

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

Génie des Procédé

OPTION : GENIE CHIMIQUE

Présenté par

GOUDJIL FADILA & ZAITRI SARAH

Thème

**UTILISATION DES HUILES ESSENTIELLES DE PLANTES
COMME INHIBITEURS DE CORROSION DE L'ACIER
DANS LE MILIEU ACIDE.**

Soutenu le ... septembre 2020

Devant le jury composé de :

Pr ZAMOUCHE

Président

M^{elle} KHENNICHE

Examineur

M^{elle} R. AITOUT

Professeur

UAM, Béjaïa

Encadreur

Année : 2019/2020

Résumé

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Mais l'inconvénient principal, est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne. Pour cela, des recherches ont été récemment menées vers l'utilisation des huiles essentielles d'origine naturelle comme inhibiteurs de corrosion, car ces substances n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisantes.

En raison de la crise sanitaire causée par le covid-19, ce mémoire de master est dédié à une étude bibliographique sur les travaux de recherche de la littérature lié à l'application des huiles essentielles des plantes utilisées comme des inhibiteurs de corrosion en milieu acide. Nous nous sommes plus basés sur l'étude de l'huile essentielle d'Eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans HCl 0,5M, en moyen de différentes techniques électrochimiques et de caractérisation de surface. Les résultats obtenus indiquent que le composé présente une efficacité inhibitrice très satisfaisante et se comporte comme un inhibiteur mixte. Cependant cette efficacité inhibitrice se voit diminuer avec l'augmentation de la température.

Mots clés : acier, corrosion, inhibiteurs de corrosion, huile essentiel, électrochimie.

Abstract

A corrosion inhibitor must lower the corrosion rate of the metal while retaining the physico-chemical characteristics of the latter. But the main downside is that most of these inhibitors are toxic or carcinogenic and harmful to the environment even though their inhibitory effectiveness is good. For this research has recently been carried out towards the use of essential oils of natural origin as corrosion inhibitors, because these substances do not harm the environment and are ecologically satisfactory.

Due to the health crisis caused by covid-19, this master's thesis is dedicated to a synthesis of the majority of the contributions published in the literature, on the use of essential oil of plants as inhibitor of corrosion in the acidic medium.

We are more based on the study of Eucalyptus essential oil as a corrosion inhibitor of mild steel in 0.5M HCl, using different electrochemical and surface characterization techniques.

The results obtained showed that the Eucalyptus essential oil could serve as an effective inhibitor of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. However, corrosion rate increased with increasing temperature.

Key words: steel, corrosion, corrosion inhibitors, essential oil, electrochemical.

Avant tout, nous tenons à remercier celui qui nous a créé, protégé, aidé et qui nous a donné entre bien d'autres, la patience et le courage pour accomplir entre autres mon mémoire Master dans les meilleures conditions en disant « Dieu Merci ».

Tout d'abord, nous tenons particulièrement à remercier notre encadreur M^{lle} R.AITOUT Professeur à la Faculté de Technologie, pour son encadrement, sa disponibilité, les discussions constructives et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions également les membres du jury pour accepter de juger notre travail.

Nous n'oublions pas un vif remerciement à nos familles qui n'ont jamais arrêté de nous soutenir.

Nous tenons aussi à exprimer nos sincères remerciements à tous nos camarades de la promotion et toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire de près ou de loin.

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant sa gratitude et sa reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail à :

« Tout ceux qui croient à la beauté de leurs rêves »

GOUDJIL FADILA & ZAITRI SARAH

b_a et b_c : Les coefficients de Tafel (mV/dec)

E_{corr} : Potentiel de Corrosion

I_{corr} (mA): Courant de Corrosion en mA

C_{O_2} : Concentration en oxygène dissous de la solution (mol/l)

D_{O_2} : Coefficient de diffusion (cm²/s)

δ : Épaisseur de la couche de diffusion (cm)

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : Constante de Faraday = 96485 (C/mol)

v_{corr} : vitesse de corrosion (mm/an)

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: Perte de masse par unité de temps (g/an)

ρ : Masse volumique du métal (g/cm³)

S : Surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm²)

R_p : Résistance de polarisation (ohm.cm²)

SIE: Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

R_e : Résistance à l'électrolyte (ohm.cm²)

R_t : Résistance de transfert (ohm.cm²)

$V_{I_{corr}}$: vitesse de corrosion sans inhibiteur.

$V_{i_{corr}}$: vitesse de corrosion avec inhibiteur.

V_{des} : vitesse de désorption

V_{ads} : vitesse d'adsorption

Θ : taux de recouvrement

a : est une constante d'interaction entre particules adsorbées,

b : désigne le coefficient d'adsorption

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

HE : huile essentielle

ECS : électrode au calomel saturé

(C_{dc}) : Capacité de double couche

ϵ_0 : Permittivité

W_{corr} et W^0_{corr} sont les masses perdues pour l'acier doux en présence et en absence de l'HE

Liste des figures

Figure I.1 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique

Figure I.2 : Corrosion du fer en milieu acide

Figure I.3 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C

Figure I.4 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert

Figure I.5 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple)

Figure I.6 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

Figure I.7 : Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

Figure I.8 : diagramme montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte

Figure I.9: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

Figure II.1 : Montage d'entraînement à la vapeur

Figure II.2 : Montage d'entraînement à la vapeur au laboratoire

Figure II.3 : Montage d'hydrodistillation

Figure III.1: Image des feuilles d'*E. camaldulensi*.

Figure III.2 : Tracés de Nyquist en absence et en présence de différentes concentrations d'huile d'Eucalyptus dans HCl 0,5M.

Figure III.3 : Courbes de Tafel relatives à l'acier dans HCl 0.5M sans et avec HE à différentes concentrations.

Figure III.4 : Variation de v_c (corrosion rate : CR) dans HCl 0,5M sur la surface d'acier sans et avec de la concentration optimale de l'huile essentielle à différentes températures.

Figure III.5 : Tracés d'Arrhenius de $\ln CR$ vs. $1/T$ pour l'acier doux dans HCl 0,5M en absence et en présence d'huile essentielle à la concentration optimale (5,0 g/L).

Figure III. 6: Tracés d'Arrhenius de $\ln CR/T$ vs. $1/T$ pour l'acier dans HCl 0,5M en absence et en présence de l'huile essentielle à la concentration optimale (5,0 g/L).

Figure III. 7: Spectre IR d'huile Eucalyptus et de l'échantillon d'acier doux en poudre.

Figure III.8: Spectre IR d'huile d'Eucalyptus.

Figure III. 9: Molécules d'Eucalyptus : 17a-Citronellal, 17b-Citronellol, 17c-Isopulegol, 17d-linalool, 17e-1,8- Cineole and 17f- β -pinene

Figure III.10 : Surface de l'électrode d'acier avant immersion.

Figure III.11 : Surface d'acier après immersion dans HCl 0,5M sans inhibiteur.

Figure III.11 : Surface d'acier après immersion dans HCl 0,5M avec inhibiteur.

Liste des tableaux :

Table III. 1 : % des principaux composants de l'huile Eucalyptus

Table III.2 : Paramètres de corrosion obtenus par des mesures d'impédance pour l'acier doux dans HCl 0,5M à différentes concentrations d'huile d'Eucalyptus.

Tableau III.3 : Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau III.4 : Paramètres de Corrosion pour l'acier doux dans HCl 0,5M en absence et en présence de la concentration optimale de l'huile essentielle à différentes températures.

Tableau III.5 : Paramètre d'activation E_a , ΔH_a et ΔS_a pour la dissolution de l'acier doux dans HCl 0.5M en absence et en présence d'huile essentielle à la concentration optimale.

Tableau III.6: Pics IR d'huile Eucalyptus et de l'échantillon d'acier doux en poudre.

Tableau III.7: Pics IR d'huile d'Eucalyptus.

Sommaire

Introduction générale	1
Référence bibliographiques	3

Chapitre I : Corrosion et protection

I.1- Généralités sur la corrosion	4
I.1.1- Définition de la corrosion	4
I.1.1.1- Selon la norme ISO 8044	4
I.1.1.2- Selon NACE	4
I.1.2- Mécanisme de corrosion	5
I.1.3- Mécanisme d'attaque du fer	7
I.1.3.1- Réactions de corrosion	7
I.1.3.2- Réactions partielles	8
I.1.4- Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer	8
I.1.5- Différents modes de la corrosion	9
I.1.5.1- Corrosion chimique (direct)	9
I.1.5.2- Corrosion biochimique (bactérienne en absence d'O ₂)	10
I.1.5.3- Corrosion électrochimiques	10
I.1.6- Approche cinétique du comportement d'un métal	10
I.1.6.1- Le contrôle par des processus de transfert de charge	10
I.1.6.2- Le contrôle par des processus de transfert de matière	11
I.1.6.3- Le contrôle mixte	12
I.1.7- Méthodes d'évaluation de la corrosion	12
I.1.7.1- La gravimétrie (perte de masse)	13
I.1.7.2- Méthodes électrochimiques	13
I.1.7.2.1- Méthodes stationnaires	13
• Méthode des droites de Tafel	13
• Résistance de polarisation R _p (dite de Stern et Geary)	14
I.1.7.2.2- Méthodes transitoires	15
• Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	15
I.1.8- La lutte contre la corrosion	16
I.1.8.1- Protection cathodique	16

I.1.8.1.1- courant impose	16
I.1.8.1.2- anode sacrificielle	17
I.1.8.2- <i>Protection anodique</i>	17
I.1.8.3- <i>protection par revêtement</i>	17
I.1.8.3.1-Revêtement métallique	17
I.1.8.3.2- Revêtement non métallique	17
I.1.9- Protection par inhibiteurs de corrosion	18
I.1.9.1- <i>Historique</i>	18
I.1.9.2- <i>Définition des inhibiteurs</i>	18
I.1.9.3- <i>Propriétés</i>	19
I.1.9.4- <i>Les conditions de fonctionnement d'un inhibiteur</i>	19
I.1.9.5- <i>Classification des inhibiteurs</i>	20
I.1.9.5.1- <i>Par réaction partielle</i>	20
• Cathodique	20
• Anodique	20
• Mixtes	21
I.1.9.5.2- <i>Par domaine d'application</i>	21
I.1.9.5.3- <i>Par la nature (composition chimique)</i>	22
• Inhibiteur organique	22
• Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)	22
I.1.9.6- <i>Inhibition par adsorption</i>	22
I.1.9.6.1- <i>Adsorption physique</i>	23
I.1.9.6.2- <i>Adsorption chimique (chimisorption)</i>	23
I.1.9.7- <i>Isotherme d'adsorption</i>	24
I.1.9.7.1- <i>Isotherme de Langmuir</i>	24
I.1.9.7.2- <i>Isotherme de Temkin</i>	25
I.1.9.7.3- <i>Isotherme de Frumkin</i>	25
Référence bibliographiques	27

Chapitre II : Huiles essentielles et leur application comme inhibiteurs de corrosion

II.1- Définition d'une huile essentielle	29
II.2- Marché mondial des huiles essentielles	30

II.3- Composition chimique des huiles essentielles	31
II.4- Méthodes et équipement d'extraction	31
II.4.1- <i>Extraction par entraînement à la vapeur d'eau</i>	31
II.4.2- <i>Hydrodistillation des huiles essentielles</i>	32
II.4.3- <i>Extraction des huiles essentielles par des solvants chimiques</i>	33
II.5-Domaines d'utilisation des huiles essentielles	33
II.5.1- <i>En pharmacie</i>	33
II.5.2- <i>En cosmétique</i>	34
II.5.3- <i>En Parfumerie</i>	34
II.5.4- <i>En industrie agroalimentaire</i>	34
II.5.5- <i>En dentisterie</i>	35
II.5.6- <i>En diverses industries</i>	35
II.6- Application des huiles essentielles comme inhibiteurs de corrosion	35
Référence bibliographiques	39

Chapitre III : application de l'huile essentielle de la plante d'Eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone.

III.1-Introduction	42
III.2- Présentation botanique de la plante d'eucalyptus	42
III.3- Caractérisation et composition chimique de l'huile essentielle	43
III.4- Préparation des échantillons de l'acier doux	43
III.5-Résultats et discussion de l'application de l'huile essentielle d'eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans HCl 0,5M	43
III.5.1- Mesures électrochimiques	43
III.5.1.1- Mesures d'impédance électrochimique	44
III.5.1.2- Courbes de polarisation de Tafel	46
III.5.2- Etude de la perte de poids	49
III.5.3- Spectroscopie Infrarouge de la transformée de Fourier (FTIR).....	53
III.5.4- Mécanisme d'inhibition de l'acier doux dans la solution HCl	54
III.5.5- Microscopie optique	55
III.6- Conclusion	56
Référence bibliographiques	58
Conclusion générale	60

Introduction Générale

Les aciers sont les alliages à base de fer [1], ils sont largement employés dans l'industrie vue leurs bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi leur faible coût, les raisons pour lesquels ils étés employée dans tous les domaines : le bâtiment et construction, les boites de conserves alimentaires, les composés électroniques, industrie pétrolière...etc.

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature [2]. Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. On peut d'ailleurs noter que la corrosion ne fait que conduire à l'état originel du métal, celui-ci existant dans la nature sous forme d'oxydes, de sulfures ou de carbonates, à l'exception de ceux qui, comme le platine, l'or, peuvent être trouvés dans le sol à l'état métallique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises [1].

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... Le milieu agressif constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques [3].

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection par traitements de surface, la protection cathodique et anodique, protection par une anode sacrificielle et la protection par passivation, ou bien par une intervention a partir du milieu par l'utilisation des inhibiteurs. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion [4].

Les inhibiteurs de corrosion sont principalement utilisés pour augmenter la durée de vie des métaux, en particulier dans les milieux acide, mais la plupart d'entre eux sont dangereux pour l'être humain et l'environnement. En raison de leurs toxicités les recherches sont actuellement orientées vers l'utilisation des produits d'origine naturelle comme

inhibiteurs de corrosion, vue leurs propriétés efficace et écologiques avec toujours un faible coût par rapport a ceux qui sont synthétisés ainsi qu'ils sont aisément disponible, biodégradable et renouvelable [5, 6].

Par conséquent, depuis quelques années un intérêt tout particulier a été apporté à l'activité anticorrosive des huiles essentielles du fait de leur caractère non toxique et de leur bonne biodégradabilité. Le pouvoir inhibiteur de ces huiles essentielles ont été très souvent déterminés en présence d'acide chlorhydrique comme solution corrosive [7-14].

L'objectif de ce travail est de tester une nouvelle formulation inhibitrice qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. L'inhibiteur étudié est une huile essentielle de la plante d'Eucalyptus, qui pousse abondamment dans la région de Bejaïa. Cette plante est utilisée dans plusieurs domaines tels que la pharmacie, le cosmétique. Elle est obtenue par les méthodes d'extraction comme extraction par entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation ...etc.

Pour des raisons de la crise sanitaire causée par la pandémie de la Covid-19, ce mémoire de Master est rédigé en se basant uniquement sur une recherche bibliographique et s'articule autour de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** : consiste en une étude bibliographique dans laquelle nous avons présenté des généralités sur la corrosion et sa protection.
- **Le deuxième chapitre** : présente des généralités sur les huiles essentiels, leur domaine d'utilisation et leur application comme inhibiteurs de corrosion.
- **Le troisième chapitre** : est dédié à une étude bibliographique d'un travail de recherche publié consacré à une application de l'huile essentielle de la plante d'Eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide.

Enfin nous finirons par une conclusion générale dont laquelle nous rapporterons l'ensemble des résultats et perspectives concernant l'application des huiles essentielles en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Aida, « Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCL 0.5M et NaCL 3% », mémoire pour l'obtention du diplôme de magister, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2010.
- [2] A. AIT AGHZZAF, « Argiles en tant que Réservoirs d'Inhibiteurs de Corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux (ARIC) », thèse en Cotutelle, Université de Lorraine, 2014.
- [3] Z. KHIATI, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [4] I. BOUALI, « Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de doctorat, université de Lorraine, 2018.
- [5] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti , *Arabian Journal of chemistry* (2012) 5, 467-474
- [6] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J. -M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti and L. Majidi .*Surface Review and letters* , Vol. 16, No. 1 (2009) 49-54.
- [7] L. Bammou, B. Chebli, R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, M. Mihit, H. Idrissi, *Green Chemistry Letters and Reviews.*; 3(3)(2010) 173-178.
- [8] L. Bammou, M. Mihit, R. Salghi, A. Bouyanzer, S. S. Al-Deyab, L. Bazzi, B. Hammouti, *International Journal of Electrochemical Science.*, 6(2011) 1454-1467.
- [9] A. F. Gualdrón, E. N. Becerra, D. Y., Peña, J. C., Gutiérrez, H. Q. Becerra, *Journal of Materials and Environmental Science.*, 4(1)(2013)143-158.
- [10] J. Halambek, A. Žutinić, K. Berković, *International Journal of Electrochemical Science.*, 8(9)(2013) 11201-11214.
- [11] N. Lahhit, A. Bouyanzer, J.M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi, J. Costa, C. Jama, F. Bentiss, Majidi, *Electrochimica Acta.*, 29(2)(2011)127-138.
- [12] J. H.Potgieter, P. A. Olubambi, N. P., Thanjekwayo, *Journal of Metallurgical Engineering.*, 1(2)(2012) 41-47.
- [13] M. Znini, M. Bouklah, L. Majidi, S. Kharchouf, A. Aouniti, A. Bouyanzer, S.S. Al-Deyab, *International Journal of Electrochemical Science.*, 6(3)(2011)691-704.
- [14] M. Znini, J. Paolini, L. Majidi, J.M.. Desjobert, J. Costa, N. Lahhit, A. Bouyanzer, *Research on Chemical Intermediates.* 38(2) (2012) 669-683.

CHAPITRE I

CORROSION ET PROTECTION

Ce chapitre a pour but de présenter une brève synthèse sur les généralités de la corrosion et son inhibition, suivie de la description des méthodes de protection usuelles.

.

I.1- Généralités sur la corrosion

I.1.1- Définition de la corrosion

Étymologiquement, le mot « corrosion » provient du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer et de façon générale, la corrosion est souvent définie comme l'altération d'un matériau ou d'une structure par réaction chimique ou physicochimique avec le milieu qui l'environne.

Toutefois, une multitude de définitions plus ou moins différentes peuvent être rencontrées :

I.1.1.1- Selon la norme internationale ISO 8044 du 15 août 1999 :

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [1].

I.1.1.2- Selon «National Association of Corrosion Engineers» NACE (la norme ISO 15156):

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

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est à dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature [3]. Ceci provient du fait qu'à l'exception des métaux nobles (or, platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale des oxydes, sulfures, sulfates, carbonates et silicates [4].

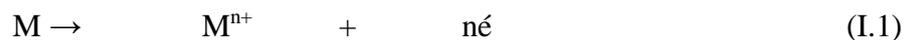
I.1.2. Mécanisme de corrosion :

Le mécanisme de corrosion peut être défini comme un enchaînement ordonné de fait ou de phénomènes expliquant la transformation physico-chimique du métal sous l'action de facteurs extérieurs aboutissant au faciès de corrosion.

Ce processus est dominé par la nature électrochimique des réactions mises en jeu à la surface métallique. Ces dernières sont de deux types : anodique et cathodique.

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par les réactions suivantes:

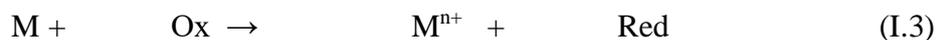
- La réaction anodique correspond à une oxydation d'un élément du matériau métallique :



Tandis que la réaction cathodique correspond à une réduction d'un oxydant du milieu environnant :



- La combinaison de ces réactions constitue une réaction d'oxydo-réduction :



Où :

M est le métal, Ox l'oxydant, Mⁿ⁺ un ion métallique et Red le réducteur [5].

Les différentes étapes qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblées sur le schéma de la figure I.1 :

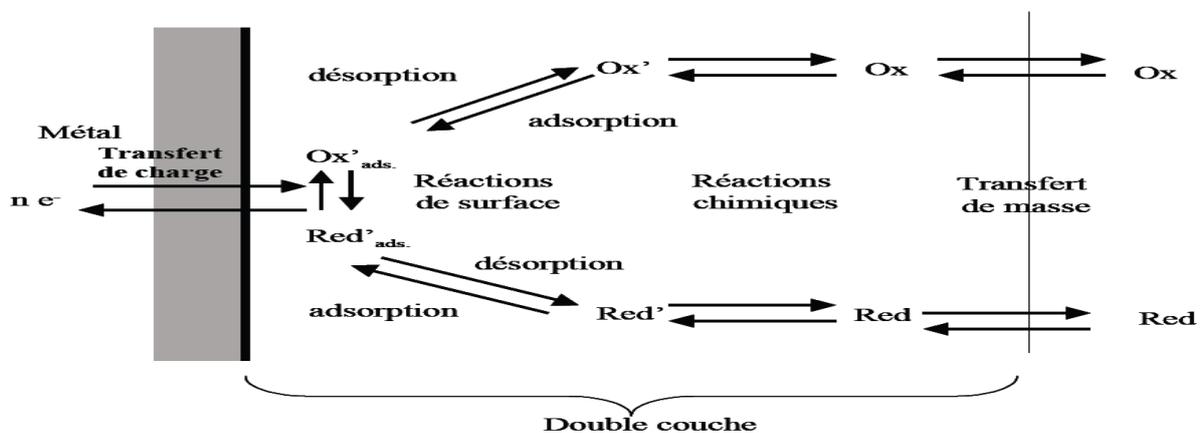


Figure I.1 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique.

Où :

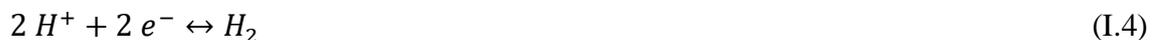
- ✓ Le transfert de masse : c'est le transfert de matière entre la surface de l'électrode et la solution. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents : la migration, la diffusion et la convection.
- ✓ Le transfert de charge : c'est le transfert des électrons à l'interface de l'électrode et plus précisément dans la double couche.
- ✓ Des réactions chimiques : elles peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons. Ces réactions peuvent être par exemple des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons.
- ✓ Des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.
- ✓ Interface électrode-solution : c'est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre [6].

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^+ (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu [7]:

- Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions M^{n+} : (réaction I.1)

- Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion:

- *En milieu acide et désaéré:*



- *En milieu acide et aéré:*



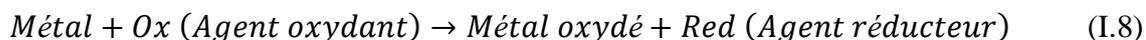
- *En milieu neutre ou basique et désaéré:*



- *En milieu neutre ou basique et aéré:*



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit:



Ainsi, pour le métal fer, objet de notre étude, nous donnons ci-après quelques informations du comportement de ce métal en corrosion.

I.1.3- Mécanisme d'attaque du fer

I.1.3.1- Réactions de corrosion :

La corrosion de fer en milieu acide (figure I.2) est due à la réaction (I.9) :

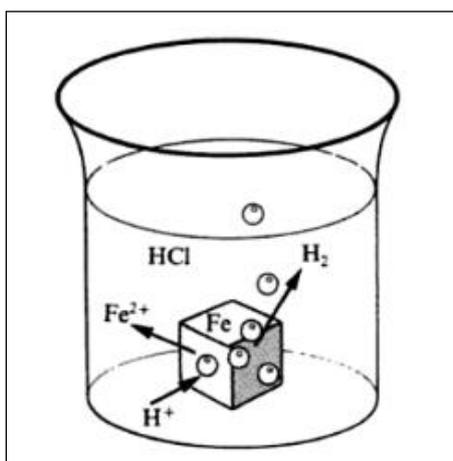


Figure I.2 : Corrosion du fer en milieu acide.

En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence d'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille, $FeOOH$.

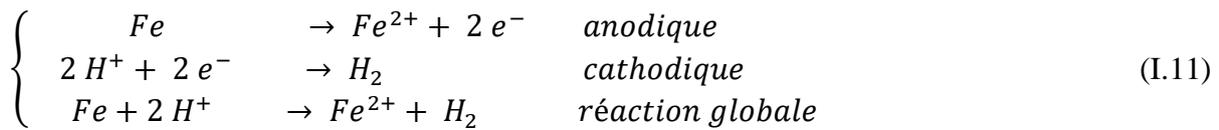


L'oxygène contribue également à la corrosion des métaux en milieu acide. Cependant, sa concentration est tellement inférieure à celle des protons qu'on néglige le plus souvent son effet. L'équation (I.10) fait également apparaître l'eau car, en l'absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif seulement à température élevée, (plusieurs centaines de degrés

Celsius). Pour cette raison, on distingue la corrosion humide, ou corrosion à température ambiante, de la corrosion sèche, ou corrosion à haute température [8].

I.1.3.2- Réactions partielles :

Toute réaction d'oxydo-réduction se compose de deux réactions partielles: la réaction partielle d'oxydation ou *réaction partielle anodique*, et la réaction partielle de réduction ou *réaction partielle cathodique*. Ainsi pour la réaction (I.9):



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydo-réduction, contrairement à la réaction globale [8].

I.1.4- Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer [9]

POURBAIX a défini, sous forme de diagrammes potentiel-pH, les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes. Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

Ainsi, ils permettent de distinguer les domaines où il y a:

- ❖ **Immunité du métal:** dans ce domaine le métal est thermodynamiquement inattaquable en absence de courant extérieur, en pratique, cet état n'est observé que pour les métaux nobles.
- ❖ **Corrosion du métal:** le métal est soumis thermodynamiquement à une corrosion sous l'influence d'hétérogénéité.
- ❖ **Passivation du métal:** le métal thermodynamiquement attaqué peut être protégé par la formation d'un composé insoluble à savoir la formation d'une couche d'oxyde résistant.
- ❖ Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

La figure I.3 montre un exemple de diagramme potentiel-pH pour le fer. L'oxyde ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10^{-6} moles par litre.

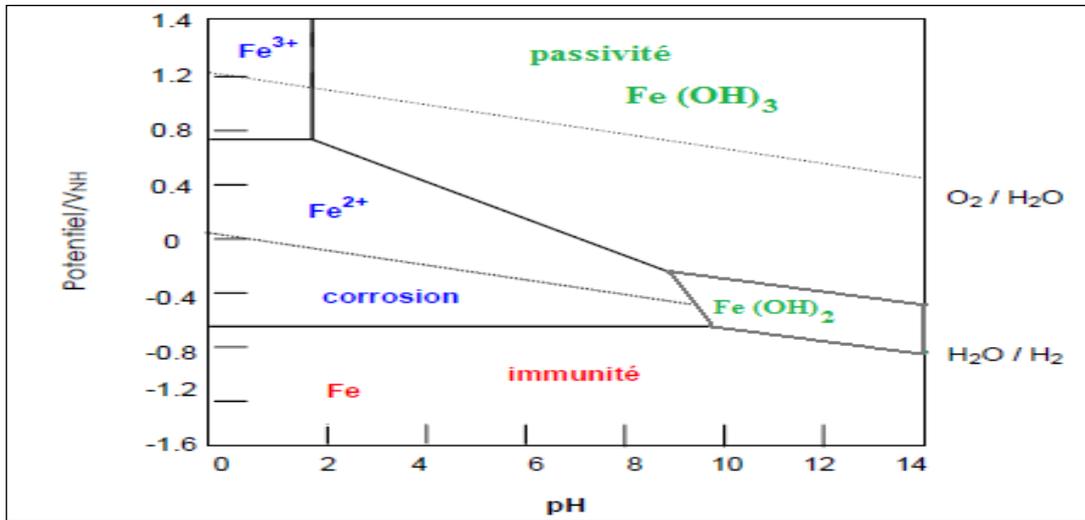


Figure I.3 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C.

D'après ce diagramme, où le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin, il résiste à la corrosion car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxyde sont pratiquement insolubles.

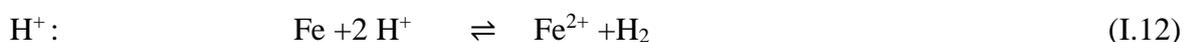
I.1.5- Différents modes de la corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion d'un métal: chimique, électrochimique ou biochimique.

I.1.5.1-Corrosion chimique (direct) :

Ça concerne tout les cas l'interaction chimique direct des matériaux et des espèces ou des mélanges non métallique tel que l'eau, gaz, agressif à haut température (CO₂, SO₂); elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

C'est le cas par exemple d'une tige de fer pur totalement immergée dans une solution d'acide diluée et parfaitement agitée [10]. Il y a transfert direct du réducteur Fe à l'oxydant



I.1.5.2- Corrosion biochimique (bactérienne en absence d'O₂) :

C'est l'attaque bactérienne des matériaux en particulier dans les terrains humides ou marécageux riche en soufre (sols anaérobies). On les rencontre également en milieu urbain dans les zones où il y a eu des fuites dégouts. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [11].

I.1.5.3- Corrosion électrochimiques:

C'est le phénomène de corrosion la plus fréquente et le plus dangereux pour les métaux, elle se manifeste quand il y a une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif. Cette réaction est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique [10, 12].

I.1.6- Approche cinétique du comportement d'un métal

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution. Théoriquement, elle peut donc être directement évaluée à partir de la mesure de la densité de courant et de la connaissance de chacune des cinétiques des réactions individuelles cathodiques et anodiques. De plus, la vitesse globale dépend de la cinétique de chacune des étapes de la réaction de corrosion, puisque la cinétique de l'étape la plus lente contrôle l'ensemble du processus. Les conditions de transport de matière (pour alimenter la surface en produits réactionnels ou pour remettre les espèces solubles en milieu homogène) peuvent ainsi être prépondérantes.

En pratique, la cinétique de corrosion peut globalement être contrôlée par trois principaux régimes:

I.1.6.1-Le contrôle par des processus de transfert de charge (figure 1.4):

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces rédox dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique.

La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet alors de décrire le comportement du système selon l'équation :

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \left[2,3 \frac{(E-E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \left[2,3 \frac{(E-E_{corr})}{b_c} \right] \right\} \quad (I.13)$$

b_a et b_c (appelés les coefficients de Tafel) étant des paramètres faisant intervenir des données cinétiques.

Cette expression, permettant d'obtenir simplement la valeur du courant du système, est valable sous certaines conditions :

- il n'y a pas de chute ohmique dans l'électrolyte et les films de surface,

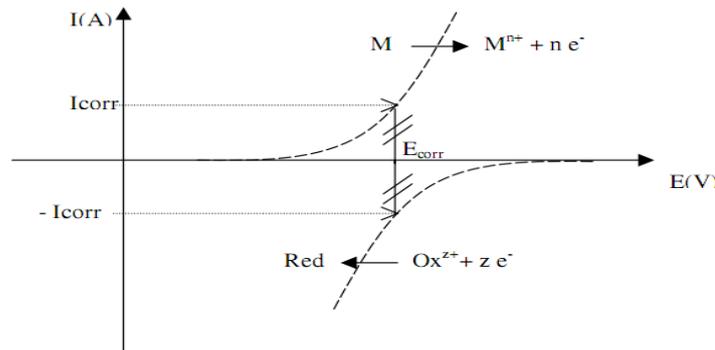


Figure I.4 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert.

- il n'y a pas de limitation due à la diffusion,
- le potentiel de corrosion E_{corr} n'est pas trop proche du potentiel réversible de chacune des réactions élémentaires,
 - le métal joue simultanément le rôle d'anode et de cathode,
 - il n'y a pas de réaction électrochimique secondaire, mais un moteur de corrosion exclusif.

I.1.6.2-Le contrôle par des processus de transfert de matière (figure 1.5):

Ce phénomène est rencontré notamment en solution aérée. En effet, dans un tel milieu, la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution et la réaction est alors limitée par le transfert de matière.

La position du palier «limite» de diffusion détermine dans ce cas, en général, la valeur de I_{corr} : le courant de corrosion est directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans la solution:

$$I_{corr} = I_{lim} = \frac{n F C_{O_2} D_{O_2}}{\delta \times 10^{-3}} \tag{I.14}$$

Avec

C_{O_2} : Concentration en oxygène dissous de la solution (mol/l)

D_{O_2} : Coefficient de diffusion (cm²/s)

δ : Épaisseur de la couche de diffusion (cm)

n : Nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction d'électrode)

F : Constante de Faraday = 96485 (C/mol)

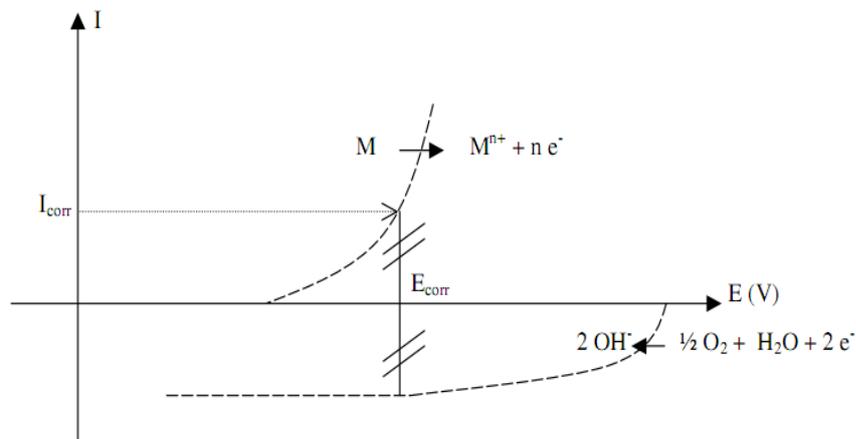


Figure I.5 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple).

I.1.6.3- Le contrôle mixte:

Par opposition au cas où une étape d'une réaction électrochimique contrôle la cinétique globale et pour lequel la réponse du système au signal d'entrée dépend préférentiellement de la constante de vitesse de cette étape, dans le cas d'un contrôle mixte, la réponse dépend de plusieurs constantes de vitesse et les phénomènes sont nettement plus compliqués.

I.1.7- Méthodes d'évaluation de la corrosion :

Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisées et les plus citées dans la littérature sont les suivantes :

I.1.7.1- La gravimétrie (perte de masse) :

La vitesse de corrosion (v_{corr}) peut être exprimée en termes de perte de masse, elle consiste à exposer des échantillons du métal étudié dans un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse avant et après chaque essaie. On exprime la vitesse de corrosion v_{corr} par la relation:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho.S.\Delta t} \quad (I.15)$$

Avec v_{corr} : vitesse de corrosion (mm/an)

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: Perte de masse par unité de temps (g/an)

ρ : Masse volumique du métal (g/cm³)

S : Surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm²)

I.1.7.2- Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées pour l'évaluation de la vitesse de corrosion peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

I.1.7.2.1-Méthodes stationnaires:

- **Méthode des droites de Tafel:**

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer (éq. I.13). Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densité de courant) = $f(E)$ (figure 1.6), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} .

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}.t.M}{n.F.\rho} \quad (I.16)$$

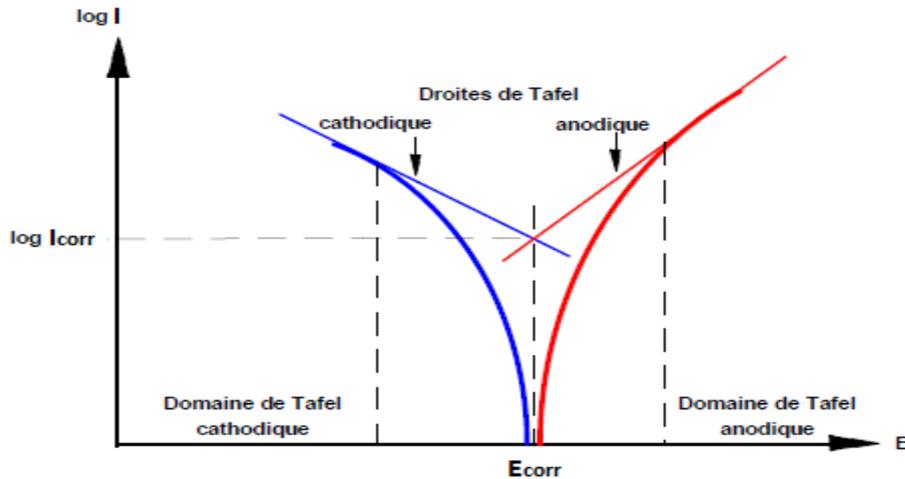


Figure I.6 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations:

- ✓ les écarts de potentiel imposés à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV); il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✓ les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

- **Resistance de polarisation R_p (dite de Stern et Geary) :**

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à I proche de 0, de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} . La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer (éq.I.13) et elle nécessite donc les mêmes hypothèses que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{avec} \quad B = \text{constante} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (\text{I.17})$$

Cette constante B , mettant en jeu un certain nombre de constantes cinétiques, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel, avec les inconvénients déjà signalés, en particulier les modifications d'état de surface de l'électrode qui peuvent être relativement importantes. Il est toutefois possible de déterminer B par calibration à partir de mesures de pertes de masse.

I.1.7.2.2- Méthodes transitoires :

- **Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE):**

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs ou selfiques de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique (figure I.7).

Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert R_t , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relation du même type que celle établie dans le cas précédent:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_t} \quad \text{avec} \quad B = \text{constante} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (\text{I.18})$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'expliciter les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

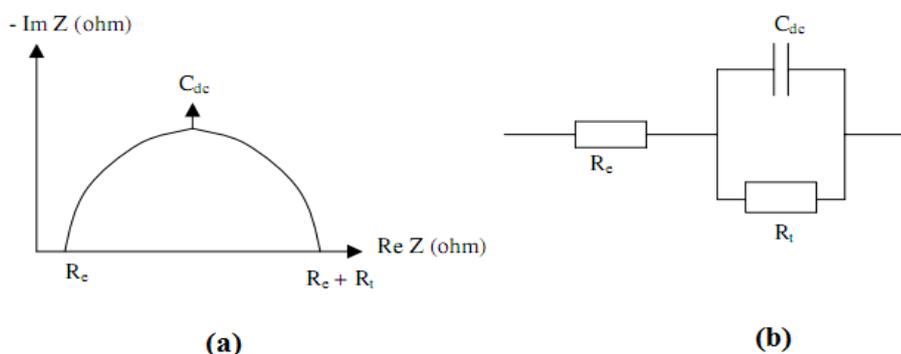


Figure I.7 : Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique. (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist), (b) circuit électrique équivalent.

I.1.8 La lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. En matière de protection contre la corrosion, plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après:

- ✓ prévention par une forme adaptée des pièces;
- ✓ prévention par un choix judicieux des matériaux;
- ✓ protection par revêtements;
- ✓ protection par inhibiteurs;
- ✓ protection électrochimique [8].

I.1.8.1- Protection cathodique :

La protection cathodique est utilisée souvent pour protéger les structures lourdes en acier tel que les installations chimiques, les conduites enterrées, les bateaux. Elle pourra se faire soit par :

I.1.8.1.1- courant imposé :

Ce mode de protection est appelé, plus communément, protection par soutirage. Il permet de protéger certaines pièces très sensibles ou d'accès difficile, comme canalisation en contact avec le milieu corrosif. Elle consiste à faire circuler un courant cathodique en abaissant le potentiel de la pièce. Il se produit alors une réduction accélérée de l'eau et de

l'oxygène sur la pièce, et pas ou très peu d'oxydation du métal. Cela revient à faire une électrolyse de l'eau en se servant des pièces à protéger comme cathode.

I.1.8.1.2- anode sacrificielle :

L'anode sacrificielle forme une pile avec la structure à protéger qui joue le rôle de cathode, elle doit posséder un potentiel inférieur que l'on veut protéger.

I.1.8.2- Protection anodique :

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive. Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux qui peuvent être passifs. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée car, elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [13, 14].

I.1.8.3- Protection par revêtement [15, 16] :

La technique de revêtement utilise pour lutter contre la corrosion par la modification de l'interface métal-solution par élaboration d'un revêtement protecteur, métallique ou non métallique.

I.1.8.3.1- revêtement métallique :

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat on distingue deux types de revêtements métalliques :

- ✓ ceux plus nobles que le substrat cathodique,
- ✓ ceux moins nobles que le substrat anodique.

I.1.8.3.2- Revêtements non métalliques :

Ces procédés consistent à former une barrière plus ou moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique, ils sont classés en trois familles :

- ✓ Revêtements en bitumes (utilisés souvent pour les structures enterrées).
- ✓ Revêtements polymériques (thermoplastes, caoutchoucs, thermodurcissables).

- ✓ Peintures et vernis.

I.1.9- Protection par inhibiteurs de corrosion :

Alors que la corrosion est devenue un phénomène bien connu dans tous les domaines de l'activité industrielle. Son impact dévastateur est minimisé ou combattu par l'utilisation des inhibiteurs soit synthétisés ou naturels. Actuellement des recherches ont été orientées vers l'utilisation des produits naturels tels que les huiles et les extraits de plantes comme agents anticorrosion qui sont inoffensifs pour l'être humain et l'environnement [17].

I.1.9.1- Historique :

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [18]. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé [19].

I.1.9.2- Définition des inhibiteurs :

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement.

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 » [20].

Conformément à la définition donnée par l’association américaine “National Association of Corrosion Engineers (NACE)”, un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [21].

1.1.9.3-Propriétés :

En dehors de tout mécanisme d’action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

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

Comme la propriété essentielle d’un inhibiteur est de diminuer la vitesse de corrosion d’un métal, son efficacité est exprimée par la relation :

$$E_{\text{eff}} = \frac{V_{\text{icorr}} - V_{\text{icorr}}}{V_{\text{icorr}}} \quad (\text{I.19})$$

Avec :

V_{icorr} : vitesse de corrosion sans inhibiteur.

V_{icorr} : vitesse de corrosion avec inhibiteur.

1.1.9.4-Les conditions de fonctionnement d’un inhibiteur :

- ✓ La nature du métal : un inhibiteur efficace sur le fer ne l’est nécessairement sur le cuivre.

- ✓ La propreté de la surface métallique : une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants.
- ✓ La nature de milieu : la présence d'ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) peut modifier le comportement d'un inhibiteur, de même que l'agitation du milieu corrosif et sa teneur en oxygène dissous.
- ✓ La concentration en inhibiteur : il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut dépasser.
- ✓ La température : l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée (destruction de la molécule, désorption de la surface).

I.1.9.5-Classification des inhibiteurs :

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances sont classées par plusieurs façons [22-25] :

- ✓ Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteur cathodique, anodique ou mixtes).
- ✓ Par domaine d'application (milieu aqueux, milieu organique et phase gazeux).
- ✓ Par la nature (la formation des produits : inhibiteur organique ou minéraux).

I.1.9.5.1-Par réaction partielle :

Selon les différents mécanismes de la protection, on distingue trois types d'inhibiteurs :

- **Cathodique :**

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réaction cathodique et donc déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. Ils s'adsorbent sur les sites cathodiques où se produit la réduction des protons ou de l'oxygène dissous et se précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides.

- **Anodique :**

Les inhibiteurs anodiques se traduisent par le ralentissement de la réaction anodique et donc par la diminution de la densité de courant anodique et le déplacement de potentiel de corrosion vers les valeurs positives. L'inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques où les atomes métalliques passent en solution. Ce sont généralement des composés

inorganiques qui forment un film passif protecteur sur l'anode. L'intérêt de ce genre d'inhibiteur réside en sa capacité à recouvrir l'ensemble de l'anode. Mais le danger est que, en cas de concentration insuffisante en inhibiteur, la surface anodique restée non protégée subit une corrosion accélérée appelée corrosion par piqûre.

- **Mixtes :**

Ces inhibiteurs agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion. Généralement ils agissent par l'adsorption extérieure au-dessus de la surface de l'acier en contact avec l'inhibiteur et forment par conséquent une couche protectrice mince.

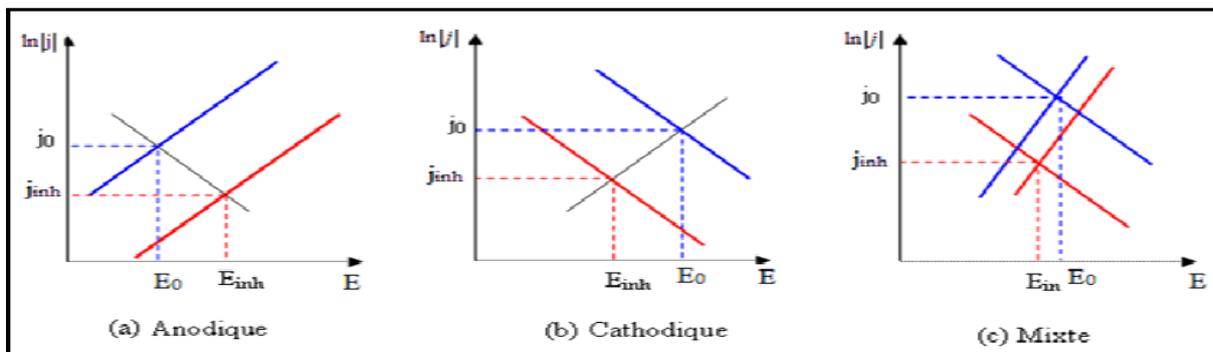


Figure I.8 : diagramme montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte.

I.1.9.5.2-Par domaine d'application :

Bien que leur utilisation puisse théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- ✓ En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- ✓ En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.
- ✓ Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage:

instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines [23].

I.1.9.5.3-Par la nature de l'inhibiteur (composition chimique) [2, 23-25]

- **Inhibiteur organique**

Les inhibiteurs organiques sont Souvent dérivés de sous-produits de l'industrie pétrolière, ils renferment au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

Ils sont généralement utilisés en milieu acide. Cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Ces inhibiteurs sont utilisés dans les grands domaines comme les traitements des eaux (eaux sanitaires, eau de refroidissement ...), l'industrie pétrolière (installation de forage, raffinage, transport et de stockage ...), et aussi les additifs anticorrosion dans les peintures... etc.

- **Les inhibiteurs minéraux (inorganiques):**

Les composés minéraux sont utilisés généralement en milieu quasi-neutre. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} .

Il est à noter qu'on utilise de moins en moins les molécules minérales comme inhibiteur de corrosion à cause de leur effet néfaste sur l'environnement. Toutefois, de nouveaux complexes organométalliques efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

I.1.9.6- Inhibition par adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques actives. Ce manque est donc comblé en essayant de capter les molécules se trouvant à proximité de la surface. Il existe deux adsorptions distinctes [22, 23, 25] :

I.1.9.6.1-Adsorption physique :

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types de liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P, S porteurs de doublets libres).

La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0). Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 . Les forces d'adsorption électrostatique sont généralement faibles, peuvent également être résorbés facilement.

I.1.9.6.2- Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation, elle consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique. Les liaisons chimiques formées sont plus stables avec des énergies de liaisons plus importantes. Les électrons proviennent en grande partie de la présence de doublets non liants des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P... qui sont des atomes d'une grande électronégativité.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphonate)....

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure I.9).

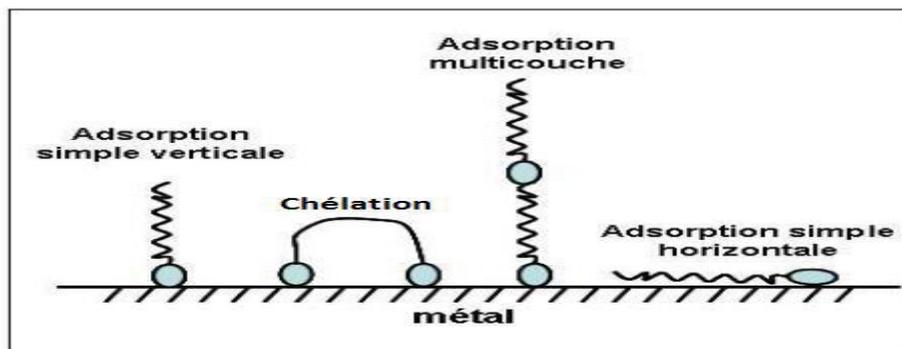


Figure I.9: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.1.9.7- Isotherme d'adsorption :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par des isothermes suivantes: Langmuir, Temkin et Frumkin

I.1.9.7.1- Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption (V_{ads}) est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée ($1-\theta$), sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur (taux de recouvrement) ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta) C_{inh} \quad (I.20)$$

Inversement, la vitesse de désorption (V_{des}) est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (I.21)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des} \theta \quad (I.22)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\theta / (1 - \theta) = (K_{ads} / K_{des}) C_{inh} = b C_{inh} \quad (I.23)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = (b C_{inh}) / (1 + b C_{inh}) \quad (I.24)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

I.1.9.7.2- Isotherme de Temkin :

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \exp [(a\theta) - 1] / [1 - (-a (1 - \theta))] \quad (I.25)$$

Où :

a : est une constante d'interaction entre particules adsorbées,

b : désigne le coefficient d'adsorption

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

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

I.1.9.7.3- Isotherme de Frumkin :

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (I.26)$$

Le paramètre «a» possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

Remarque :

Si «a» est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives.

Si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] International Organization for Standardization (ISO) 1999. ISO 8044 Corrosion of Metals and Alloys-Basic Terms and Definitions, Trilingual version.
- [2] NACE : National Association of Corrosion Engineers, Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection*, 4(1)(1965)79-80.
- [3] C .VARGEL « le comportement de l'aluminium et de ses alliages » DUNOD Technique (1979) 25-105.
- [4] M .POURBAIX «leçons de corrosion électrochimique» éd. Cebelcor (1976).
- [5] E. VEGA, «Altération des objets ferreux archéologiques du site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle) Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes» ; thèse de Doctorat de l'UTBM-UFC ; Université de Belfort Montbéliard (2004).
- [6] S. LAPUERTA (2005) , Etude de la corrosion du fer à l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons , thèse de doctorat Spécialité physique nucléaire, diplôme de doctorat, l'Université Claude Bernard Lyon-I.
- [7] B. Messaoudi «Etude du comportement anodique du manganèse: données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques» thèse de docteur d'état, Université de Sétif (2003).
- [8] D. Landolt «Corrosion et chimie de surface des métaux» presses polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [9] M. Pourbaix «Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C» Gauthier-Villars&Cie, Paris (1963) p. 312-313.
- [10] H.TEGHIDET, L. ZAIDI. « Etude de la corrosion et de la cinétique de dissolution anodique du manganèse métallique en milieu acide sulfurique (0.1M) : Effet de la nature et de la concentration des additifs NaOH et NH₃» Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia (2002).
- [11] Y .AMRANI, C.REKKAD. « Protection de la corrosion de l'acier au carbone par l'inhibiteur issu du copolymère poly (aniline-co-orthomethoxyaniline) synthétisé par voie chimique» Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia (2006).
- [12] D .OUKIL. « Utilisation du copolymère conducteur composé de polypyrrole (PPy) et de poly orthométhomethoxyamine (pâma dans la protection du fer contre la corrosion » Mémoire de magister, Université de Bejaia (2002).

- [13] B. Agius, L.Bosio et A.Hugo-Le-Goff «Interaction photo-surface» et «Surfaces interfaces et films minces» éd. DUNOD, Paris (1990) p. 398-410.
- [14] P. BOMMERSBACH «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques» thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [15] T. Nguyen Le Hien «Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion» thèse de doctorat: Spécialité Electrochimie, Université Paris VI (2002).
- [16] Millazo «Electrochimie T2» éd. DUNOD, Paris (1989).
- [17] A. Zaabar, «Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCL 0.5M et NaCL 3% », mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira-Bejaia (2010).
- [18] E. Waldrip H. «Present Day of Condensate Well Corrosion» *Corros. Sci.* **4** (1948) 611.
- [19] E. Hamner Norman «Scope and importance of inhibitor technology» citée dans: éd. C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers (1973) p. 28-41.
- [20] G. TrabANELLI, V. Carassiti (1970), *Corrosion Science and Technology*: Plenum Press, New York.
- [21] S. Bradford (1992); *Corrosion and Protection*; Van Nostrand Reinhold, New York.
- [22] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère «Corrosion et anticorrosion» chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [23] D. Landolt «Corrosion et chimie de surfaces des métaux» Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12, Lausanne (1997).
- [24] G. TrabANELLI, V. Carassiti «Corrosion Science and Technology» Plenum Press, New York (1970).
- [25] S. Bradford «Corrosion and Protection» Van Nostrand Reinhold, New York (1992).

CHAPITRE II

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique sur l'application des inhibiteurs verts à base des huiles essentielles dans la lutte contre la corrosion.

II.1- Définition d'une huile essentielle :

Selon sa profession, chacun définira l'huile essentielle d'une manière différente. Une huile essentielle peut être un ensemble de molécules pour un chimiste, un arôme pour un parfumeur ou encore la quintessence ou l'esprit d'un végétal pour un alchimiste [1].

Elles se trouvent dans tous les organes de la plante : racines, fruits, graines, fleurs, feuilles, écorces, bois, etc. Elles se forment dans des cellules spécialisées, le plus souvent, regroupées en canaux ou en poches sécréteurs et elles sont ensuite transportées dans les différentes parties de la plante, lors de la croissance de cette dernière [2].

Avant tous, il ne faut pas confondre essence et huile essentielle. Une essence est une sécrétion naturelle élaborée par un organisme végétale tandis qu'une huile essentielle est un extrait naturel de plantes ou d'arbres aromatiques obtenu par distillation [1].

Le terme huiles essentielles (HEs) dérive de « quinta essentia », un nom donné par le médecin suisse Paracelsus aux extraits de plantes obtenues par distillation, il signifie la fragrance et la quintessence de la plante [2].

Une huile essentielle selon la pharmacopée est un produit de composition complexe renfermant des principes volatils contenus dans les végétaux [3]. Elle précise que la matière première peut être fraîche, flétrie, sèche, entière, contuses ou pulvérisée. Elle décrit sommairement les procédés d'obtention, précise que les huiles essentielles peuvent subir un traitement ultérieur approprié, destiné à éliminer partiellement ou totalement des constituants [4].

Une huile essentielle d'après l'agence nationale des médicaments et des produits de santé : «Produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition» [5].

L'huile essentielle est un extrait modifiée selon les procédés d'obtention mis en œuvre. Elle répond aux critères de la norme AFNOR NF 75-006 (Association Française de Normalisation) comme étant un «produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus, soit par distillation sèche. L'huile est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques» [1].

Cette définition basée sur les procédés d'extraction est restrictive car elle exclut les produits obtenus par d'autres procédés et en particulier ceux obtenus par l'extraction au solvant tels que la concrète et l'absolue [6].

La norme AFNOR définit une concrète comme «un extrait ayant une odeur et/ou une flaveur caractéristiques, constitué principalement de composés volatils et des produits cireux et gras non volatils d'une matière première naturelle». La concrète est obtenue par extraction au moyen d'un solvant non aqueux suivie de l'élimination de ce solvant par un procédé physique [6].

II.2- Marché mondial des huiles essentielles :

Ces dernières années, Le marché mondial des huiles essentielles est en nette évolution. Quelque 3000 types huiles essentielles sont connues, dont environ 300 sont d'une importance commerciale [7].

Les quantités d'huiles essentielles produites dans le monde varient considérablement. La production annuelle de quelques huiles essentielles dépasse 35 000 tonnes, alors que d'autres ne peuvent atteindre que quelques kilogrammes [8].

Il génère actuellement plusieurs milliards de dollars chaque année, le prix d'une huile essentielle se négociant entre 1,80 \$/kg pour celle d'orange à 120 000 \$/kg pour celle d'iris. Parmi les 300 000 espèces de plantes estimées, environ 10 % contiennent des huiles essentielles. Chaque continent et région possède sa propre flore et donc une production d'huiles essentielles caractéristiques. En revanche, si l'ensemble des pays du globe participent à la production d'huile essentielle, ce marché est essentiellement dominé par cinq pays [9].

En 2008, le Brésil et l'Inde se partageaient la moitié de ce marché avec des productions respectives de 28,6 % et 25,6 %. Suivent ensuite pour un tiers du marché les Etats-Unis, la Chine et l'Argentine avec des productions atteignant respectivement 16,8 %, 9,0 % et 4,9 %. Neuf pays avec des productions internes entre 0,1 et 2 % (France : 1 %) pèsent pour 10 % dans le marché. Enfin, les derniers 10 % se répartissent entre les autres pays du monde avec une production individuelle inférieure à 0,1 % [9].

La quantité produite des huiles essentielles qui dominant le marché sont celles d'orange (51 000 t), de menthe poivrée (32 000 t) et de citron (9 200 t). L'huile essentielle de lavandin grosso, principalement produite en France, occupe le 12^{ème} rang avec une production annuelle de 1 100 t [9].

L'évolution et l'importance du marché des huiles essentielles s'expliquent par le nombre et la diversité des domaines d'application de ces extraits. Ils induisent aussi la

nécessité de proposer des méthodes de contrôle analytique garantissant leurs caractéristiques [9].

II.3- Composition chimique des huiles essentielles :

La composition chimique des HEs est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc..... En outre, la composition d'une même espèce peut varier en fonction de différents facteurs, selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée. Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules que contient une huile [10].

L'étude de l'identification des produits constituant ces HEs est généralement effectuée par plusieurs techniques à savoir la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) [11] ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN) [12].

II.4- Méthodes et équipement d'extraction :

Il existe plusieurs méthodes qui permettent d'extraire les huiles essentielles. Les plus utilisées sont la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation ou l'expression alcoolique par solvant.

Généralement, le matériel végétal subit directement le processus d'extraction, cependant, il faut procéder parfois au broyage-concassage pour améliorer le rendement de l'extraction surtout quand il s'agit de tissus rigides.

II.4.1-Extraction par entraînement à la vapeur d'eau :

Dans ce système d'extraction (fig.II1), le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées. L'injection de vapeur se fait à la base de l'alambic.

Actuellement la technique la plus utilisée ressemble beaucoup à la précédente. Elle consiste à introduire la vapeur d'eau générée par une chaudière au dessous de la matière végétale contenue dans un alambic. À son passage, la vapeur d'eau entraîne l'huile essentielle des plantes pour être condensée et séparée dans un séparateur des phases. Au niveau

laboratoire (fig.II.2), la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts [13].

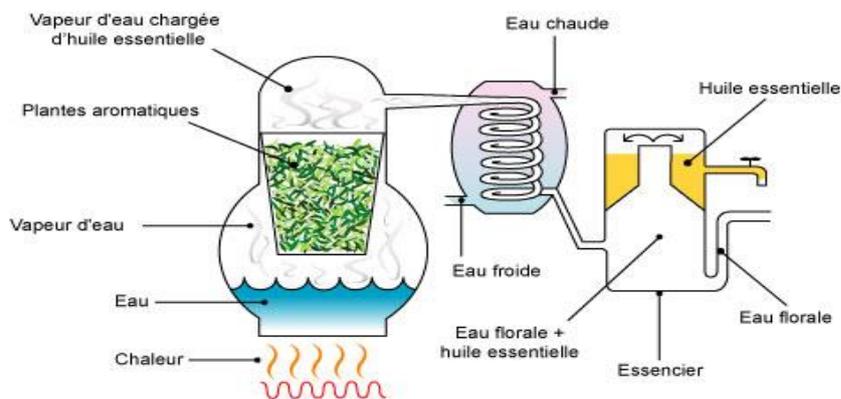


Figure II.1 : Montage d'entraînement à la vapeur.

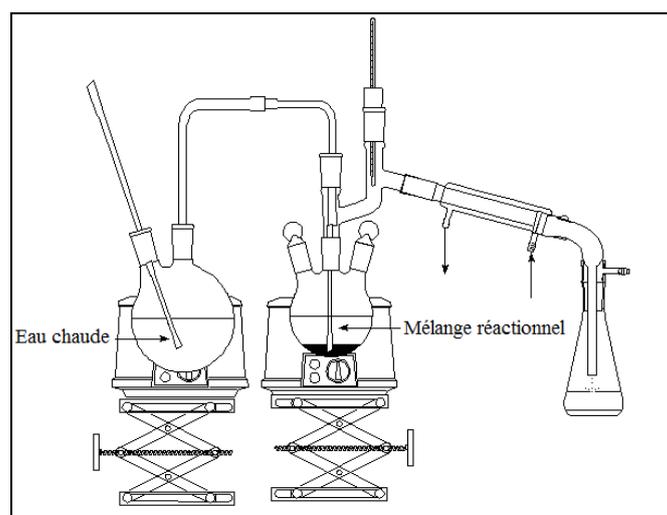


Figure II.2 : Montage d'entraînement à la vapeur au laboratoire.

II.4.2- Hydrodistillation des huiles essentielles [14] :

Dans le cas de l'hydrodistillation (fig.II.3), le matériel végétal est en contact direct avec l'eau bouillante. L'eau et la vapeur pénètrent, ainsi, dans les tissus de la plante et entraînent les substances volatiles. En effet, les composés volatils contenus dans les cellules diffusent à travers les parois cellulaires (hydrodiffusion) sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (phénomènes d'absorption d'eau ou osmotique), *via* la pression interne et l'action chimique de l'eau. Une fois diffusée en dehors des cellules, l'huile

forme avec l'eau un système liquide vapeur. La non-miscibilité des deux liquides confère au mélange la propriété d'avoir une température d'ébullition inférieure aux températures d'ébullition des deux liquides purs. Cette caractéristique explique la volatilisation des composés des huiles essentielles à une température d'environ 100°C. Une fois vaporisés, les composés sont transportés par le flux de vapeur d'eau refroidi plus loin et condensent dans un essencier ou un vase florentin. Lors de la décantation, la différence de densité entre l'eau et les composés aromatiques entraîne la formation d'une phase aqueuse et d'une phase organique: l'huile essentielle.

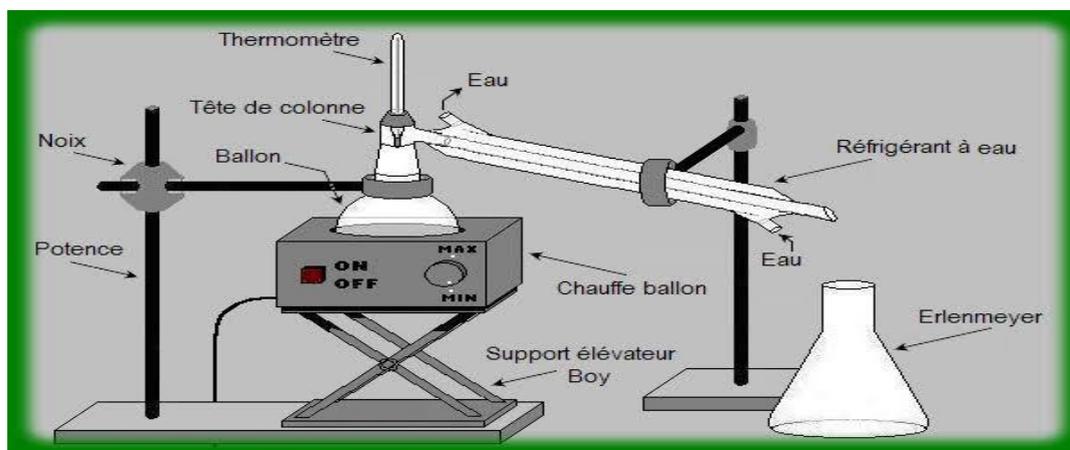


Figure II.3 : Montage d'hydrodistillation

II.4.3-Extraction des huiles essentielles par des solvants chimiques :

Il existe aussi un mode d'extraction à base de solvants chimiques. Ceux-ci sont très efficaces pour capter les parfums même très subtils des plantes. Par contre, les solvants utilisés laissent des traces dans les huiles essentielles. Ces huiles essentielles sont donc à proscrire pour l'usage thérapeutique.

II.5-Domains d'utilisation des huiles essentielles :

II.5.1- En pharmacie :

L'objectif de la Pharmacopée européenne est de participer à la protection de la santé publique, en élaborant des spécifications communes destinées à tous les professionnels de la santé, et principalement, de veiller à la qualité des médicaments, garantissant ainsi leur qualité pharmaceutiques. Il y a 7 huiles essentielles inscrites à la pharmacopée européenne : huile essentielle d'anis, eucalyptus, clou de girofle, fleur d'oranger amer, lavande, menthe poivrée et de thym. Les huiles essentielles ont en effet :

Un pouvoir antiseptique : Contre des bactéries variées ainsi que des champignons et levures.

Des propriétés spasmolytiques et sédatives : Certaines drogues à huiles essentielles (menthe, verveine) sont réputées efficaces pour diminuer les spasmes gastro-intestinaux. L'amélioration de certaines insomnies et de troubles psychosomatiques divers.

Des propriétés irritantes : De nombreuses crèmes, pommades à base d'huiles essentielles, sont destinées à soulager entorses, courbatures ou claquages musculaires. En effet, par voie externe, certaines huiles essentielles (ex: oléorésine dans la térébenthine) augmentent la microcirculation [15].

II.5.2- En cosmétique :

Les HEs ont été largement exploités en industrie cosmétique grâce à leurs caractères organoleptiques, principalement leur odeur agréable et persistante. Cette propriété aromatique est attribuée à l'ensemble de molécules volatiles issues des plantes aromatiques [16].

A la cosmétologie et le secteur des produits d'hygiène on notera la présence des HE dans les préparations dermo- pharmacologique, bais «calmant» ou «relaxant», et leur emploi dans les rouges à lèvres, les shampoings, les dentifrices, se sont surtout les huiles essentielles de lavande, de citron, de citronnelle, qui sont utilisées [2].

L'utilisation des HEs dans des produits cosmétiques, telles que les crèmes et les gels, est non seulement dans le but de les parfumer, mais aussi pour la conservation de ces produits [16].

II.5.3- En Parfumerie :

Dans le domaine des parfums, les huiles essentielles sont employées en tant qu'agents conservateurs grâce à leurs propriétés antimicrobiennes qui permettent d'augmenter la durée de conservation du produit. Cependant, c'est surtout pour leurs caractéristiques odorantes qu'elles sont utilisées, notamment dans la formulation de parfums, de produits d'entretien personnels ou ménagers [9].

II.5.4- En industrie agroalimentaire :

En industrie alimentaire, on cherche toujours à avoir une conservation saine et de longue durée pour les produits consommés ainsi qu'une qualité organoleptique meilleure [17].

Les HEs sont actuellement valorisées en industrie agroalimentaire due à leur activité antimicrobienne vis-à-vis des microorganismes d'altération et les principaux pathogènes,

notamment *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7, *Shigella dysenteriae*, *Bacillus cereus* et *Staphylococcus aureus*. D'un autre côté, les HEs sont également utilisées en agroalimentaire comme des exhausteurs de saveurs [16].

II.5.5- En dentisterie :

Grâce à leurs propriétés aromatisantes et antiseptiques, les HEs ont été largement utilisées dans les bains de bouche conçus pour l'hygiène buccodentaire. Les préparations à base du Thymol, d'Eucalyptol et du Menthol sont parmi les plus utilisées depuis longtemps dans le monde, surtout aux États-Unis. Cependant, c'est juste en 1987 que les bains de bouche préparés à base d'HE ont été approuvés par l'association dentaire américaine (ADA), attribuer à leur efficacité antimicrobienne et leur sûreté. Parmi les bains de bouche les plus connus au monde, on donne l'exemple de la Listerine qui est une solution constituée d'HE de Thymol et d'Eucalyptol utilisée pour le lavage de la cavité orale et les dents [16].

II.5.6- En diverses industries :

Ce sont surtout des industries chimiques qui utilisent des isolats (substances pures isolées des huiles essentielles) comme matières premières pour la synthèse de principes actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes.

Citons ainsi l'utilisation des isolats linalool, D-limonène dans des shampoings et sprays insecticides pour les chats et les chiens.

L'huile de Melaleuca, elle est intégrée à des produits de lavage et utilisée comme ingrédients pour des préparations à but thérapeutique. Traitement d'allergies, piqûres d'insectes, boutons, irritations. Elle est incorporée à des désodorisants et des antiparasitaires externes. Elle a démontré des propriétés antibactériennes et antifongiques. Elle est également incorporée à des vaporisateurs pour inhalation et à des produits d'hygiène buccale [18].

II.6- Application des huiles essentielles comme inhibiteurs de corrosion :

La plupart des inhibiteurs de corrosion synthétiques, tels que : les dérivés azolés [19], amine grasse et polyamines [20], phosphates et acides phosphoniques [19], alkylamine [21], acides phosphoniques/amine grasse ou acides polyacryliques/amine grasse [22], alkylimidazole amines grasses/sels d'acide [23], Phosphonocarboxylique [24], carboxylates [25], benzoates [26], phosphonates [27], benzimidazole [28], acides phosphoniques [29] ... etc., présentent une bonne efficacité inhibitrice de la corrosion des métaux, qu'ils soient utilisés indépendamment les uns des autres ou de manière synergique. Mais la plupart d'entre

eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [10]. Par conséquent, des recherches ont été menées sur les propriétés inhibitrices de corrosion de produits naturels de plantes, qui se sont avérés généralement efficace, n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisant. L'intérêt de ces produits naturels aussi bien que leurs capacités d'inhibition de la corrosion dépendent largement de la partie de la plante et de sa localisation.

En raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [10, 30].

En effet, les premiers inhibiteurs de corrosion brevetés furent soit les produits naturels tels que la farine, la levure etc..., [31] soit des produits des industries alimentaires [32] pour restreindre la corrosion du métal dans les milieux acides. En 1930, l'extrait de plante de la chélide et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue [10].

Depuis, l'inhibition de la corrosion de l'acier, par les huiles et les extraits de plantes, a fait l'objet de plusieurs recherches, afin de comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion des métaux et leurs alliages. Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties de la plante: feuilles, graines, écorces, racines ou d'autres structures spéciales. Les plantes utilisés sont, dans la plus part des cas, réputées par leurs effets thérapeutiques [33].

L'huile essentielle de la plante Armoise herbe blanche (*Artemisia herba- alb*) a été utilisée par Ouachikh et coll. [34], pour lutter contre la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 (0,5M), en appliquant les mesures de la perte de poids et les méthodes de polarisation électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que c'est un inhibiteur cathodique dont l'efficacité pouvant atteindre 74% pour une concentration de 1g/l. Cette efficacité croît avec l'augmentation de la température. N. PooNgothai et coll. ont étudié cinq huiles essentielles (*Jasminum grandiflorum* (JG), *Jasminum auriculatum* (JA), *Oleum palmarosae* (OP), *Ocimum basilicum* (OB), et *Vetiveria zizanioides* (VZ)) [35] comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu acide (HCl).

G. Cristofari et coll. ont utilisé l'huile essentielle de *Pulicaria Mauritanica* pour tester son effet sur la corrosion d'acier doux dans le milieu d'acide sulfurique (0,5M), l'efficacité inhibitrice était de 91,5% pour une concentration de 2g/l à 303 K qui croît quand la

température passe à 343K, il a été montré que cet inhibiteur est de type mixte avec une forte prédominance du caractère cathodique [36].

L'utilisation de l'huile essentielle de *Salvia aucheri* Boiss. var. *mesatlantica* par Znini et coll., a révélé une efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 (0,5M) atteignant 86,12% pour 2g/l d'inhibiteur. Cet inhibiteur est aussi de type mixte mais avec une forte prédominance du caractère anodique [37].

L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique (0,5M) par deux huiles essentielles, *Eucalyptus* and *Lippia Alba*, a été étudiée par Gualdrón et coll. [11] en utilisant des techniques électrochimiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée avec succès pour évaluer la performance de ces composés. Les Courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixtes. Ces huiles essentielles offrent une excellente protection pour la surface d'acier.

L'effet d'huile essentielle de la graine de *carum carvi* (ou cumin) sur la corrosion de l'acier doux en milieu aqueux d'acide sulfurique a été étudié par Garaya et coll. [38], en utilisant des techniques électrochimiques. Il a été constaté que l'HE de *carum carvi* a une très bonne performance vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale de 86% à une concentration de 50 ppm pendant 1h d'immersion. Cette efficacité inhibitrice se voit diminuer avec le temps d'immersion et atteint une valeur de 77% après 12h d'immersion, indiquant que cette HE possède une bonne et forte inhibition qui persiste en milieu acide H_2SO_4 .

Taoufik et coll. [39] ont montré l'effet synergétique entre l'huile cosmétique d'*Argan spinosa* et l'huile essentielle de *Thymus satureoïde* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0,5M. Le mélange des deux huiles enregistre une efficacité inhibitrice de 96% à 4 g/L, alors que l'huile cosmétique d'*Argan* seul enregistre une efficacité de 91% à 5g/L. Les Courbes de polarisation indiquent que le mélange des composés étudiés agit comme un inhibiteur de type mixte. Les résultats obtenus montrent que ce mélange s'adsorbe sur la surface de l'acier au carbone et l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

Le mélange combiné d'extraits d'huiles essentielles, de *salvia officinalis* et de *simmondsia chinensis* a été étudié à faible concentrations par Loto et coll. [40], afin d'évaluer leur performance d'inhibition de la corrosion sur l'acier doux en solution H_2SO_4 1M. Cette étude a été effectuée en utilisant plusieurs techniques telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps. Il a été constaté, à partir des tests électrochimiques, que l'efficacité inhibitrice a été d'environ 86% à une

concentration de 6% volumique. Les calculs thermodynamiques montrent un mécanisme d'adsorption chimisorbée selon les modèles des isothermes de Langmuir, Frumkin et de Freundlich. En changeant un des HEs et en travaillant dans les milieux de H₂SO₄ et HCl 1M, Loto et coll. [41] ont obtenu une efficacité de 86% dans H₂SO₄ et 84% dans HCl, en utilisant l'huile essentielle de la sauge (*Salvia officinalis*) et l'huile essentielle de la lavande (*Lavandula officinalis*).

Belarbi et coll. [42] ont étudiés le pouvoir inhibiteur d'huile essentielle de la plante *Lavandula stoechas* (une espèce de lavande) (feuilles) sur la corrosion de l'acier au carbone C38 dans un milieu HCl 1M par la méthode de perte de poids, les courbes de polarisation et l'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice de cette HE est de 76% à 2g/L. Les paramètres thermodynamiques ont montré les molécules d'HE s'adsorbent sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir avec un mécanisme d'adsorption physisorbé.

L'effet des extraits d'huile essentielle de clou de girofle mélangés séparément à l'extrait d'huile de basilic (CLB) et à l'extrait d'huile de cèdre de l'Atlas (CAL) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone en milieux H₂SO₄ et HCl 0,5M a été étudié par Loto et coll. [43]. Le CLB et le CLA ont montré des propriétés inhibitrices mixtes bien que le changement du potentiel de corrosion et les valeurs de la pente de Tafel indiquent une inhibition cathodique dominante et une densité de courant d'échange cathodique plus élevée.

L'huile essentielle de zeste d'orange a été étudiée comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans un milieu HCl 1 M par Bensouda et coll. [44] en utilisant la perte de poids et les techniques électrochimiques. Les courbes de polarisation ont prouvé que cette huile de type mixte avec une action anodique prédominante facilitant la formation d'un film adsorbé sur la surface de l'acier.

L'étude de l'effet inhibiteur de ces HEs a pris un axe de recherche plus important. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu onéreux et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. ATTOU, « Détermination de la Composition Chimique des Huiles Essentielles de Quatre Plantes Aromatiques de l'Ouest Algérien (Région d'Ain Témouchent) Etude de Leurs Activités Antioxydante et Antimicrobienne », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2017.
- [2] R. YAACOUB, I. TLIDJANE, « Caractérisation physico-chimiques et analyses biologiques de l'huile essentielle des grains de *Cuminum cyminum* L. et de *Foeniculum vulgare* Mill. extraite par hydrodistillation et CO₂ supercritique : Etude comparative », Mémoire de master, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, 2017/2018.
- [3] F. MAYER, « Utilisation thérapeutique des huiles essentielles : étude de cas en maison de retraite », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [4] V. Victoria, « L'aromathérapie dans la prise en charge des troubles de sante mineurs chez l'adulte a l'officine. », Thèse de doctorat, Université de Lille 2, 2017.
- [5] D. ATTANASIO, « Toxicité des huiles essentielles chez les enfants. », Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 paul sabatier, 2018.
- [6] M. Dima, « Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants et antimicrobiens », Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 2014.
- [7] K. BOUARABA, « Activité antimicrobienne et antioxydante de l'huile essentielle de géranium sur la conservation de la saucisse », Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016-2017.
- [8] N. BOUSBIA, « Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires », Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 2011.
- [9] F. Yoann, « Produits phytosanitaires: Développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem », Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2011.
- [10] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, revue, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866.
- [11] A. F. Gualdrón, E. N. Becerra, D. Y. Peña, J. C. Gutiérrez, H. Q. Becerra, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (1) (2013) 143-158.
- [12] G. Cristofari, M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer³, S.S. Al-Deyab, J. Paolini, B. Hammouti, J. Costa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6699 - 6717.

- [13] C. J. Guy, J. France-Ida et D.Lord, 1992. «Essential Oils and Microwave, Extracts of Cultivated Plants» *Perfumer and Flavorist*, 17, p. 34-41.]
- [14] E. Cassel, R. M. F. Vargas, N. Martinez, D. Lorenzo, E. Dellacassa, *Industrial Crops & Products*, 29(2009)171- 176.
- [15] K. TALEB-TOUDERT, « Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie (Nord Algérien). Evaluation de leurs effets sur la bruche du niébé *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera : Bruchidae) », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [16] F. BENBLEAID, « Effets des huiles essentielles de quelques plantes aromatiques sur *Enterococcus faecalis* responsable d'infections d'origine dentaire », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2015.
- [17] S. GUERFA, N. OUNAÏSSIA, « Contribution à l'étude d'activités antioxydante et anti-inflammatoire de certaines huiles essentielles », Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2015.
- [18] M. Mouna, « Activité antimicrobienne des huiles essentielles d'*Eucalyptus camendulensis* dans la région de Ouargla », Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2015.
- [19] H. Tox, N. Peleprat, B. Boutevin, A.Y. Hervaud, *Corros. Sci.*, 39 (1997) 1925.
- [20] M. Duprat, F. Dabosi .F. Moran .S .Rocher, *Corros. Nace.*, 37 (1981) 262.
- [21] N. Tsuji, K. Nozawa, *Corros.Sci.*, 42 (2000) 1523.
- [22] A. Shriiri, M. Etman, F. Dabosi, *Electrochim. Acta.*, 41 (1996) 429.
- [23] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, 32 (1985) 290.
- [24] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, *N. J. App. Electrochem.*, 32 (2002) 497.
- [25] A. D. Mercier, *Ann. Univ. Ferrara (ITALIE)* (1980) 553.
- [26] S. Turgoose «Proceedings of the 6th European Symposium of Corrosion Inhibitors» *Ann. Univ. Ferrara (ITALIE)* (1985) 1041.
- [27] S. H. Shim, D.A. Johnson, B.E. Moriarty «Characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems» *NACE Corrosion'88 Meeting*, March 21-25 (1988) Saint-Louis, Missouri (USA).
- [28] D. A. Lopez, W. H. Schreiner, S. R. DE Sanchez, S. N. Simison, *App. Sur. Sci.*, 207 (2003) 69.
- [29] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochim. Acta.*, 43(1998) 69.

- [30] A. Zaabar, R. Aitout and L. Makhloufi, K. Belhamel, B. Saidani, *Pigment & Resin Technology*, 43(3)(2014)127–138.
- [31] J. Baldwin, British Patent, 2327 (1895) citée dans: P. B. Raja, M. G. Sethuraman, A review, *Mat. Lett.*, 62 (2008) 113.
- [32] N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik «Metallic Corrosion Inhibitors» Pergamon Press, Oxford, London (1960).
- [33] H. Derfouf-Talbi, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M», Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, 2019.
- [34] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, and L. Majidi, *Surface Review and Letters*, 16(1) (2009) 49–54.
- [35] N. PooNgothai, T. RamachaNdeReN, M. NatesaN, S.C. muRugavel, *Materials performance* (2009).
- [36] G. Cristofari, M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, S.S. Al-Deyab, J. Paolini, B. Hammouti, J. Costa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 6699 - 6717.
- [37] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 467-474.
- [38] A.Garaya, W.Dhifi, M.Nehiri, A.Echchelh, M.Ebntouhami, A.Chaouch, W.Mnif, R. Ben Chaouacha-Chekir, *Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology*, 30(3)(2016) 1719-1724.
- [39] F. Taoufik, A. Anejjar, A. Asdadi, R. Salghi, B. Chebli, M. EL Hadek, L. M. Idrissi Hassani, *Journal of materials and Environmental Sciences*, 8(2)(2017) 582-593.
- [40] R. T. Loto, T. Olukeye, E. Okorie, *South African Journal of Chemical Engineering* 26 (2018) 35-41.
- [41] R. T. Loto, R. Leramo, B. Oyebade, *J Fail. Anal. and Preven.*, (2018) <https://doi.org/10.1007/s11668-018-0535-0>.
- [42] N. Belarbi, F. Dergal, I. Chikhi, S. Merah, D. Lerari, K. Bachari, *International Journal of Industrial Chemistry*9 (2018)115-125.
- [43] R. T. Loto, T. Olukeye, E. Okorie, *South African Journal of Chemical Engineering* 30 (2019) 28-41.
- [44] Z. Bensouda, El H. El Assiri, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah, B. Hammouti, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 84(5) (2019)1-20.

CHAPITRE III

***APPLICATION DE L'HUILE
ESSENTIELLE DE LA PLANTE
D'EUCALYPTUS EN TANT
QU'INHIBITEUR DE CORROSION DE
L'ACIER AU CARBONE.***

*Dans cette partie nous présenterons les résultats
d'un travail de recherche publié et qui portera sur
l'utilisation d'huile essentielle d'Eucalyptus en
tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux
dans HCl 0,5M.*

III.1-Introduction

Ce chapitre a été dédié, au départ, pour une étude expérimentale de l'application d'une huile essentielle de la plante Eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu d'acide sulfurique 0,5M. Cette huile essentielle a été extraite par la méthode d'hydrodistillation au laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie par le docteur ADJAOUD Abdenour. Cependant, à la lumière de la crise sanitaire que connaît le pays ainsi que le monde entier marquée par la pandémie de la Covid-19 et la décision qui a été prise par l'université A/Mira-Béjaia dans le cadre de la prévention contre le nouveau coronavirus, cette partie portera donc essentiellement sur une étude bibliographique d'un travail scientifique publié en 2013 dans le journal «Journal of Materials and Environmental Science » par Andrés F. Gualdrón et coll. et qui s'intitule : « Inhibitory effect of *Eucalyptus* and *Lippia Alba* essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid » [1].

Pour ce faire, les auteurs ont conjointement mis en œuvre des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires, ainsi que des techniques d'analyse de surface.

Dans ce qui suit, nous nous contenterons de présenter que les résultats obtenus sur l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de la plante d'eucalyptus sur l'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique 0,5M.

III.2- Présentation botanique de la plante d'eucalyptus

Eucalyptus (Camaldulensis) est une plante de la famille des Myrtaceae. Généralement appelée "gomme de la rivière rouge". C'est une espèce de plantation dans de nombreuses parties du monde, dont l'Algérie, mais il est originaire d'Autriche où il est répandu surtout au bord de cours d'eau navigables. Les feuilles d'*Eucalyptus camaldulensis* sont persistantes. L'arbre est d'environ 24-40 mètres de haut avec un tronc robuste, l'écorce est lisse, gris blanc ou chamois (Fig. III.1).



Figure III.1: Image des feuilles d'*Eucalyptus* « *camaldulensi*. »

III.3- Caractérisation et composition chimique de l'huile essentielle

Les composants chimiques de l'huile essentielle d'Eucalyptus ont été déterminés par analyse spectrale de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), en identifiant six principaux composants pour l'huile essentielle étudiée [2, 3]. Le tableau III.1 illustre le pourcentage des composants majeurs dans l'huile essentielle.

Tableau II. 1 : % des principaux composants de l'huile Eucalyptus

N°	Composants	%
1	Citronellal	43,00
2	Citronellol	13,00
3	Isopulegol	10,00
4	linalool	4,40
5	1,8-Cineole	4,00
6	β -pinene	3,00

III.4- Préparation des échantillons de l'acier doux

L'étude des tests d'inhibition de la corrosion a été effectuée sur de l'acier doux de composition : Fe = 99,80% et C = 0,20%.

Les échantillons de l'acier doux de taille 1,0 x 1,0x 1,0 cm et de sa poudre ont été utilisés pour l'étude de la perte de poids et l'analyse IR respectivement. Pour la spectroscopie optique et les études électrochimiques, des échantillons de surface de 1 cm² étaient utilisés. Les échantillons étaient d'abord dégraissés dans le 2-propanol, puis polis mécaniquement avec du papier emery de différents grades afin d'obtenir une surface très lisse [3].

III.5- Résultats et discussion de l'application de l'huile essentielle d'eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans HCl 0,5M

III.5.1- Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques (par la méthode stationnaire ou transitoire) ont été effectuées dans une cellule à 3 électrodes liée à un Potentiostat, Gill AC BI-STAT ACM instruments pilotés par le logiciel ACM Instruments, les conditions expérimentales adoptées dans cette étude sont les suivantes :

- L'électrode de travail est une électrode en acier doux de surface 1cm² [4, 5];
- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre électrode en graphite.

Les mesures électrochimiques sont effectuées après une demi-heure d'immersion au milieu corrosif, un temps suffisant pour atteindre une valeur stable du potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les courbes Intensité-Potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique en utilisant la méthode de Tafel, à une vitesse de balayage : 2mV/s. Le domaine du potentiel exploré est de -250mV à 250mV vs E_{corr} à 298K. Les pentes des courbes cathodique et anodique sont extrapolées au potentiel de corrosion pour la détermination des densités de courant de corrosion (i_{corr}) [5]. Tous les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont effectuées à des fréquences comprises entre 30KHz et 10mHz avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon de 10mV, pendant 1 heure d'immersion dans le milieu corrosif. Les diagrammes d'impédance sont donnés par la représentation de Nyquist. Les expériences sont répétées trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité à une température de 298K. Dans le cadre de cette étude, l'inhibiteur est ajouté à des concentrations de 1,0 ; 4,0 et 5,0 g/l en milieu acide chlorhydrique (HCl 0,5M) [6].

III.5.1.1- Mesures d'impédance électrochimique

Le comportement à la corrosion de l'acier doux en solution HCl 0,5M, en l'absence et en présence d'huile essentiel d'Eucalyptus, a été étudié par SIE à 298k après 1 heure d'immersion. Les valeurs de la résistance de transfert de charge ont été obtenues à partir du diamètre des demi-cercles des diagrammes de Nyquist. L'efficacité inhibitrice (E %) de l'inhibiteur a été déterminée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge en utilisant l'équation suivante :

$$E(\%) = \frac{R_{tc}^{\circ} - R_{tc}}{R_{tc}^{\circ}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où R_{tc}° et R_{tc} sont les résistances de transfert de charge en présence et en l'absence d'inhibiteurs respectivement. Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une solution non agitée et aérée. Les tracés d'impédances électrochimiques pour l'acier doux dans une solution de HCl 0,5M en l'absence et en présence de différentes concentrations d'huile essentiel d'Eucalyptus sont présentés dans la figure III.2. Les paramètres électrochimiques issus des diagrammes de la figure III.2 sont consignés dans le tableau III.2.

L'extrapolation des boucles capacitives sur l'axe des réels a permis d'estimer la résistance de transfert (R_{tc}) et de calculer ensuite la capacité de double couche (C_{dc}) en utilisant l'équation:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad (III.2)$$

Où f_{max} est la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale.

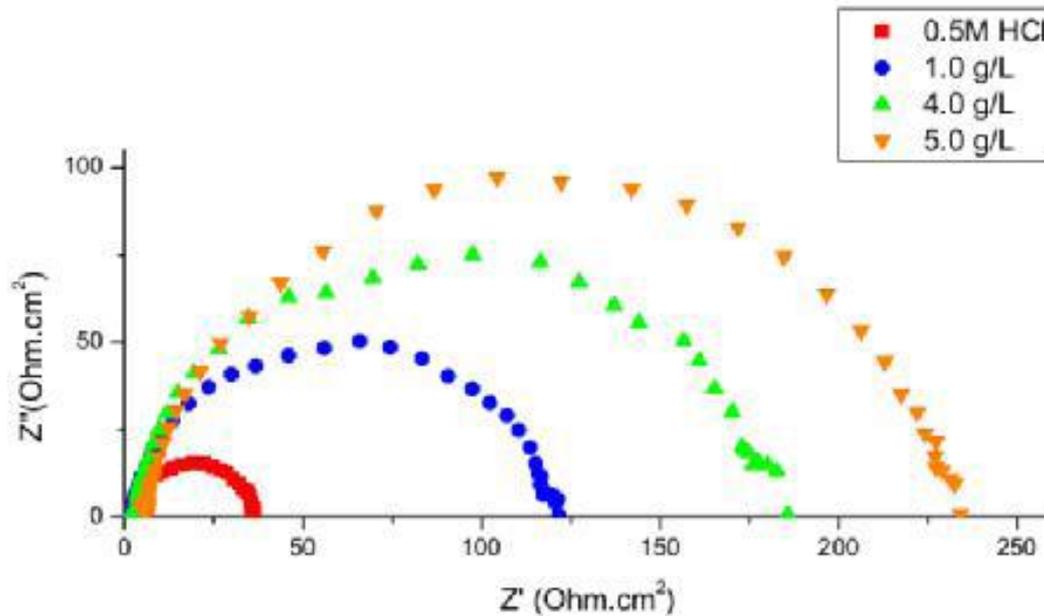


Figure III.2 : Tracés de Nyquist en absence et en présence de différentes concentrations d'huile d'Eucalyptus dans HCl 0,5M.

Tableau III.2 : Paramètres de corrosion obtenus par des mesures d'impédance pour l'acier doux dans HCl 0,5M à différentes concentrations d'huile d'Eucalyptus.

Concentration de l'inhibiteur (C_{HE})	R_{tc} (ohm.cm ²)	f_{max} (Hz)	C_{dc} (mF/cm ²)	E (%)
	36,1	0,35	12,596	-
1,0g/L	125,7	0,18	7,034	70,3
4,0g/L	185,8	0,18	4,758	80,6
5,0g/L	233,9	0,18	3,780	84,6

Les diagrammes d'impédances électrochimiques indiquent deux effets significatifs en absence et en présence de l'huile essentielle d'Eucalyptus : la résistance de transfert de charge croît considérablement et f_{max} diminue en présence d'huile essentielle, diminuant ainsi

la capacité de double couche. Cela est peut être dû à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique.

Ces résultats montrent que la présence de l'huile essentielle modifie la structure de la double couche électrique suggérant que les molécules d'inhibiteur agissent par adsorption à l'interface métal/solution. De plus, la C_{dc} diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Ce phénomène est généralement lié à l'adsorption de molécules organiques sur la surface métallique et conduit alors à une diminution de la constante diélectrique et / ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique [7, 8] :

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\delta} S \quad (\text{III.3})$$

Où δ est la distance entre les armatures du condensateur (double couche), S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est le constant diélectrique du milieu.

D'autre part, une faible capacité peut en résulter si les molécules d'eau à l'interface des électrodes sont largement remplacées par des molécules organiques inhibitrices par adsorption. Les molécules inhibitrices plus grosses réduisent également la capacité par l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [9, 10]. Les écarts par rapport à une forme circulaire parfaite indiquent une dispersion de fréquence de l'impédance interfaciale. Ce phénomène anormal est attribué dans la littérature au non homogénéité de la surface de l'électrode résultant de la rugosité de surface ou des phénomènes interfaciaux [11-13].

A la lumière des résultats du tableau III.2, il est clair que les valeurs de R_{tc} croient et les valeurs de la C_{dc} diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ces résultats indiquent une diminution de la surface active provoquée par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux, et cela suggère que le processus de corrosion a été entravé. Le meilleur résultat de l'efficacité inhibitrice de cette huile essentielle de 84,6% a été obtenu à une concentration de 5,0 g/L.

III.5.1.2- Courbes de polarisation de Tafel

Les courbes de polarisation de l'acier doux en présence et en absence de différentes concentrations d'huile essentiel d'Eucalyptus, en solution non aérée sont présentées sur la figure III.3.

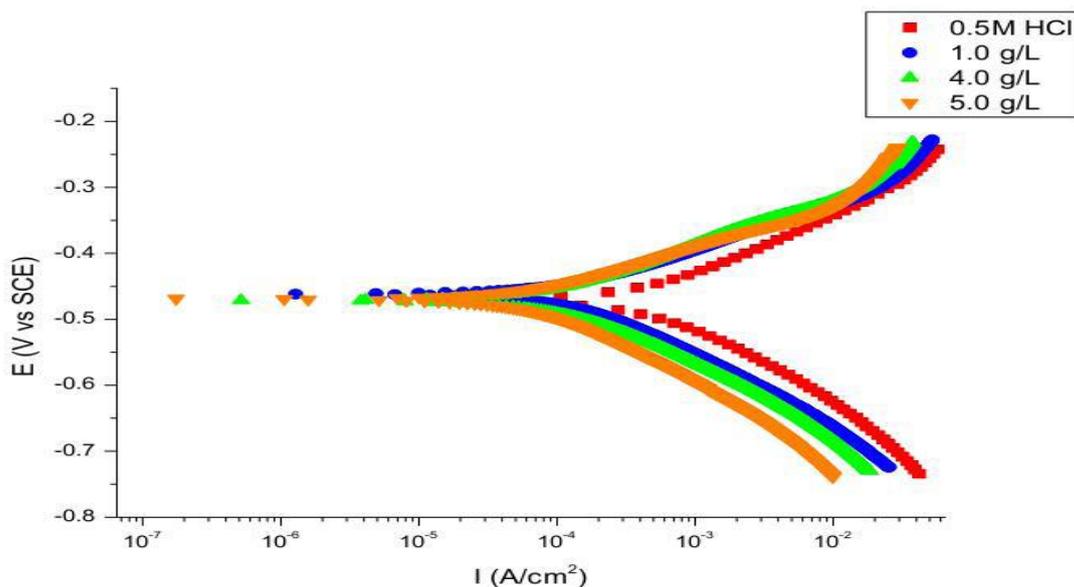


Figure III.3 : Courbes de Tafel relatives à l'acier dans HCl 0.5M sans et avec HE à différentes concentrations.

L'extrapolation des droites de Tafel a permis de calculer les densités de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de tafel cathodique (β_c), et l'efficacité inhibitrice ($E\%$) pour différentes concentrations en inhibiteur dans le milieu HCl dont les résultats sont reportés dans le tableau III.3. ($E\%$) a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

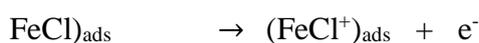
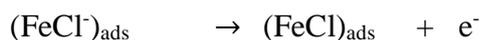
$$E(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (III.4)$$

Où : i_{corr}^0 et i_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant dans la solution de HCl 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur.

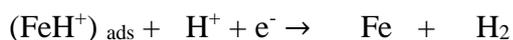
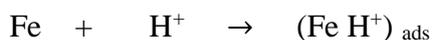
Tableau III.3 : Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de l'inhibiteur (g /L)	E_{corr} (V)	β_c (V/dec)	I_{corr} (mA/cm ²)	E (%)
	0.47	0.11	1.102	-
1,0g/L	0.46	0.10	0.227	79.5
4,0g/L	0.47	0.15	0.137	87.3
5,0g/L	0.45	0.12	0.089	91.1

Dans les conditions expérimentales réalisées, la branche cathodique représente la réaction de dégagement d'hydrogène, tandis que la branche anodique représente la réaction de dissolution du fer. Certains auteurs ont proposé le mécanisme suivant pour la corrosion du fer et de l'acier en solution acide [14, 15] :



L'évolution cathodique de l'hydrogène:



L'analyse des résultats de la figure III.3 et du tableau III.3 révèle qu'en présence de l'inhibiteur, la valeur de la densité de corrosion (i_{corr}) diminue. Ce comportement reflète sa stabilité pour inhiber la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl 0,5M.

Les densités de courant anodiques et cathodiques diminuent dans la fig.III.3, indiquant que l'huile essentielle Eucalyptus supprime les réactions anodiques et cathodiques par adsorption sur la surface de l'acier doux. Ceci suggère que l'huile essentielle agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte pour l'acier doux dans la solution HCl 0,5M. En général, les modes de l'effet des inhibiteurs sont classés dans trois catégories [16, 17] : effet de blocage géométrique des espèces inhibitrices adsorbées, effet de blocage des sites actifs par les espèces inhibitrices adsorbées et effet électrocatalytique de l'inhibiteur ou de ses produits de réaction. Il a été discuté dans le cas du premier mode que l'effet d'inhibition provient de la réduction de la surface de réaction à la surface du métal corrodant, alors que pour les deux autres modes les effets d'inhibition sont dus aux changements des barrières d'énergie d'activation moyennes des réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion.

La pente de Tafel cathodique (β_c) montre de légers changements avec l'ajout d'Eucalyptus, ce qui suggère que l'action inhibitrice s'est produite par simple blocage des sites

cathodiques disponibles sur la surface du métal, ce qui conduit à une diminution de la surface exposée nécessaire au dégagement d'hydrogène et abaisse la vitesse de dissolution avec l'augmentation de la concentration de l'huile essentielle (tableau III.3).

Les tracés de Tafel cathodiques parallèles obtenus sur la fig.III.3 indiquent que le dégagement d'hydrogène est contrôlé par activation et le mécanisme de réduction n'est pas affecté par la présence d'inhibiteur [17].

III.5.2- Etude de la perte de poids

Des échantillons d'acier doux préalablement dégraissés, polis et pesés ont été immergés dans 250ml de solution d'essai en absence et en présence de la concentration optimal de l'inhibiteur (5g/L), déterminée par les mesures électrochimiques. Afin de vérifier l'effet de la température sur les performances de l'inhibiteur, les mesures gravimétriques ont été effectuées pendant une période de quatre heures à trois différentes températures : 298 K, 333 K et 383 K. les différents paramètres obtenus sont consignés dans le tableau III.4. La fig.III.4 illustre la variation de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur à la concentration optimale et à différentes températures. A partir des résultats de la perte de poids, la vitesse de corrosion (v_c), efficacité inhibitrice (E%) de l'inhibiteur et le taux de recouvrement de la surface θ sont calculés en utilisant les équations (III.5), (III.6) et (III.7) [18] :

$$v_c = \frac{\Delta W}{Sxt} \quad (III.5)$$

$$E(\%) = \left(1 - \frac{W_{corr}}{W^{\circ}_{corr}}\right) \times 100 \quad (III.6)$$

$$\theta = \left(1 - \frac{W_{corr}}{W^{\circ}_{corr}}\right) \quad (III.7)$$

Où : W_{corr} et W°_{corr} sont les masses perdues pour l'acier doux en présence et en absence de l'huile essentielle dans la solution HCl et θ est le taux de recouvrement de la surface de l'inhibiteur. ΔW est la différence de la perte de poids pour l'acier doux avec et sans l'inhibiteur, S est la surface exposée du métal et t est le temps d'immersion du métal dans la solution corrosive.

Tableau III.4 : Paramètres de Corrosion pour l'acier doux dans HCl 0,5M en absence et en présence de la concentration optimale de l'huile essentielle à différentes températures.

Température(K)	Inhibiteur	Vc (mg/cm ² .h)	θ	E (%)
298		13.64	-	-
	Eucalyptus	1.09	0.92	92
333		25.68	-	-
	Eucalyptus	6.93	0.73	73
383		31.50	-	-
	Eucalyptus	9.40	0.70	70

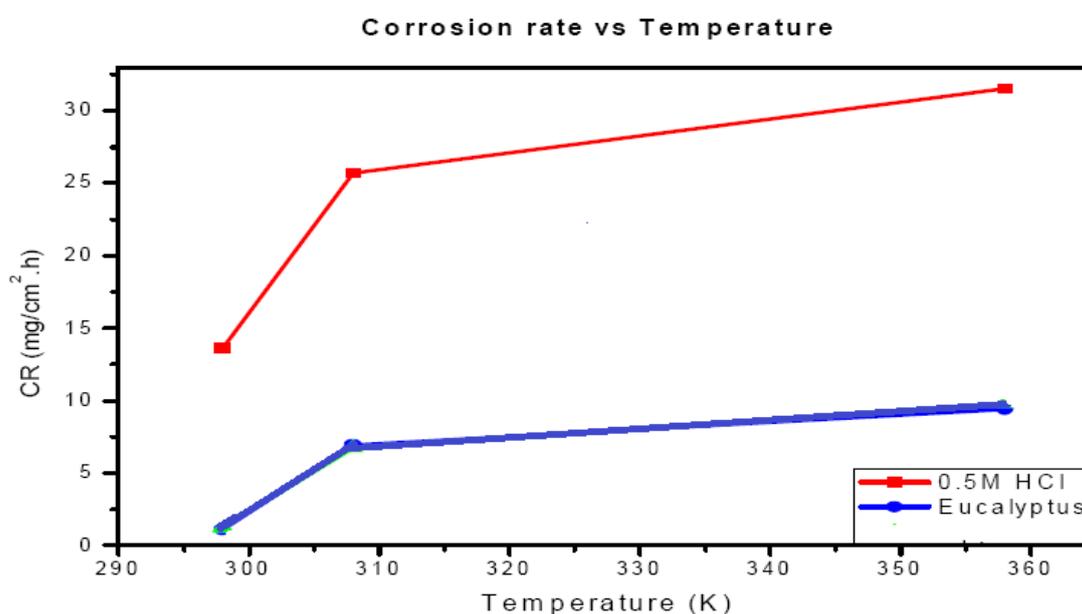


Figure III.4 : Variation de vc (corrosion rate : CR) dans HCl 0,5M sur la surface d'acier sans et avec de la concentration optimale de l'huile essentielle à différentes températures.

Les données obtenues suggèrent que l'huile essentielle est adsorbée sur la surface de l'acier à toutes les températures étudiées et que les vitesses de corrosion augmentent en l'absence et en présence d'inhibiteur avec l'augmentation de la température dans des solutions HCl 0,5M.

Dans le milieu acide, la corrosion du métal est généralement accompagnée avec l'évolution du gaz H₂, l'augmentation de la température généralement accélère la réaction de corrosion, ce qui entraîne une vitesse de dissolution du métal plus élevée.

L'examen du tableau III.4 a montré que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température à la fois dans les solutions non inhibées et inhibées, tandis

que l'efficacité d'inhibition d'huile essentielle diminue avec la température. Une diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température en présence d'huile essentielle pourrait être due à un affaiblissement de l'adsorption physique. Afin de calculer les paramètres d'activation pour le processus de corrosion, l'équation d'Arrhenius. (III.8) et l'équation d'état de transition (III.9) ont été utilisées [19] :

$$vc = A \exp\left(\frac{-E_a}{R \times T}\right) \quad (III.8)$$

$$vc = \frac{R \times T}{N \times h} \exp\left(\frac{-\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{R \times T}\right) \quad (III.9)$$

Où : vc (corrosion rate : CR) est la vitesse de corrosion, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, A est le facteur pré-exponentiel, h est la constante de Plank et N est le nombre d'Avogadro, E_a est l'énergie d'activation pour le processus de corrosion, ΔH_a est l'enthalpie d'activation et ΔS_a l'entropie d'activation. L'énergie d'activation apparente (E_a) à la concentration optimale d'huile essentielle est déterminée par une régression linéaire entre $\ln CR$ et $1/T$ (fig.III.5) et le résultat est illustré dans le tableau III.6.

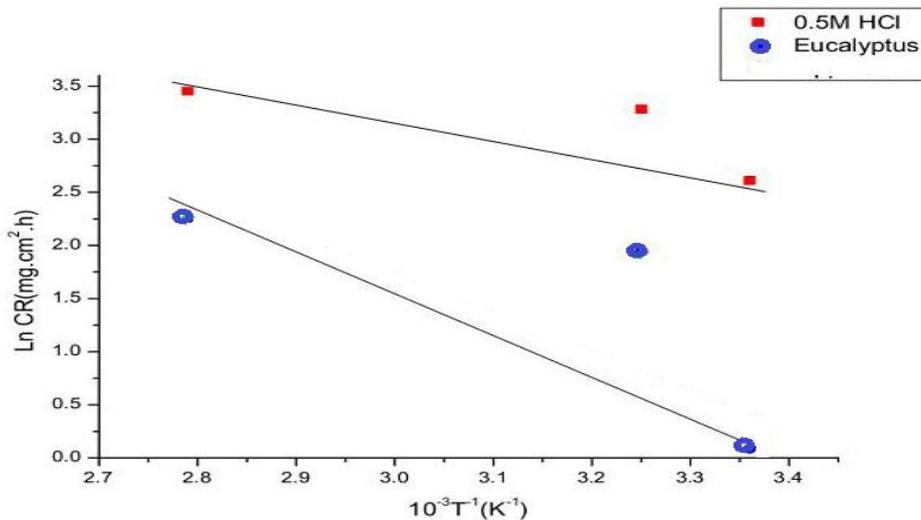


Figure III.5 : Tracés d'Arrhenius de $\ln CR$ vs. $1/T$ pour l'acier doux dans HCl 0,5M en absence et en présence d'huile essentielle à la concentration optimale (5,0 g/L).

Tableau III.5 : Paramètre d'activation E_a , ΔH_a et ΔS_a pour la dissolution de l'acier doux dans HCl 0.5M en absence et en présence d'huile essentielle à la concentration optimale.

Inhibiteur	E_a (kJ / mol)	ΔH_a (KJ / mol)	ΔS_a (J / mol.K)
	9,33	7,20	-143,85
Eucalyptus	23,86	21,75	-114,45

L'examen du tableau III.5 a montré que la valeur de E_a déterminée dans HCl 0,5M contenant l'huile essentielle est plus élevée (23,86 KJ/mol) que celle de la solution non inhibée (9,33KJ/mol). L'augmentation de l'énergie d'activation apparente peut être interpréter comme une adsorption physique qui se produit en une étape. En outre, l'augmentation dans l'énergie d'activation est attribuée à une décroissance dans l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier avec l'augmentation de la température. A mesure que l'adsorption diminue, une plus grande désorption de l'inhibiteur se produit car ces deux processus opposés sont en équilibre.

En raison d'une plus grande désorption des molécules inhibitrices à des températures plus élevées, la plus grande surface de l'acier entre en contact avec l'environnement agressif, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la température [20].

La figure III.6 montre le tracé de $\ln(CR/T)$ en fonction de $1/T$. Les droites linéaires sont obtenues avec une pente ($\Delta H_a/R$) et une intersection de ($\ln R/N_h + \Delta S_a/R$) à partir desquelles les valeurs de ΔH_a et de ΔS_a sont calculées pour l'huile essentielle analysée et sont représentées dans le tableau III.5. L'examen de ces données révèlent que le paramètre thermodynamique (ΔH_a) pour la réaction de dissolution de l'acier dans HCl 0,5M en présence d'huile essentielle est plus élevée (21,75 HJ/mol) qu'en son absence (7,20 KJ/mol). Le signe positif de ΔH_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier suggérant que la dissolution de l'acier est lente [21] en présence d'un inhibiteur. La valeur élevée et négative de l'entropie (ΔS_a) implique que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une étape de dissociation, ce qui signifie qu'une diminution du désordre a lieu en passant du réactif au complexe activé.

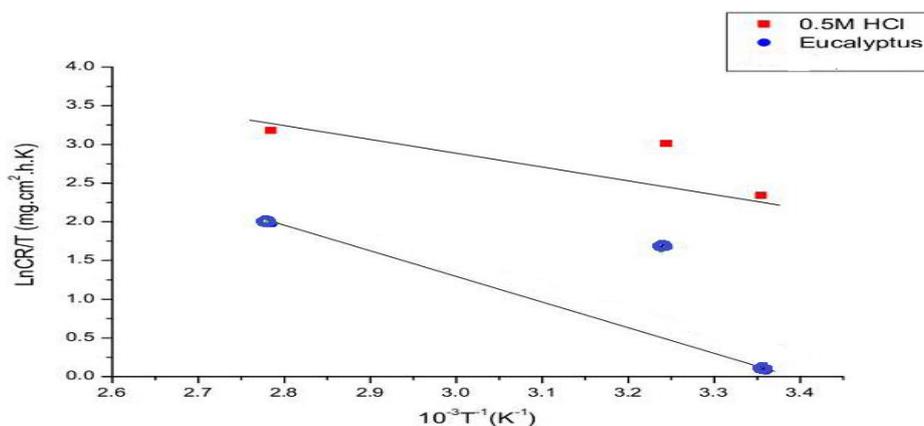


Figure III.6: Tracés d'Arrhenius de $\ln CR/T$ vs. $1/T$ pour l'acier dans HCL 0,5M en absence et en présence de l'huile essentielle à la concentration optimale (5,0 g/L).

III.5.3- Spectroscopie Infrarouge de la transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres Infrarouge étaient enregistrés dans un spectrophotomètre Bruker FTIR model Tensor 27 dans un domaine de fréquence de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . Les échantillons de l'acier doux de surface de 1 cm^2 ont été retirés de la solution corrosive HCl 0,5M contenant 5 g/L de l'inhibiteur, après un temps d'immersion de 4 heures. Les échantillons étaient lavés avec l'eau distillée et puis séchés. Ensuite, une partie de la couche protectrice collée sur la surface du matériau a été enlevée, formant avec KBr, la pastille correspondante pour obtenir le spectre infrarouge de l'échantillon d'acier doux en poudre. En outre, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour obtenir les spectres IR d'huile essentielle d'Eucalyptus pour une étude comparative.

L'analyse FTIR est utilisée afin de consolider le fait que l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans les milieux acides est due en partie à l'adsorption de molécules inhibitrices à la surface du matériau [22, 23]. Les spectres IR d'huile essentielle d'Eucalyptus en tant que couche inhibitrice (fig. III.7), les pics prédominants ainsi que leurs valeurs de longueur d'onde (tableau III.6) sont indiqués ci-dessous. Il est clair que l'huile essentielle étudiée contenait des composés organiques et que ces composés organiques étaient adsorbés sur la surface métallique assurant une protection contre la corrosion. Ainsi, l'analyse FTIR de la surface métallique peut être utile pour prédire si l'inhibiteur organique est adsorbé ou non adsorbés sur la surface métallique. Dans la présente étude, les spectres FTIR ont été utilisés pour conforté le fait que l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans les milieux acides est due à l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface en acier doux. En effet, la comparaison du spectre IR d'huile essentielle concentrée étudiée (Fig.III.8) avec celui de l'échantillon d'acier doux en poudre (tableau III.7), nous permet de conclure que l'huile d'Eucalyptus s'adsorbe à la surface de l'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique.

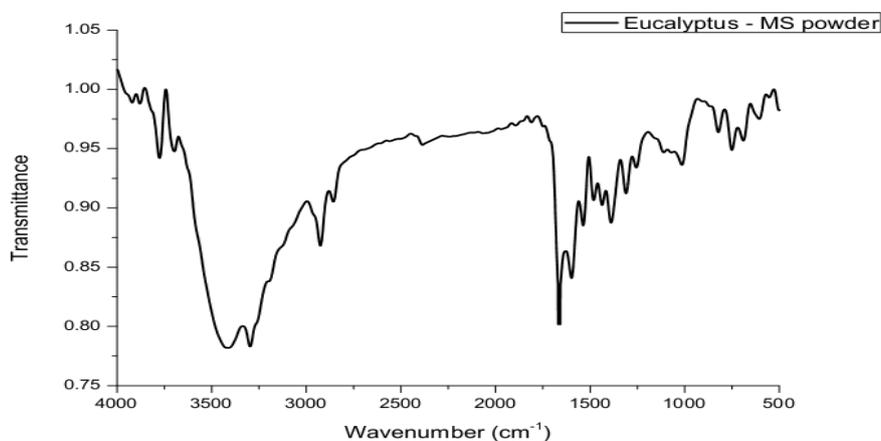


Figure III. 7: Spectre IR d'huile Eucalyptus et de l'échantillon d'acier doux en poudre.

Tableau III.6: Pics IR d'huile Eucalyptus et de l'échantillon d'acier doux en poudre.

Numéro d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Intensité
3416,27	O-H étirement	Haute
2925,60	(-CH ₂) étirement asymétrique	Faible
1629,84	Étirement C = O (cétone carbonyle)	Moyen
1385,23	(-CH ₃) déformation asymétrique	Faible
1054,37	Étirement du C-O	Faible
1029,62	O-H en flexion plane	Faible

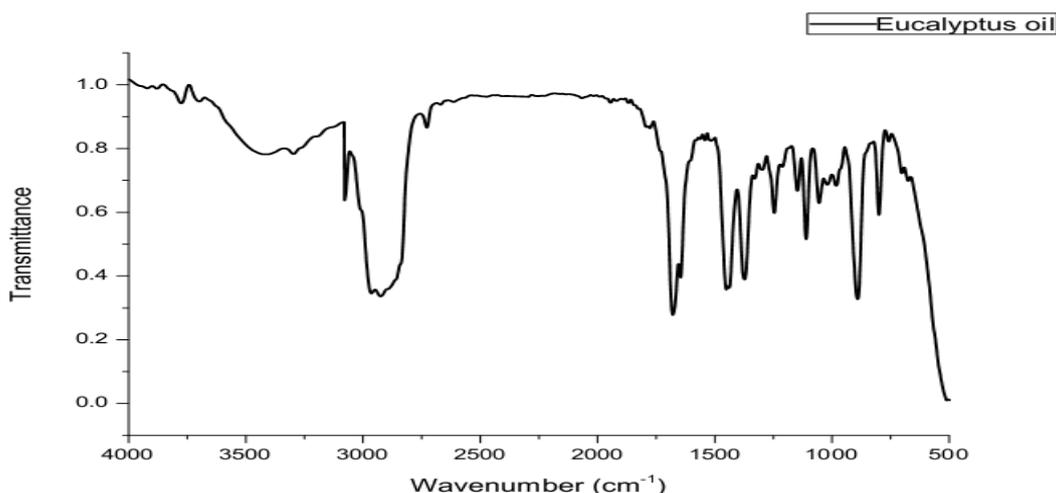


Figure III.8: Spectre IR d'huile d'Eucalyptus.

Tableau III.7: Pics IR d'huile d'Eucalyptus.

Numéro d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Intensité
3525,15	O-H étirement	Faible
2925,20	(-CH ₂) étirement asymétrique	Moyen
1679,28	Étirement C = O (aldéhyde carbonyle)	Haute
1450,73	(-CH ₃) déformation asymétrique	Moyen
1372,68	(-CH ₃) déformation symétrique	Moyen
1055,39	Étirement du C-O	Faible
1030,65	O-H en flexion plane	Faible

III.5.4- Mécanisme d'inhibition de l'acier doux dans la solution HCl

L'analyse FTIR a montré que l'huile essentielle contient des atomes d'oxygène dans des groupements fonctionnels (O – H, C = O, C –H, C – O) et des insaturations (C = C), ce qui répond à la considération générale des inhibiteurs de corrosion typiques.

Les électrons non liés des hétéroatomes sont protonés et sont ainsi adsorbés sur la surface métallique chargée négativement. En raison de l'interaction électrostatique, les

molécules du constituant protoné sont adsorbées (physisorption) et une forte inhibition est attendue. Les molécules d'huile d'eucalyptus (fig.III.9) peuvent également s'adsorber sur la surface du métal sur la base des interactions donneur-accepteur entre les π -électrons du cycle aromatique et les d-orbitales vacantes de Fe. Lorsque les molécules d'huile essentielle d'eucalyptus protonées sont adsorbées sur une surface métallique, une liaison coordonnée peut être formée par un transfert partiel d'électrons des atomes polaires (atomes O) à la surface métallique. Cette hypothèse pourrait être confirmée davantage par les résultats du FTIR selon lesquels l'huile d'eucalyptus pourrait s'adsorber sur la surface de l'acier pour former un film dense et plus protecteur recouvrant à la fois les sites de réaction cathodique et anodique et, ainsi, retarder le phénomène de corrosion[24].

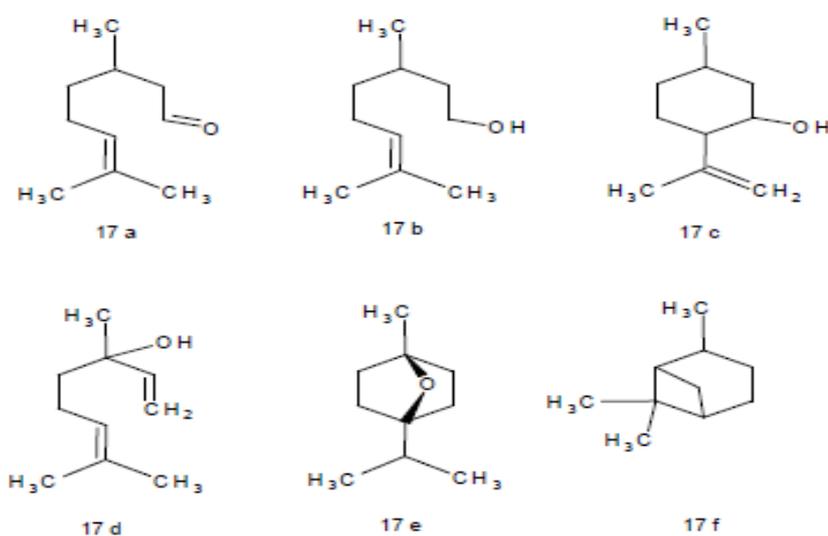


Figure III.9: Molécules d'Eucalyptus : 17a-Citronellal, 17b-Citronellool, 17c-Isopulegol, 17d-linalool, 17e-1,8- Cineole and 17f- β -pinene

III.5.5- Microscopie optique

Pour analyser la morphologie de la surface de l'acier doux, des photos en microscope optique ont été enregistrées à l'aide d'un microscope optique olympus model Optik avec une résolution de 100 x (10 μ m), sur des échantillons d'acier doux avant et après exposition pendant 4 heures dans la solution corrosive en absence et en présence de l'huile essentielle (5,0 g / L).

Les photos optiques sont présentées sur les figures III.10, 11 et 12. L'échantillon d'acier doux immergé dans la solution d'inhibiteur présente une surface apparemment lisse par rapport à celui immergé dans HCl seul, où on observe une rugosité de la surface résultante de

son attaque par le milieu corrosif et formation de produits de corrosion. Dans ce cas, l'inhibiteur possède une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M.

Cette inhibition est due à la formation d'un film inhibiteur protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif [25].

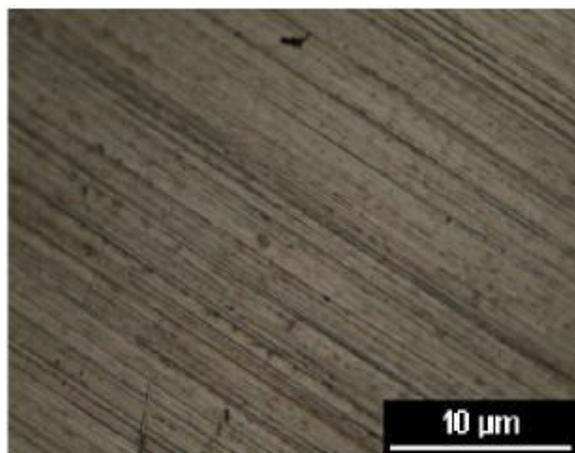


Figure 10 : Surface de l'électrode d'acier avant immersion.

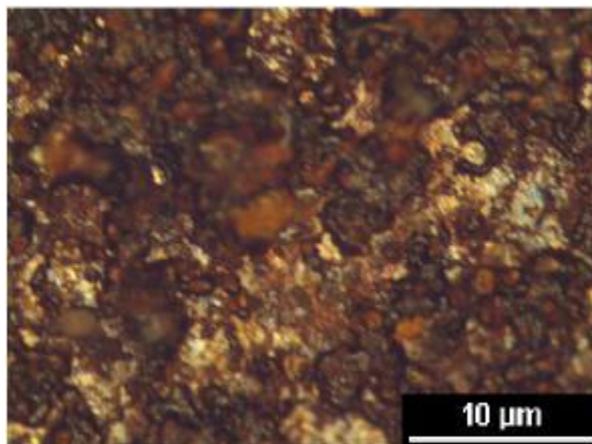


Figure 11 : Surface d'acier après immersion dans HCl 0,5M sans inhibiteur.

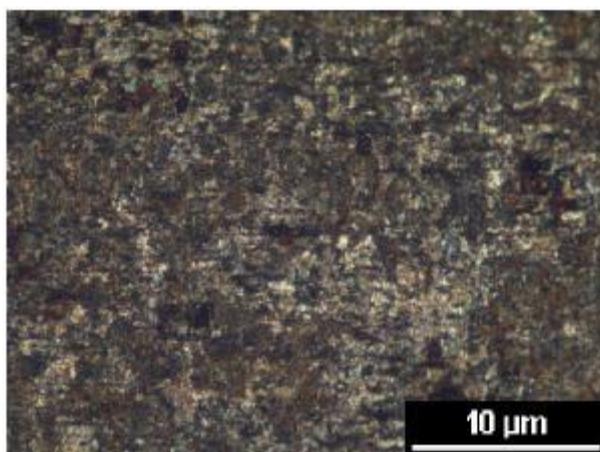


Figure III.12 : Surface d'acier après immersion dans HCl 0,5M avec inhibiteur.

III.6- Conclusion

- ✓ Les résultats obtenus par des mesures de la perte de poids et des tests électrochimiques ont démontré que l'huile essentielle d'eucalyptus agit comme un inhibiteur de corrosion efficace de l'acier doux dans la solution de HCl 0,5M.

- ✓ Le processus de corrosion a été inhibé par l'adsorption de la matière organique sur la surface de l'acier doux.
- ✓ L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'huile essentielle d'Eucalyptus mais diminue avec l'augmentation de la température.
- ✓ La diminution des valeurs de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche, avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, a montré que l'huile essentielle formait une couche protectrice sur la surface de l'acier doux, couvrant les zones où la solution de HCl dégrade et corrode rapidement.
- ✓ Les mesures de polarisation de Tafel montrent que l'Eucalyptus agit essentiellement comme un inhibiteur de type mixte.
- ✓ L'adsorption physique de l'inhibiteur à la surface de l'acier doux est principalement attribuée aux atomes d'oxygène et aux insaturations (C=C) présents dans les molécules d'huile essentielle, conduisant à la formation du film à l'interface de la solution métal / acide en diminuant ainsi la dégradation du matériau.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. F. Gualdrón, E. N. Becerra, D. Y. Peña, J. C. Gutiérrez, H. Q. Becerra, J. Mater. Environ. Sci., 4(1)(2013)143-158.
- [2] C. C. Fresia.; H. S. Hernández, Cienc. Ahora, 24(2009)52-55.
- [3] H. Ashassi-Sorkhabi, D.Seifzadeh, M. G.Hosseini, Corrosion Sci., 50(2008)3363–3370.
- [4] A. G.T. Hefner, N.A. North, S.H. Tan, J. Sci. Eng., 32 (1997) 657-667.
- [5] Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda; M. Benkaddour, Corros. Sci. 48 (2006) 2987.
- [6] K. Tebbji, B. Hammouti, H. Oudda, A. Ramdani, M. Benkadour, Appl. Surf. Sci., 252 (2005)1378–1385.
- [7] International, N.; Crude Unit Distillation Column Overhead Corrosion, ed., NACE International publications: Houston, 2008.
- [8] El-S.M. Sherif, R.M. Erasmus, J.D. J. Comins, Coll. Inter. Sci., 311 (2007) 144.
- [9] J.O'M. Bochrís, A.K.N. Reddy, Modern. Electrochemistry, vol. 2, Plenum Press, New York, 1977, pp. 1267.
- [10] I. Dehri, M. Ozcan, Mater. Chem. Phys., 98 (2006) 316.
- [11] Darío Y. Peña, S. Rocío, C. Vásquez, Artíc. Científ. Ing. Desarrol., 27 (2010) 1-28
- [12] R.A. Prabhu, A.V. Shanbhag, T.V. Venkatesha, J. Appl. Electrochem., 37 (2007)491–497.
- [13] R.R. Anand, R.M. Hurd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 138–144.
- [14] E .Ruiz Díaz, E. Becerra, A. Gualdrón, Y. Villareal, D. Cañas, Estandarización de la prueba para evaluación de potencial de HCl, ed., Instituto Colombiano del petróleo: Bucaramanga, 2009.
- [15] S. Salih, Al-Juaid, Port. Electrochim. Acta, 23 (2007) 365-367.
- [16] M. Sánchez, *Doctoral thesis*, Universidad de los Andes, Venezuela, 2004.
- [17] S. Muralidharan, M. A. Quraishi, V.K. Iyer, Corrosion Sci., 37 (1995) 1739–1750.
- [18] J.R. Thompson, E. Scheetz, R. Schock, A. Lytl, J. Delaney, Abstracts, Water Quality Technology Conference, Denver, 1997.
- [19] A. Popova, Corros. Sci. 49 (2007) 2144.
- [20] S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci., 199(2002)83.
- [21]M. Znini, M. Bouklah, S. Kharchouf, L. Majidi, A. Aouniti, A. Hammouti, B. Bouyanzer, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 691 – 704.
- [22] O. Xometl, R. Zamudio, J. M. López, thèse de Doctotal, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas., México D.F, 2005.

- [23] G. Thusnavis, R. Narayanan, M. Sankara, K.P. Kumar, J. Mater. Environ. Sci., 2 (2010) 119- 128.
- [24] N. Soltani, M.Behpour, S.M. Ghoreishi, H. Naeimi, Corros. Sci., 52 (2010) 1351– 1361.
- [25] D. Gopi, S. Manimozhi, K.M. Govindaraju, P. Manisankar, S. Rajeswari, J. Appl. Electrochem., 37 (2007) 439-449.

Conclusion Générale

Parallèlement aux études de la corrosion du fer, de nombreux procédés de protections contre la corrosion ont été développés et proposés.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'année, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couple métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leur limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base d'huiles essentielles de plantes présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement utilisés dans le domaine de recherche, notamment en raison de leur non-toxicité vis-à-vis de l'environnement. C'est pourquoi les travaux rapportés dans ce mémoire portent sur une recherche bibliographique de l'application des huiles essentielles de plantes en tant qu'inhibiteur de corrosion en générale, et nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'huile essentielle d'Eucalyptus. Pour cela, nous avons développé le travail de recherche Andrés F. Gualdrón et coll. où ils ont étudié l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de la plante d'Eucalyptus sur l'acier doux dans la solution d'acide chlorhydrique 0,5M.

Les principaux résultats de cette étude ont abouti aux points essentiels suivants :

- L'action inhibitrice de cette huile essentielle est efficace vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl,
- Cet inhibiteur agit avec un mécanisme d'adsorption à la surface de l'acier,
- Les paramètres thermodynamiques indiquent que cette huile essentielle est physisorbée sur la surface métallique.

- Le pouvoir inhibiteur de cette molécule décroît avec l'accroissement de la température.

En s'inspirant de ces travaux de la littérature, nous proposons comme perspectives de tester cette huile essentielle d'Eucalyptus en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 0,5M.

Cette étude sera donc développer en utilisant plusieurs méthodes électrochimiques existantes au Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) telles que: l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, voltampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude sera également approfondie en associant, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX). Afin de vérifier l'efficacité de cette huile essentielle d'Eucalyptus vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier, quelques paramètres seront vérifiés (l'effet de la concentration, le temps d'immersion, la température, ...).