l'acide oléique impliquant que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il ya diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé, et par contre pour l'acide palmitique et l'acide stéarique la valeur positive de l'entropie indique l'augmentation du désordre qui peut être expliquée par la désorption de ces molécules.

V. 1.2. La corrosion du cuivre :

Pour élargir l'étude, nous avons utilisé les inhibiteurs qui présentent une bonne efficacité à savoir : l'acide ascorbique et l'acide oléique pour lutter contre la corrosion du cuivre.

A. Etude de l'effet de la concentration :

Les taux de corrosion exprimés en ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{h}$), l'efficacité inhibitrice et taux de recouvrements en fonction des concentrations d'inhibiteurs sont donnés dans le tableau 11.

Tableau. 11: Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs testés pour la corrosion de cuivre dans HNO₃ 1M :

Inhibiteur	C _{inh}	V _{corr}	EI%	θ
A	Mol.L ⁻¹ x 10 ⁻³			
Blanc	-	53.588	-	-
Acide	0.5	8.8276	83.53%	0.8353
Ascorbique	1	3.5965	93.29%	0.9573
	2	1.9617	96.34%	0.9634
	4	1.3078	97.57%	0.9757
	6	0.6539	98.78%	0.9878
B	mL.L ⁻¹			
Acide	1	9.3867	82.48%	0.8248
Oléique	2	1.2112	97.74%	0.9774

Acide ascorbique atteint une efficacité de 98.78 % pour une concentration de 6 x 10⁻³ Mol/L. tandis que, l'acide oléique présente une efficacité maximale de 97.74 % pour une concentration de 2 mL/L.

L'addition des inhibiteurs au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) de cuivre. La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice (E%) croît avec la concentration en inhibiteur.

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface métallique.

Différents isothermes d'adsorption sont sélectionnés pour décrire l'adsorption d'inhibiteurs à la surface du cuivre: Langmuir, Temkin et Frumkin.

Le choix adéquat de l'isotherme d'adsorption est basé sur le calcul des coefficients de corrélation.

Tableau. 12: Coefficients de corrélation pour les inhibiteurs testés :

Inhibiteur	Type d'isotherme		
	Langmuir	Temkin	Frumkin
	Coefficient de corrélation R		
Acide Ascorbique	0.99971	0.62454	0.99012
Acide Oléique	0.99807	0.96125	0.25938

Dans notre cas, parmi les modèles d'isothermes testés, le modèle de Langmuir semble le mieux à décrire l'adsorption des acides : ascorbique et oléique sur le cuivre. Ces isothermes sont représentées par les figures ci-dessous.

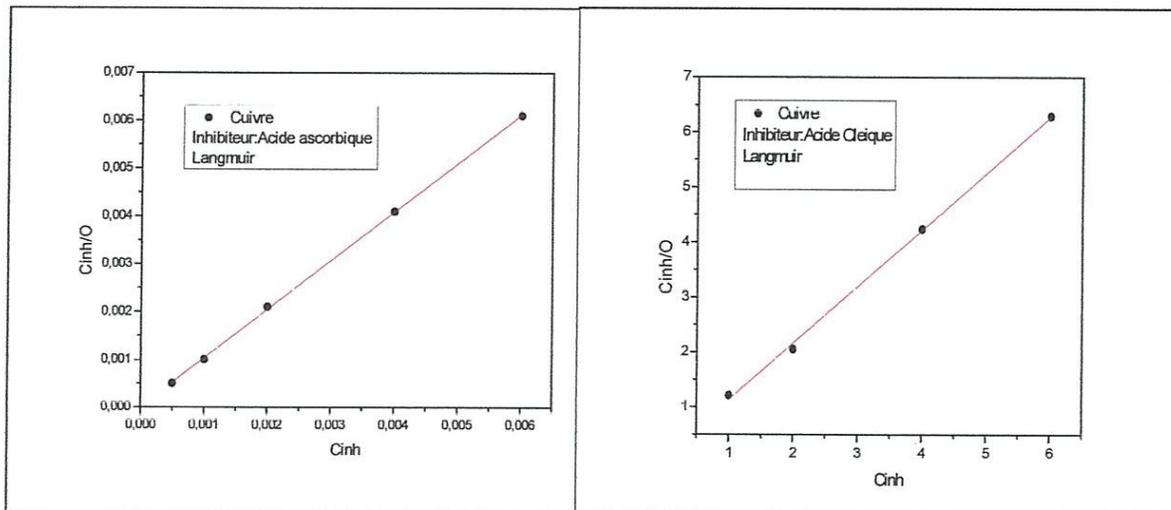


Figure. 34: Isothermes d'adsorptions de Langmuir, de cuivre dans HNO₃ 1M en présence des inhibiteurs.

B. Etude de l'effet de la température :

Afin de déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des inhibiteurs testés sur le cuivre, nous avons effectué des mesures de perte de masse à différentes températures (30°C, 40°C, 50°C et 60°C).

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Ces droites sont données par la figure 3 5.

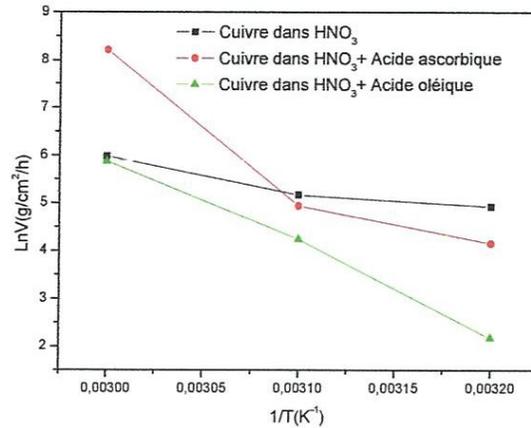


Figure. 35: Droite d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de cuivre dans HNO₃ 1M et pour différents inhibiteurs, pour savoir l'énergie d'activation.

A partir des droites d'Arrhenius $\ln\left(\frac{V}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on peut déterminer aussi l'enthalpie et l'entropie d'adsorption (figures 36).

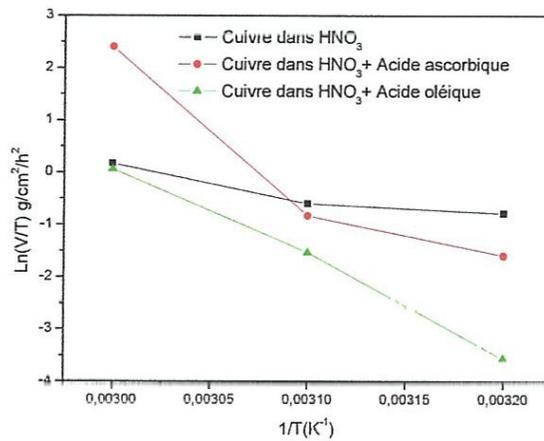


Figure. 36: Droites d'Arrhenius servant à calculer l'enthalpie et l'entropie d'adsorption pour différents inhibiteurs.

Les paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption sont regroupés dans le tableau 13.

Tableau. 13: Energies d'activation, enthalpie et entropie en absence et en présence des inhibiteurs étudiés :

Inhibiteur	E_a (KJ.Mol ⁻¹)	ΔH_a° (KJ.Mol ⁻¹)	ΔS_a° (J.Mol ⁻¹)
Blanc	0.186	39.68	-77.84
Acide Ascorbique	168.28	165.94	316.86
Acide Oléique	153.74	44.56	-64.40

Au vu des résultats du tableau 13, nous pouvons remarquer que :

- ✓ l'énergie d'activation est élevée en présence des inhibiteurs donc il ya une adsorption sur surface du cuivre par des liaisons faibles (des liaisons électrostatiques)
- ✓ Les signes positifs des enthalpies ΔH° a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de cuivre.
- ✓ Les valeurs élevées de l'entropie ΔS° a indiquent l'augmentation du désordre qui peut être expliquée par la désorption de ces molécules.

V. 2 . Etude électrochimique:

V. 2 . 1 . Acier :

L'objectif de cette partie est de tracer les courbes de polarisation, les courbes de Tafel et l'extrapolation des paramètres cinétiques de la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M et le cuivre dans un milieu HNO₃ 1M; en l'absence et en présence de différents inhibiteurs (Acide Ascorbique, Acide palmitique, Acide Stéarique, Acide Oléique, Huile d'olive et l'huile végétale). Celles ci ont été obtenues après stabilisation du potentiel de corrosion à la température ambiante.

Le suivi de potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps dans le premier milieu corrosif HCl (1M) est donné par la figure 37.

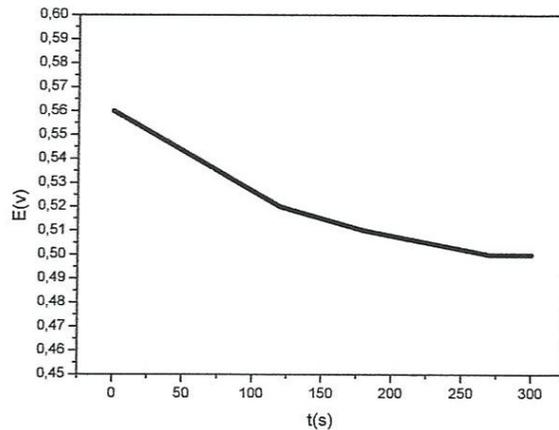


Figure. 37: Variation de potentiel de corrosion en fonction temps d'immersion.

D'après cette figure, le potentiel de corrosion (E_{corr}) tend à se stabiliser à une valeur de - 0,50 V/Ag/AgCl après 270 secondes d'immersion. Cette valeur de potentiel sera prise comme référence par la suite.

La figures 38 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques (Tafel) de l'acier A9M, en milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs testés.

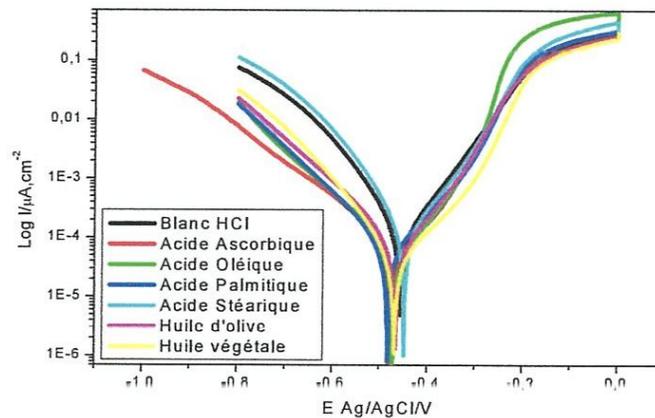


Figure. 38: Courbes de Tafel de l'acier A9M dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs.

Pour connaître le type d'inhibiteur, nous avons comparé la courbe de Tafel de chaque inhibiteur avec celle du blanc (Fer dans HCl seul).

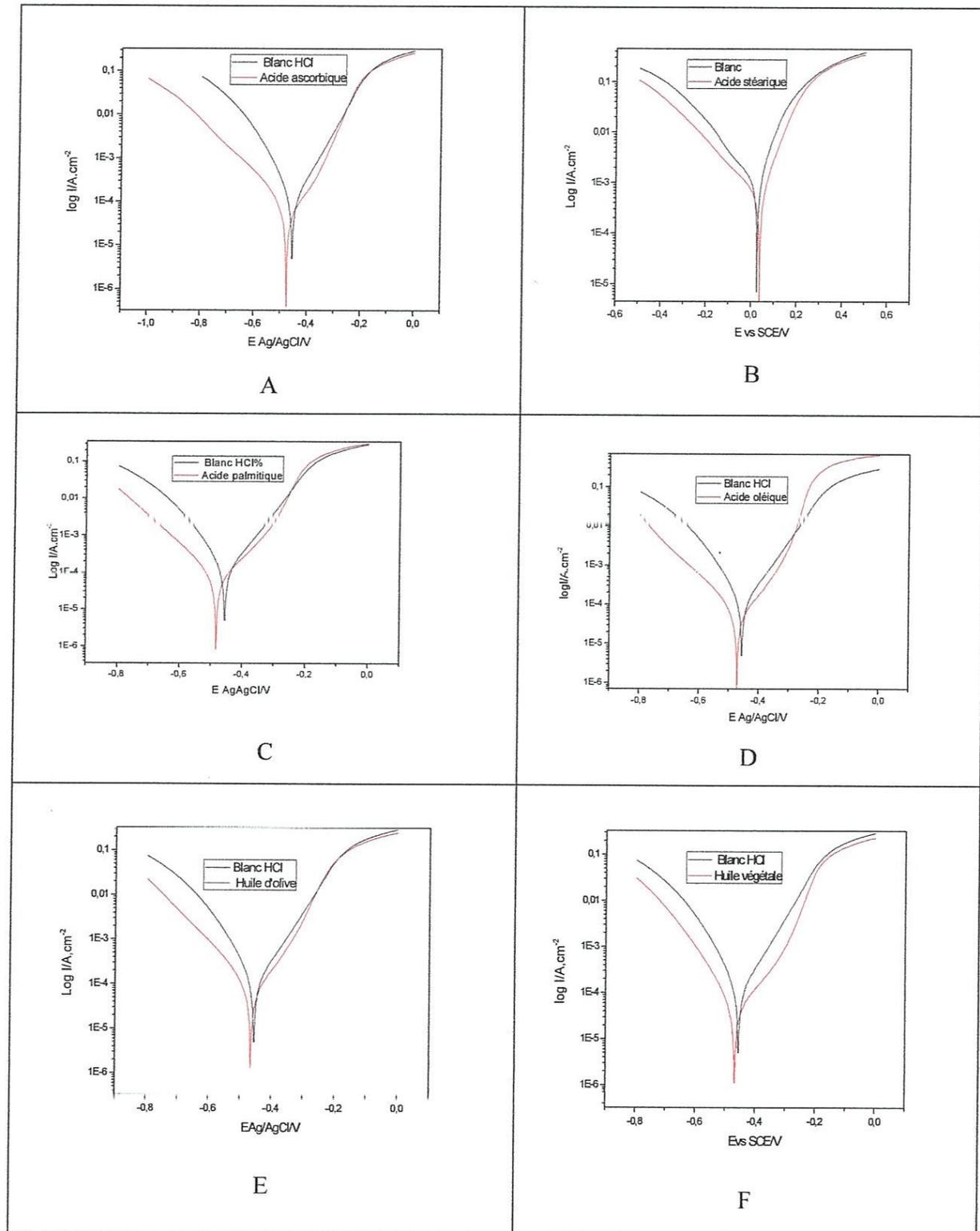
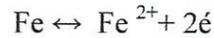
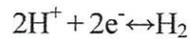


Figure. 39: Courbes de polarisation de l'acier A9M dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec l'addition de l'inhibiteurs.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibition. En effet, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus négatives (moins nobles), l'ajout de l'inhibiteur dans la solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution de métal donnée par la réaction :

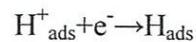


Et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton



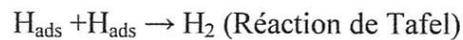
On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [69].

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



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

- Soit purement chimique :



- Soit électrochimique :



Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier A9M selon un mécanisme d'activation pure.

Les paramètres électrochimiques qui peuvent être tirés de ces courbes sont la densité de courant de corrosion, le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_c), la pente de Tafel anodique (b_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion.

Les densités de courant de corrosion ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Le tableau ci-dessus regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues. La densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de tafel cathodique (bc) et anodique (ba).

Tableau. 14: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A9M dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs testés :

Inhibiteur	C_{inh}	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^{-2}$)	bc	ba	EI(%)
Blanc	-	-444	12	-5.502	1.989	-
Acide Ascorbique	$10^{-3}M$	-474	2.9	-4.563	2.081	75.83%
Acide Stéarique	$0.5 \times 10^{-3}M$	-446	13	-5.494	2.230	-
Acide Palmitique	$0.5 \times 10^{-3}M$	-472	2.5	-7.368	1.603	79.17%
Acide Oléique	2mL/L	-472	3.1	-7.792	0.873	74.17%
Huile d'olive	2mL/L	-464	3.8	-6.988	2.228	68.33%
Huile Végétale	2mL/L	-464	8.9	-7.007	2.261	25.83%

L'analyse du tableau 14 et des courbes de polarisation précédemment obtenus nous permet de constater pour tous les inhibiteurs :

Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant. La légère modification des pentes de Tafel cathodique, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montrent que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure.

L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ces sites actifs.

De la même manière, dans le domaine anodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons pour tous les inhibiteurs étudiés, la présence de deux portions linéaires dans le cas d'une forte surtension anodique (potentiel appliqué à l'échantillon allant jusqu'à 0 Ag/AgCl/V).

Lorsqu'un potentiel de désorption est dépassé, l'acide oléique et palmitique n'ont pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques; la densité de courant anodique croît alors rapidement et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevées.

La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel de désorption est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface du métal. Pour les autres inhibiteurs, même si l'inhibiteur se résorbe de la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodique restent légèrement inférieures à celles du blanc.

De manière générale, les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que l'inhibiteur réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

V. 2 . 2 . Cuivre :

Nous avons effectué aussi des tests de corrosion sur le cuivre en absence et présence de deux inhibiteurs qui ont donné des résultats encourageants à savoir : l'acide ascorbique et oléique. La figures 40 représente les courbes de polarisation cathodique et anodique de cuivre, en milieu HNO_3 1M sans et avec addition des inhibiteurs.

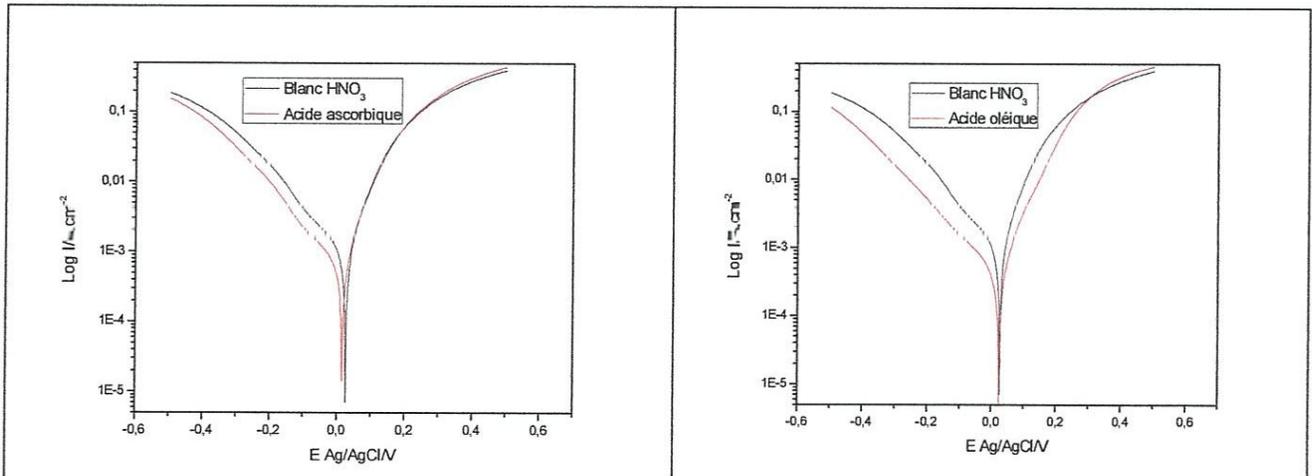


Figure. 40: Courbes de polarisation de cuivre dans HNO_3 1M obtenues à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs.

Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau 15.

Pour connaître le type d'inhibiteur, nous avons comparé la courbe de Tafel de chaque inhibiteur avec celle du blanc (cuivre dans HNO₃).

Le tableau ci dessus regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}).

Tableau. 15: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de cuivre dans HNO₃ 1M sans et avec addition des inhibiteurs testés :

Inhibiteur	C _{inh}	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu A/cm^{-2}$)	ba	bc	EI(%)
Blanc	-	24	100	-2.8561	1.8975	-
Acide Ascorbique	10 ⁻³ M	17.2	48	-3.52825	2.0361	52.00%
Acide Oléique	2mL/L	20.7	52	-4.33746	1.8346	48.00%

Aux termes de ces résultats, les remarques suivantes peuvent être exprimées :

L'addition de ces molécules au milieu corrosif s'accompagne d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs négatives.

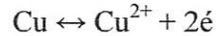
L'analyse des résultats obtenus montre que l'acide ascorbique a un effet protecteur vis-à-vis de la corrosion du cuivre dans le milieu d'acide nitrique (HNO₃). Ceci se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion dans le domaine cathodique. Cette diminution correspond à la réaction suivante:



Par ailleurs, nous observons que la courbe anodique n'est pas affectée par la présence de l'acide ascorbique, ce qui mit en évidence le caractère cathodique de ce dernier.

Pour l'acide oléique, les deux courbes anodique et cathodique ont été modifiées par rapport à celles du blanc. Ce qui confirme le caractère mixte de ce dernier.

La diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution de métal décrite par la réaction :



Les produits de corrosion des métaux étudiés en absence et en présence des inhibiteurs testés ont été analysés par spectrophotométrie UV-visible.

L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à des groupements insaturés covalents appelés chromophores.

Le spectre UV visible de la solution de HCl seul après immersion de l'acier contient deux bandes : la première vers 232 nm et la deuxième vers 334 nm, ces deux bandes sont propres au cation métallique Fe^{2+} .

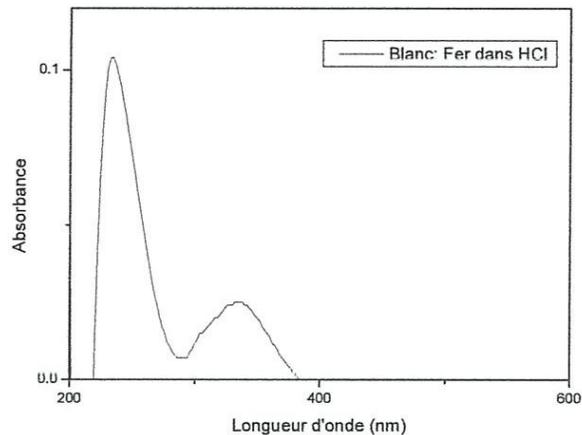


Figure. 41: Spectre UV-visible d'une solution de HCl (1M) après immersion de l'acier.

A l'exception de l'acide ascorbique, l'apparition des bandes propres au cation Fe^{2+} dans les spectres enregistrés pour les solutions de HCl en présence d'inhibiteurs (acide oléique, palmitique, stéarique, huile d'olive, huile de pomace et huile végétale) après immersion de l'acier. Là aussi nous constatons la diminution de l'absorbance due à l'inhibiteur après immersion de l'acier, cette diminution peut être expliquée par la formation d'une couche protectrice sur l'acier. A titre d'exemple, la figure ci-dessous représente le spectre UV-visible de l'acide oléique avant et après immersion de l'acier.

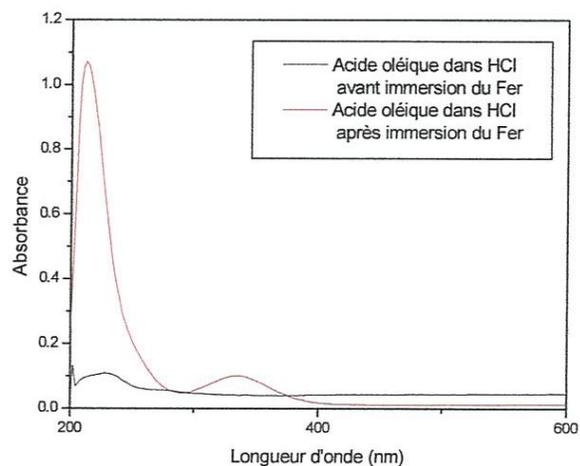


Figure. 42: Spectre UV-visible d'une solution de HCL (1M) en présence de l'acide oléique avant et après immersion de l'acier.

Dans le cas de l'acide ascorbique, nous pouvons constater l'apparition d'une nouvelle bande d'absorbance à environ 220 nm après immersion de l'acier et la disparition de la bande vers 334nm (figure 43 cela peut être attribué à la formation d'une nouvelle espèce ou d'un complexe entre acide ascorbique et le cation métallique).

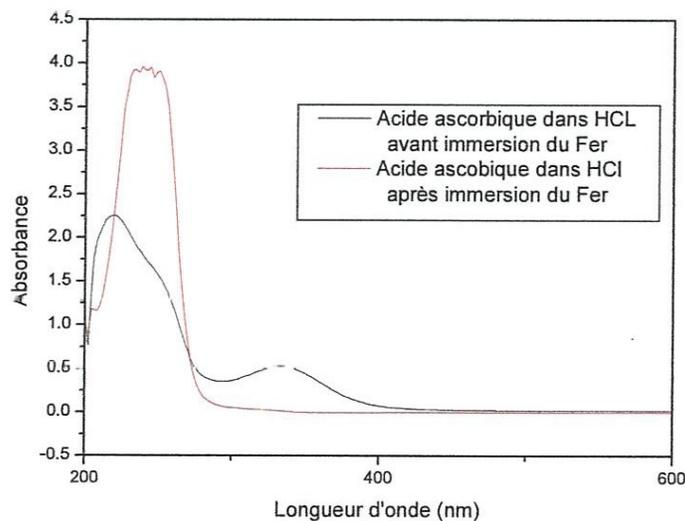


Figure. 43: Spectre UV-visible d'une solution de HCL (1M) en présence de l'acide ascorbique avant et après immersion de l'acier.

Analyse de surface :

L'étude de la morphologie de surface des échantillons a été effectuée à l'aide du microscope à balayage électronique (TESCAN) en l'absence et en présence des inhibiteurs.

La figure. 44 montre les images morphologiques de la surface de l'acier avant et après immersion dans une solution d'HCl. En absence d'inhibiteur, la corrosion l'acier a commencé le long de frontières des grains où des creux sont observés. En présence de l'inhibiteur, l'observation au microscope électronique à balayage permet de constater la présence d'une couche d'inhibiteur sur la surface (une seule phase couvrant la surface métallique a été observée).

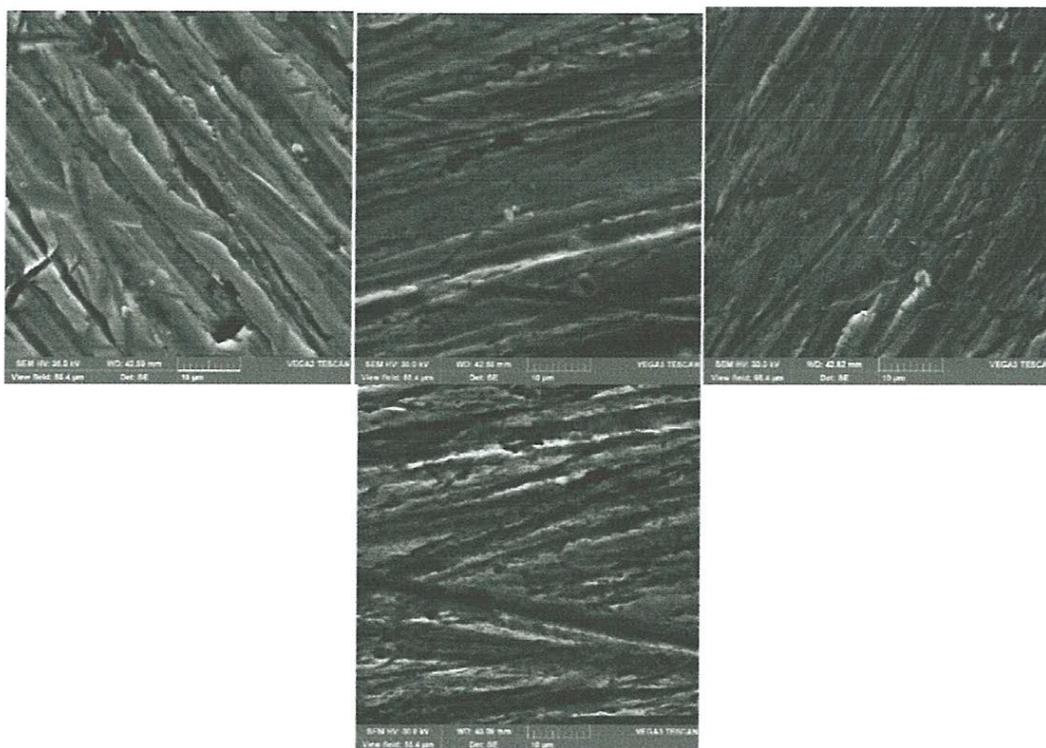


Figure. 44: Images MEB de la surface de l'acier avant et après immersion dans une solution d'HCl, avec ajout le d'acide ascorbique et avec ajout de l'acide oléique respectivement.

Nous constatons également des différences de l'état de surface en présence de l'acide ascorbique et l'acide oléique, ce qui indique que ces produits ne présentent pas le même pouvoir protectif.

Les images MEB de la surface du cuivre avant et après immersion dans une solution d' HNO_3 sont regroupées dans la figure. 45. En absence d'inhibiteur, on constate l'apparition des zones. En présence de l'inhibiteur, l'observation au microscope électronique à balayage permet de constater la présence d'une couche d'inhibiteur sur la surface.

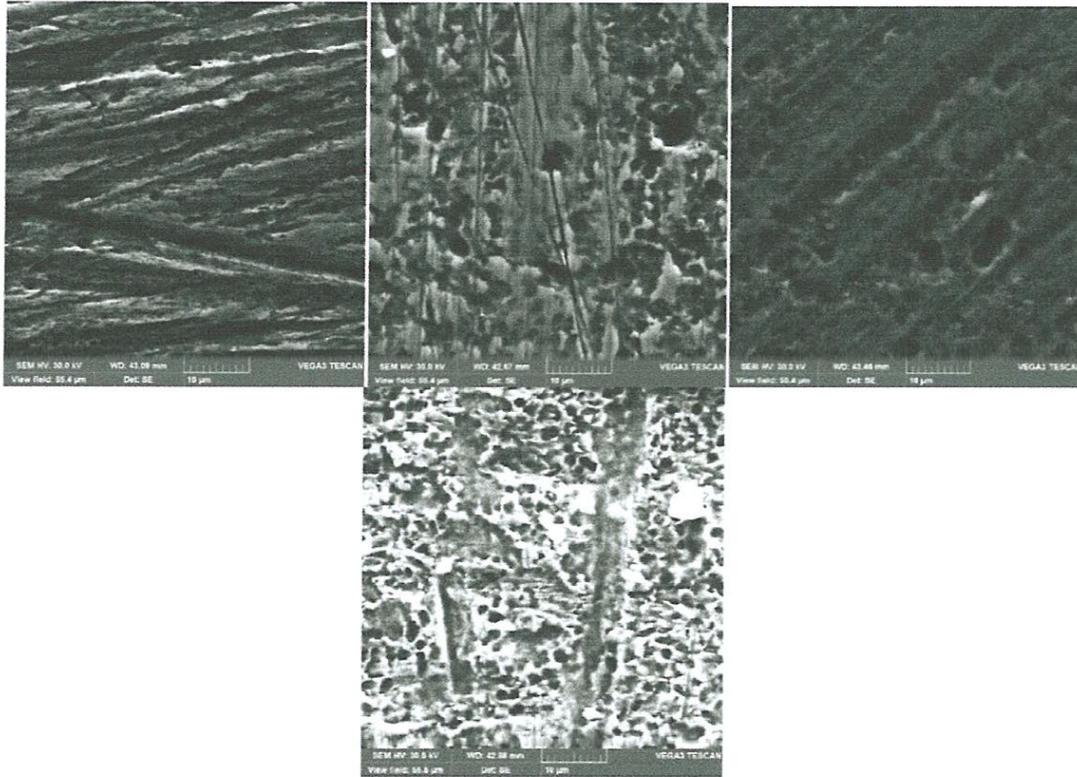


Figure. 45: Images MEB de la surface du cuivre avant et après immersion dans une solution d' HNO_3 , avec ajout de l'acide ascorbique et avec ajout de l'acide oléique respectivement.

Nous constatons également des différences de l'état de surface en présence de l'acide ascorbique et l'acide oléique, ce qui indique que ces produits ne présentent pas le même pouvoir protectif.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur des inhibiteurs d'origine naturel tel que : l'acide Ascorbique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide stéarique, l'huile d'olive, l'huile végétale et l'huile de pomace vis-à-vis de la corrosion de acier A9M dans le milieu d'acide chlorhydrique 1M et le cuivre dans l'acide nitrique 1M.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier et du cuivre dans un milieu acide, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion, notamment la température, la concentration et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse et des mesures électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et augmente avec la température.

Les inhibiteurs qui présentent une bonne efficacité inhibitrice sont:

Acide ascorbique avec un pouvoir inhibiteur de 90.08 % pour une concentration de 8×10^{-4} M. l'acide oléique peut atteindre une valeur de 86.12 % pour une concentration de 0.6 mL/L.

Une efficacité de 74.58% est obtenue en utilisant l'acide stéarique pour une concentration de 4×10^{-4} M. Alors l'acide palmitique atteint une valeur de 73.82 % pour une concentration de 10^{-5} M.

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de la physisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier sauf pour l'acide palmitique elle est de nature chimique.

Le modèle de l'isotherme de Langmuir est adopté pour l'acide oléique et l'acide stéarique et leur adsorption se traduit par la formation d'une monocouche, par contre le modèle Frumkin est sélectionné pour l'acide ascorbique, huile d'olive et huile végétale. Quant à l'acide palmitique et l'huile de pomace obéissent au modèle de Temkin.

Les mesures électrochimiques confirment le caractère mixte des inhibiteurs étudiés et montrent clairement que tous les inhibiteurs réduisent la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

L'acide ascorbique et l'acide oléique ont été testés aussi sur le cuivre et les résultats trouvés sont très encourageants. Acide ascorbique atteint une efficacité de 98.78 % pour une concentration de 6×10^{-3} Mol/L. Tandis que, l'acide oléique présente une efficacité maximale de 97.74 % pour une concentration de 2 mL/L. L'adsorption de ces deux inhibiteurs est réalisée par des liaisons faibles (des liaisons électrostatiques sur le cuivre) et elle obéit au modèle de Langmuir.

Les mesures électrochimiques confirment le caractère cathodique de l'acide ascorbique et un caractère mixte de l'acide oléique.

Les images MEB de la surface des métaux avant et après corrosion en présence et en absence d'inhibiteurs montrent la présence d'une couche d'inhibiteur la surface.

à la

Références :

- [1] E. Bardal ; Corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [2] B. Normad, B. Balland; Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; Presses polytechniques (2004).
- [3] <http://www.grtg.dz/home/index.php?page=article&id=38>. (Consulté le 30 décembre 2014).
- [4] D. Landolt ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [5] I. Ichchou, Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Thèse de Magister en chimie (2011).
- [6] <Http://univ-biskra.dz/enseignant/Bensaada/corrosion.pdf> (Consulté le 18 décembre 2014).
- [7] F. Schoefs., M. Andre., J. Bazin., C. Fouache., H. Payraudeau ; Techniques de réparation des pathologies de corrosion des structures métalliques analysent technico-économique. Rapport, France, (2003) 34.
- [8] <Www.systemx.fr/meca/cm/ESDEP/.../L4A-5.pdf> (Consulté le 30 décembre 2014).
- [9] L. Paugam, D. Festy, S.Pineau, N. Menard, P. Carpentier, B. Benaïssa ; Comportement électrochimique des structures métalliques portuaires en site marnant maritime et estuarien : monitoring de critères de protection cathodique. 5èmes journées d'Aix de la Protection Cathodique - Théorie et pratique pour tous secteurs d'application (2011) 1.
- [10] G. TrabANELLI., V. Carassiti; Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York (1970).
- [11] S. Bradford; Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [12] D. Landolt. Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press Lausanne (2007)
- [13] Comité des techniciens, chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Corrosion et inhibition des puits, Collectes éditions technique (1981).
- [14] M. Benaïcha, A. Y. Messal, Mémoire de Master en Génie chimique (2013).
- [15] I. Felhosi., J. Telegdi., G. Palinkas ; Electrochimica Acta, 47 (2002) 2335.
- [16] F. Khoukhi ; L'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasique, Thèse doctorant (2008).
- [17] A.D. Mercer, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann.Univ. Ferrara, Italy, (1985) 729.

- [18] A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy. (1975) 517.
- [19] F. Abdelali, Synthèses et caractérisations de nouvelles Molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition Application à la protection du cuivre en milieux Acides, Thèse de doctorat d'état en chimie (2007).
- [20] 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, Thèse de magister en chimie (2013).
- [21] F. Abdelali, Synthèses et caractérisations de nouvelles Molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition Application à la protection du cuivre en milieux Acides, Thèse de doctorat d'état en chimie (2007).
- [22] Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, (1983) 469.
- [23] L. Sail., F. Ghomari., A. Khelidj 1., A. Bezzar., O. Benali; Leb. Sci. J. 14 (2013) 87
- [24] M. Benaicha, A. Y. Messai ; Etude l'effet inhibitrice de (N-mésitylimidazole) contre la corrosion d'acier (XC70) dans un milieu acide (H₂SO₄ 0.5 M) par la méthode de dosage volumétrique, Thèse de magister en chimie (2013).
- [25] P.B Raja, M.G. Sethuraman; Mater. Lett. 62 (2008) 113.
- [26] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy, Corros. Sci. 48 (2006) 2765.
- [27] M. Kliskic., J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic; J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 823.
- [28] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113.
- [29] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem. Soc. 25 (1972) 116.
- [30] I. Putilova, S. Balezin, V. Barannik ; Metallic inhibiteurs de corrosion, New York, Pergamon Press (1960).
- [31] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy; Corros. Sci. 47 (2005) 385.
- [32] A.Y. El-Etre; Corros. Sci. 45 (2003) 2485.
- [33] M.A. Quraishi; proceedings of the Corrosion, (2004) Paper No. 04411. NACE International, Houston, TX
- [34] R.M Saleh, A.A. Ismail, A.A El Hosary ; Br. Corros. J. 17 (1982) 131.
- [35] K. Pravinar, A. Hussein, G. Varkey, G. Singh; Transaction of the SAEST, 28 (1993) 8.
- [36] H. Al-Sehaibani; Mater. Wissen Werkst. Tech. 31(2000) 1060.
- [37] S. Subhashini, J. Camel Pract. Res. 11 (2004) 27.

- [38] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M Benkaddour, *J. Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199.
- [39] M. Bouklah, B. Hammouti; *Electrochim. Acta* 24 (2006) 457.
- [40] M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti; *Pigm. Resin Technol.* 35 (2006) 95.
- [41] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues; *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848.
- [42] M.H. Hussin, M. J. Kassim ; *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 461.
- [43] S. Deng, X. Li; *Corros. Sci.* 55 (2012) 407.
- [44] O.L. Riggs., *Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition in Corrosion Inhibitors* by C.C. Nathan (ed.) NACE (1973).
- [45] D. Bouknana, B. Hammouti, A. Bouyanzer, A. Aouniti, M. Sbaa ; *J. Chem. Pharm. Res.* 2013, 5(12)1179;
- [46] A.M. Al-Mayouf, M. Khan, A.A. Mousa, S.A. Al-Mazroa, H.Z. Alkhathlan; *Arabian. J. Chem.* (2014) 7, 340.
- [47] N.A. Odewunmi ; *J. Environ. Chem. Eng.* 3(2015) 286
- [48] O.K. Abiola, E.M. Odin, D.N. Olowoyo, T.A. Adeloye ; *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 25 (2011) 475.
- [49] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi; *Corros. Sci.* 51 (2009) 1935.
- [50] O.K. Abiola, Y. Tobun, *Chin. Chem. Lett.* 21 (2010) 1449.
- [51] A.Y. El-Etre, *J. Colloid Interface Sci.*, 314 (2007) 578.
- [52] A.Y. El-Etre ; *J. Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 8521.
- [53] C.A. Da Silva Riehl, A.G. Torres, E. D'Elia ; *Corros. Sci.*, 53. (2011) 2385
- [54] D. Ben Hmamou, R. Salghi, L.H. Bazzi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, L. Bammou, L. Bazzi, A. Bouyanzer ; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1303.
- [55] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, L. H.. Bazzi, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou ; *J. Int. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2361.
- [56] L. Afia, R. Salghi, L. Bammou, El. Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, A. Bouyanzer, *J. Saudi Chem. Soc.* (2011) doi:10.1016/j.jscs.2011.05.008.
- [57] M. Znini, M. Bouklah, L. Majidi, S. Kharchouf, A. Aouniti, A. Bouyanzer, B. Hammouti, J. Costa, S.S. Al-Deyab ; *J. Int. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 691.
- [58] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi ; *Mater. Lett.* 60 (2006) 2840.
- [59] A. Bouyanzer, B. Hammouti ; *Pigm. Resin Technol.*, 33 (2004) 287.
- [60] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour ; *Pigm. Resin Technol.*, 33 (2004)26.

[61] N. Lahhit, A. Bouyanzer, J. M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi ; J. Costa., C. Jama, F. Bentiss, L. Majidi ; *Port. Electrochim. Acta*, 29 (2011) 127.

[62] M. Lebrini, Synthèses et études physicochimique de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat en structure et dynamique des systèmes réactifs (2005).

[63] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide>.

[64] S. Ouchenane, influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier a37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. Coli, Thèse de Doctorat en Chimie-Physique des matériaux (2013).

[65] F. Khouikhi, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz). Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, Algérie (2007).

[66] M. Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), thèse Docteur en Chimie (2013).

[67] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appi. Surf. Sci.* 249 (2005) 375.

[68] O. Radovico, *Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1990) 330.

[69] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76 (1988) 36.