

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 de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie des procédés

Option Génie Chimique

Présenté par

**YESSAD Thiziri & KERNOU Kenza**

Thème

**Utilisation de l'extrait de la *verveine citronnelle* comme inhibiteur  
de corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M**

Soutenu le 30/09/2021

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> TOUAZI Souad	MCB à L'ENP d'Alger	Présidente
M <sup>me</sup> AMOURA Damia	MCB à l'université de Bejaia	Examinatrice
M <sup>r</sup> . MAIZIA Radouane	MCB à l'université de Bejaia	Encadreur
M <sup>r</sup> . DJERMOUNE Atmane	Assistant de recherche au centre de recherche CRAPC de Bejaia	Co-Encadreur

Promotion 2020-2021

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE) de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaïa

Avant tout, nous tenons à remercier DIEU le tout puissant, le miséricordieux qui nous a donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à remercier vivement notre encadreur Mr. MAIZIA Radouane maître de conférence classe (B) à l'université de Bejaia et Co-encadreur Mr. DJERMOUNE Atmane, assistant de recherche au centre de recherche CRAPC de Bejaia pour l'aide, le suivi et le grand intérêt accordé à notre travail ; Ainsi pour la patience dont ils nous ont fait part à notre égard et pour toutes les orientations qu'ils nous ont transmis.

Nous remercions ensuite l'ensemble des membres du jury, qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention notre travail. Leurs remarques et suggestions lors de l'analyse de notre travail nous permettront d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

On tient aussi à exprimé nos sincères remerciements aux techniciens de laboratoires du département de génie des procédés pour leur disponibilité.

Notre sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

# *Dédicaces*

Je dédie ce travail :

A celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre, à celle qui m'a entouré de sa tendresse, à celle qui a attendu avec patience, à ma très chère mère défunte

Mon très cher père, conscient de tous les sacrifices, les efforts, et la gentillesse qu'il m'a toujours apporté.

A mes très chers frères Abderrahmane, Sifal.

A ma très cher binôme kenza et sa famille

A mes très chers amis Warda, Narimne, Chanaze, Anis, sofiane

Et à tous ceux qui me sont chers

***YESSAD THIZIRI***

# *Dédicaces*

## **Je dédie ce travail :**

*A mon très cher père qui m'a vraiment soutenu et encouragé qui est mis tous les moyens nécessaires pour ma réussite.*

*A ma mère. Merci chère maman adorée pour tous les sacrifices, les veilles, les prières et les Jeunes faits pour me soutenir.*

*A mes chers frères Ghilas, Mazigh et Adam, source de joie et de bonheur.*

*Chère amie avant d'être binôme «Yessad Thiziri » & sa famille*

*A mes copines Narimene, Warda.*

*A toute mes amis et ma famille.*

**Kenza Kernou**

# LISTE DES FIGURES

## *Chapitre I*

Figure I.1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

Figure.I.2 : (a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, (b) Corrosion générale d'une pièce en acier.

Figure I.3: La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée.

Figure I.4. : Corrosion par piqûres.

Figure I.5: corrosion sélective.

Figure I.6: Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

Figure I.7: Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

Figure I.8 : Corrosion galvanique.

Figure I.9: Corrosion sous contrainte.

Figure I.10 : Corrosion intergranulaire.

Figure I.11: Corrosion filiforme.

Figure I.12: Classement des inhibiteurs.

Figure I.13 : Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques).

Figure I.14 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

Figure.I.15: Photographie des fleurs et feuilles de la verveine citronnelle.

Figure.I.16: Structure des principaux constituants de la verveine citronnelle.

## ***Chapitre II***

Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimique à partir des droites de Tafel.

Figure II.2: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale.

Figure.II.3 : Représentation de l'impédance  $Z(\omega)$ : (a) diagramme de Nyquist (a) et (b) diagramme de Bode.

Figure II.4 : Plan de Nyquist pour processus sous d'activation pure et le schéma électrique équivalent.

Figure.II.5 : (a) schéma électrique équivalent de Randles et (b) plan de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie.

Figure.II.6 : schéma électrique équivalent de Randles et plan de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur finie.

Figure II.7 : Schéma du montage d'extraction à reflux.

Figure.II.8: Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes.

Figure II.9: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Figure II.10: Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.

Figure II.11: Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure d'angle de contact.

Figure.II.12: Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®

Figure.II.13: Photographie d'un microscope optique de type Zwick ZHV10®

## ***Chapitre III***

Figure III.1. (a) Variation de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 1 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert EVC.

Figure III.2. Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier en fonction du temps dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur (EVC).

Figure III.3 : Courbes de Tafel relative de l'acier X42 dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur,  $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait VC à  $E_{\text{corr}}$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence de l'inhibiteur VC à  $E_{\text{corr}}$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Figure III.6 : Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.

Figure III.7 : Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier X42 dans HCl 0,5M en présence de l'extrait VC.

Figure.III.8 : Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5 M (a) absence de l'extrait VC et (b) contenant  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC,  $V_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$

Figure III.9: Variation de  $\ln i_{\text{corr}}$  en fonction de  $1/T$  dans HCl 0,5 M en absence et en présence de  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC.

Figure III.10: Diagrammes de Nyquist de l'acier obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,5 M +  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC.

Figure III.11: Spectres DRX de la surface d'acier X42, (a) après 24h d'immersion en milieu HCl 0,5 M seul et (b) 24h d'immersion en milieu HCl 0,5 M +  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  d'inhibiteur vert VC.

Figure III.12: Mesures de l'angle de contact dans 0.5 M HCl, après 3h du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait VC.

Figure III.13 : Aspect en microscope optique de la surface d'une électrode d'acier (a) avant immersion (témoin), après (b) 3h d'immersion en milieu HCl 0,5 M seul et (c) 3h d'immersion en milieu HCl 0,5 M contenant  $3,4\text{g.L}^{-1}$  d'inhibiteur vert VC.

# LISTE DES TABLEUX

## *Chapitre I*

Tableau. I.1 : Principaux facteurs de corrosion.

Tableau I.2 : Présente quelques plantes, qui sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, et leurs taux d'inhibition.

Tableau.I.3 : Principaux constituants chimiques de la verveine citronnelle.

## *Chapitre II*

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique.

## *Chapitre III*

Tableau III.1. Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur VC, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau III.2 : Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur VC.

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu agressif HCl 0,5 M sans et avec 3,4 g.L<sup>-1</sup> de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant 3,4g.L<sup>-1</sup> de l'inhibiteur VC à différents temps d'immersion.

## Liste des abréviations

VC : verveine citronnelle

$E_{\text{corr}}$  : Potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon (mV)

$I_{\text{corr}}$  : Courant de corrosion (mA)

$i_{\text{corr}}$  : Densité de courant de corrosion ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

EI : l'efficacité d'inhibition (%)

$\omega$ : Pulsation ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )

w : Perte de poids ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

$ba$  et  $bc$  : Les coefficients de Tafel ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )

$\theta$  : Taux de recouvrement

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

$R_d$  : la résistance de polarisation ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )

$R_p$  : Résistance de polarisation ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ )

$R_{tc}$  : la résistance de transfert de charge ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ )

$R_s$ : la résistance de solution ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ )

$C_{dl}$  : Capacité de double couche ( $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

f: Fréquence (Hz)

DRX: Diffraction des Rayons X

MO: Microscope Optique

$\Delta G_{\text{ads}}^\circ$  : L'énergie libre standard d'adsorption ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

# Tables des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Recherche bibliographique**

<b>I.1 Généralités sur la corrosion.....</b>	<b>7</b>
I.1.1-Définition de la corrosion .....	7
I.2.2 Les types de corrosion.....	7
I.2.2.1. Corrosion chimique.....	8
I.2.2.2. Corrosion électrochimique.....	8
I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....	8
I.2.3. Facteurs de corrosion .....	8
I.2.4. Formes de la corrosion .....	9
I.2.4.1. Corrosion généralisée.....	9
I.2.4.2. Corrosion localisée.....	9
<b>I.2. Méthodes d'étude de la corrosion .....</b>	<b>13</b>
I.2.1. Méthodes classiques .....	13
I.2.1.1. Mesures de perte de masse.....	14
I.2.1.2. Dosages de la concentration de cations $M^{n+}$ en solution.....	14
I.2.1.3. Exploitation de la réaction de réduction .....	14
<b>I.3 Moyens de lutte contre la corrosion.....</b>	<b>15</b>
I.3.1. Protection par revêtements .....	15
I.3.2. Protection cathodique .....	16
I.3.3. Protection anodique.....	16
I.3.3 Protection par les inhibiteurs de corrosion .....	16
I.3.3.1. Définition .....	16
I.3.3.2. Propriétés .....	17
I.3.3.3. Domaines d'application .....	17
I.3.3.4. Classes d'inhibiteurs .....	17
<b>I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles.....</b>	<b>22</b>
<b>I.5. La Verveine citronnelle .....</b>	<b>24</b>

I.5.1. Généralités sur la verveine citronnelle ( <i>Aloysia citriodora</i> ) .....	24
I.5.2. Description botanique .....	24
I.5.3. Composition chimique .....	25
I.5.4. Propriétés.....	26
<b>I.7. Références bibliographiques.....</b>	<b>27</b>

## **Chapitre II: Techniques d'étude et conditions expérimentales**

<b>II.1 Techniques d'étude .....</b>	<b>31</b>
II.1.1 La gravimétrie .....	31
II.1.2 Techniques électrochimiques.....	32
II.1.2.1 Méthodes stationnaires .....	32
II.1.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	32
II.1.2.1.2 Courbes de polarisation .....	33
II.1.2.2 Méthodes transitoires.....	34
II.1.2.2.1 Chronoampérométrie .....	34
II.1.2.2.2 Chronopotentiométrie .....	34
II.1.2.2.3 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	34
<b>II.2 Conditions expérimentales .....</b>	<b>41</b>
II.2.1. L'acier API 5L-X42 .....	41
II.2.2. Milieu électrolytique .....	41
II.2.3 Préparation des surfaces.....	41
II.2.4 Préparation de l'extrait VC.....	41
II.2.5 Cellule électrochimique .....	43
<b>II.3 Dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>44</b>
II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique : .....	44
II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique .....	45
<b>II.4 Protocoles expérimentaux .....</b>	<b>45</b>
II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse.....	45
II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques .....	46
II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel .....	46
II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion .....	46
II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique .....	46
II.4.2 Protocole de mesures d'analyse de surface.....	46

II.4.2.1 L'angle de contact .....	46
II.4.2.2. Diffraction des rayons X.....	47
II.4.2.3. Microscope optique (MO) .....	48
<b>II.5 Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques ..</b>	<b>49</b>
<b>II.6 Références bibliographiques .....</b>	<b>50</b>

## **Chapitre III : Résultats et Discussion**

<b>III.1- Etude gravimétrique .....</b>	<b>54</b>
<b>III.2- Etude électrochimique .....</b>	<b>56</b>
III.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps .....	56
III.2.2- Courbes de polarisation .....	57
III.2.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	61
<b>III.3- Isotherme d'absorption.....</b>	<b>65</b>
<b>III.4- Effet de température .....</b>	<b>68</b>
<b>III.5- Effet du temps d'immersion .....</b>	<b>72</b>
<b>III.6 Analyse de surface .....</b>	<b>74</b>
III.6.1- Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	74
III.6.2- Angle de contact.....	76
III.6.1- Analyse par microscope optique (MO) .....	78
<b>III.7- Références bibliographiques .....</b>	<b>79</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>80</b>

La corrosion est communément définie comme la détérioration d'un matériau (généralement métal ou alliage métallique) ou de ses propriétés en raison d'une réaction avec son environnement [1, 2].

Le remplacement de pièces corrodées, les accidents et les risques de pollution sont des événements fréquents, avec parfois de lourdes implications économiques. En général, les dommages causés pendant l'utilisation peuvent être atténués, voire évités, par l'utilisation d'un matériau plus résistant [3]. Cependant, cela s'accompagne généralement de coûts supplémentaires. Les solutions courantes pour lutter contre la corrosion comprennent [4] les revêtements, la protection cathodique, la protection anodiques et les inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui, lorsqu'ils sont présents à de très faibles concentrations, retardent la corrosion [5, 6]. En effet, ils forment une couche sur le substrat métallique et protègent ainsi le métal de la corrosion, ce qui augmente la durée de vie du métal.

Les inhibiteurs inorganiques (chromates, molybdates, tungstates, vanadates) sont en pratique plus favorisés que les composés organiques en raison de leurs performances d'inhibition supérieures, notamment en milieu neutre ou alcalin [7, 8]. Les préoccupations concernant les impacts de leur toxicité sur la santé humaine et l'environnement ont augmenté au cours des dernières décennies.

Pour répondre aux préoccupations environnementales concernant l'utilisation et l'élimination des produits chimiques dangereux, un certain nombre d'initiatives ont été prises dans le monde entier. Par exemple, les inhibiteurs inorganiques d'arsenic et de cadmium sont classés comme cancérigènes et considérés comme toxiques. Par conséquent, leur utilisation a été interdite.

Des produits naturels et synthétiques ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour les métaux, en remplacement des inhibiteurs de corrosion inorganiques et organiques toxiques. Les inhibiteurs de corrosion organiques ont été fréquemment étudiés car ils offrent une solution simple pour la protection des métaux contre la corrosion en milieu aqueux [9, 10]. Ainsi, il existe de nombreux inhibiteurs de corrosion commercialisés pour des applications industrielles telles que les systèmes de refroidissement, les pipelines, les unités de production de pétrole et de gaz, les chaudières et les procédés de décapage, etc.

En ce sens, les inhibiteurs naturels deviennent une alternative importante pour le développement technologique durable [11]. Les inhibiteurs de corrosion naturels présentent l'avantage de réduire les effets toxiques observés pour les composés organiques synthétiques et, selon leur formulation, ils peuvent aller d'une faible toxicité à des produits commerciaux non toxiques. En outre, les inhibiteurs verts sont attrayants en raison de leurs procédures peu coûteuses et de leurs performances d'inhibition qui sont étroitement liées à celles des extraits de plantes, des fractions, des huiles et même des composés isolés.

L'acier API 5L X42, également connu sous le nom de tube L290 (par la norme ISO 3183), est nommé par sa limite d'élasticité minimale qui est de 42100 Psi ou 290 Mpa. Il est couramment utilisé dans les industries pétrolières, les raffineries, les centrales électriques, entre autres. Les solutions acides sont largement utilisées pour éliminer la rouille et le tartre ou de nombreux dépôts tout au long de divers processus industriels. Par conséquent, des inhibiteurs sont utilisés pour empêcher la dissolution des métaux pendant ces opérations.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 dans un milieu corrosif de HCl 0,5M avec des extraits aqueux de verveine citronnelle(VC).

*Aloysia citrodora* ou verveine citronnelle, est une espèce de plante à fleurs de la famille des Verbénacées [11, 12].

La verveine citronnelle est utilisée pour la préparation de tisanes et comme arôme ainsi est utilisée en médecine traditionnelle dans les pays d'Amérique latine. Elle est indiquée notamment pour les troubles nerveux qui se manifestent par des troubles digestifs. Les feuilles séchées sont encore utilisées comme un thé domestique très apprécié. Ses bienfaits sont multiples, elle agit comme : Antiseptique, antispasmodique, détoxifiant, stimulant hépatobiliaire, sédatif (nerveux) [12]. Ses principaux constituants sont : Citral (30-35%), Nérol et Géraniol, et d'autres composés.

L'efficacité inhibitrice de la verveine citronnelle a été étudiée par perte de poids, spectroscopie d'impédance électrochimique et mesures de polarisation. La morphologie de la surface de l'acier X42 a été observée par microscopie optique. Afin de voir le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface de l'acier après inhibition, nous avons eu recours à la mesure de l'angle de contact. La DRX est utilisée pour révéler la nature des oxydes formés ainsi que le degré de corrosion de la surface.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique relative à la corrosion, les méthodes de protection usuelles et l'utilisation d'inhibiteurs en général et l'application des inhibiteurs verts en particulier. Le second chapitre présente la mise en place du montage d'extraction et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, voltampérométrie et impédance électrochimique). Le troisième chapitre présente les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 par l'extrait de la verveine citronnelle dans le milieu agressif HCl à 0,5M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion et la température). En fin une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.

### Références bibliographiques

- [1] N. Sato, 'Basics of Corrosion Chemistry', in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–32. doi: 10.1002/9783527641789.ch1.
- [2] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, 'Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 2008.
- [3] J.R. Davis 'Corrosion Control by Materials Selection', 2000.
- [4] A. S. Khanna, 'Protective Coatings: An Overview', in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 97–123. doi: 10.1002/9783527641789.ch4.
- [5] N. Patel and G. Mehta, 'New Era of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors', in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 125–155. doi: 10.1002/9783527641789.ch5.
- [6] S. Marzorati, L. Verotta, and S. P. Trasatti, 'Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes', *Molecules*, vol. 24, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2019, doi: 10.3390/molecules24010048.
- [7] S. K. Sharma and A. Sharma, 'Green Corrosion Inhibitors: Status in Developing Countries', in *Green Corrosion Chemistry and Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 157–180. doi: 10.1002/9783527641789.ch6.
- [8] E. Hart, *Corrosion inhibitors: principles, mechanisms and applications*. 2017.
- [9] N. Hossain, M. Asaduzzaman Chowdhury, and M. Kchaou, 'An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development', *J.*

*Adhes. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 673–690, Apr. 2021, doi: 10.1080/01694243.2020.1816793.

[10] M. S. Al-Otaibi, A. M. Al-Mayouf, M. Khan, A. A. Mousa, S. A. Al-Mazroa, and H. Z. Alkhatlan, ‘Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media’, *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 340–346, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.01.015.

[11] J. Lawless, *The Encyclopedia of Essential Oils: The Complete Guide to the Use of Aromatic Oils In Aromatherapy, Herbalism, Health, and Well Being*, Illustrated edition. Berkeley, Calif.: Red Wheel, 2013.

[12] R. Bahramsoltani, P. Rostamiasrabadi, Z. Shahpiri, A. M. Marques, R. Rahimi, and M. H. Farzaei, ‘Aloysia citrodora Paláu (Lemon verbena): A review of phytochemistry and pharmacology’, *J. Ethnopharmacol.*, vol. 222, pp. 34–51, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jep.2018.04.021.

# Chapitre I

## Recherche bibliographique

### Sommaire

<b>I.1 Généralités sur la corrosion</b> .....	<b>7</b>
I.1.1-Définition de la corrosion .....	7
I.2.2 Les types de corrosion .....	7
I.2.2.1. Corrosion chimique.....	8
I.2.2.2. Corrosion électrochimique.....	8
I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne).....	8
I.2.3. Facteurs de corrosion .....	8
I.2.4. Formes de la corrosion .....	9
I.2.4.1. Corrosion généralisée.....	9
I.2.4.2. Corrosion localisée.....	9
<b>I.2. Méthodes d'étude de la corrosion</b> .....	<b>13</b>
I.2.1. Méthodes classiques .....	13
I.2.1.1. Mesures de perte de masse.....	14
I.2.1.2. Dosages de la concentration de cations $M^{n+}$ en solution.....	14
I.2.1.3. Exploitation de la réaction de réduction .....	14
<b>I.3 Moyens de lutte contre la corrosion</b> .....	<b>15</b>
I.3.1. Protection par revêtements .....	15
I.3.2. Protection cathodique .....	16
I.3.3. Protection anodique.....	16
I.3.3 Protection par les inhibiteurs de corrosion .....	16
I.3.3.1. Définition .....	16
I.3.3.2. Propriétés .....	17
I.3.3.3. Domaines d'application .....	17
I.3.3.4. Classes d'inhibiteurs .....	17
<b>I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles</b> .....	<b>22</b>
<b>I.5. La Verveine citronnelle</b> .....	<b>24</b>
I.5.1. Généralités sur la verveine citronnelle (Aloysia citriodora) .....	24
I.5.2. Description botanique .....	24

I.5.3. Composition chimique .....	25
I.5.4. Propriétés.....	26
<b>I.7. Références bibliographiques.....</b>	<b>27</b>

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion et les méthodes de protection appliquées. Une revue bibliographique est, également, présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion.

## I.1 Généralités sur la corrosion

### I.1.1-Définition de la corrosion

D'après la norme internationale ISO 8044:1999, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Ou encore comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [1, 2].

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives (Figure I.1).



**Figure I.1:** Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

### I.2.2 Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion:

## I.2.2.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique [3].

## I.2.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut pas se produire. Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables, elles se produisent simultanément [4].

## I.2.2.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, sur le matériau métallique [5].

## I.2.3. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau I.1):

**Tableau. I.1** : Principaux facteurs de corrosion [6].

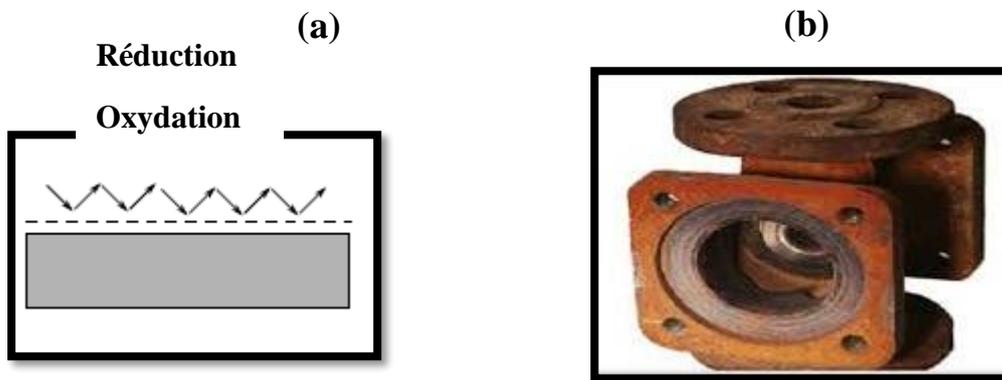
<b>Facteurs de milieu corrosif</b>	<b>Facteurs métallurgiques</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendant de temps</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif;</li> <li>- Teneur en oxygène;</li> <li>- PH du milieu;</li> <li>- Température;</li> <li>- Pression.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition de l'alliage;</li> <li>- Impuretés;</li> <li>- Traitement thermique;</li> <li>- Traitement mécanique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface;</li> <li>- Forme des pièces;</li> <li>- Emploi d'inhibiteur;</li> <li>- Procédés d'assemblage.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillessement;</li> <li>- Tension mécanique;</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs;</li> </ul>

### I.2.4. Formes de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [7, 8].

#### I.2.4.1. Corrosion généralisée

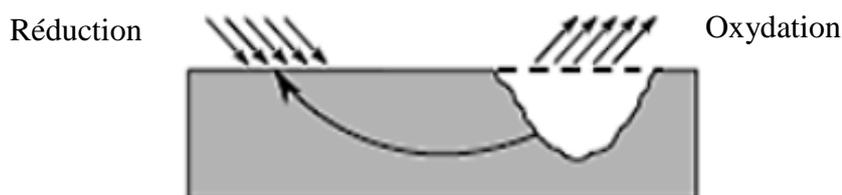
La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.2). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins [9, 10]. Le taux de corrosion uniforme peut être facilement déterminé en mesurant la perte de masse, la quantité d'hydrogène libéré ou d'épaisseur.



**Figure.I.2 :** (a) Distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, (b) Corrosion générale d'une pièce en acier [11].

#### I.2.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif, elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc. [1]. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal [12].

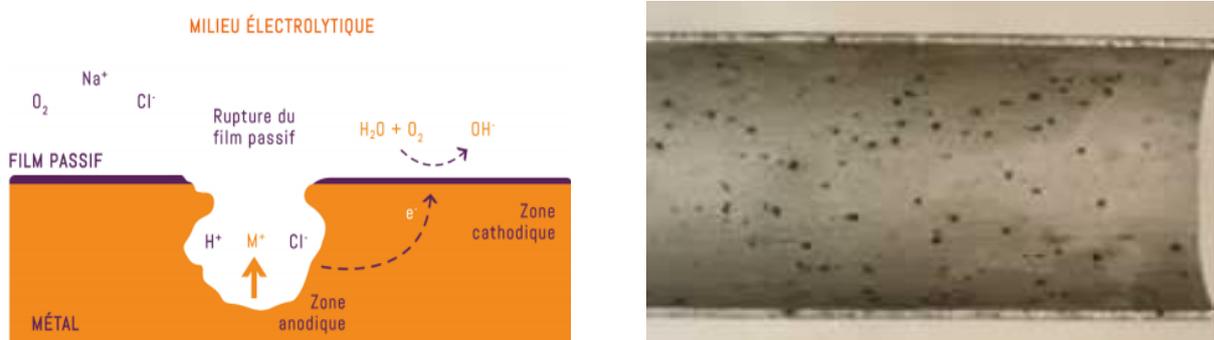


**Figure I.3:** La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [13].

Les différentes formes de la corrosion localisée sont :

**a- Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre (Figure I.3). La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). Cette forme de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [3].



**Figure I.4.** : Corrosion par piqûres [11].

**b- Corrosion sélective**

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [11]. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons.



**Figure I.5:** corrosion sélective [11].

### c- Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [14].



**Figure I.6:** Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [15].

### d- Corrosion par érosion

La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [11].

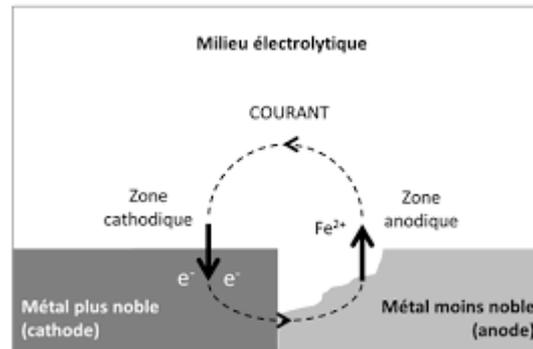


**Figure I.7:** Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [16].

### e- Corrosion galvanique

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité

des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physico-chimiques et thermodynamiques à l'interface [3].



**Figure I.8 :** Corrosion galvanique [1].

### f- Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [17]. Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de trois paramètres :

- La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C;
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- La corrosivité du milieu : présence de Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S ou milieu caustique NaOH.



**Figure I.9:** Corrosion sous contrainte [12].

### g- Corrosion intergranulaire

La corrosion inter granulaire est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique [2].

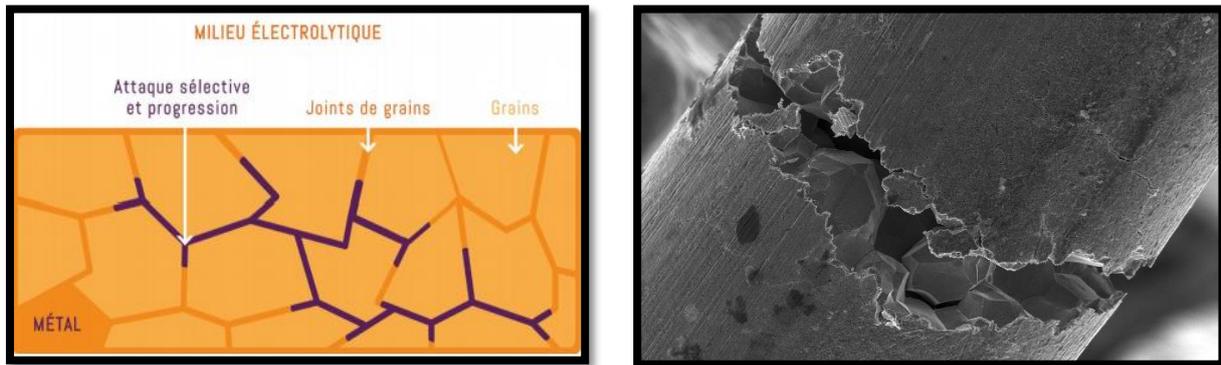


Figure I.10 : Corrosion intergranulaire[15].

#### h- Corrosion filiforme

C'est la forme de la corrosion qui se produit dans certains revêtements sous forme de filaments filiformes distribués aléatoirement comme la peinture par exemple (Figure I.11) [3].



Figure I.11 : Corrosion filiforme [3].

## I.2. Méthodes d'étude de la corrosion

Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation), les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique, bruit électrochimique) et les techniques physico-chimiques d'analyse de surfaces.

### I.2.1. Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

**I.2.1.1. Mesures de perte de masse**

Dans le cas d'une perte de masse  $\Delta m$  au cours d'une durée  $\Delta t$ , on exprime la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  par la relation :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{I.1})$$

Avec:

$v_{corr}$  : vitesse de corrosion (cm/an).

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

$\rho$ : masse volumique du métal ( $g/cm^3$ ).

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

**I.2.1.2. Dosages de la concentration de cations  $M^{n+}$  en solution**

$$v_{corr} = \frac{\Delta C}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} V \quad (\text{I.2})$$

Avec :

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$  : Variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps (g/L.an).

V : volume de solution (L).

**I.2.1.3. Exploitation de la réaction de réduction :** à condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. La mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$v_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{Pour un cation divalent}) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}$ : Volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (L/an).

$V_{mol}$  : volume molaire (22,4 L/mol, dans les conditions normales de température et de Pressions).

M : masse molaire (g/mol).

**Remarque:** dans le cas où le cation  $M^{n+}$  n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques.

## I.2.1.4. Mesure de perte d'épaisseur

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel [18].

## I.2.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthode stationnaire
- Méthode transitoire

Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre (II).

## I.3 Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [19].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications...etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion) [20].

Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

### I.3.1. Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat

métallique et le milieu (les bitume, les revêtements polymériques, les peintures et vernis), tandis que les revêtements inorganiques sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [21].

### **I.3.2. Protection cathodique**

Cette technique consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. La protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique. La protection cathodique peut, en principe, être appliquée à n'importe quelle structure métallique en contact avec un électrolyte. Dans la pratique son utilisation principale est de protéger les structures métalliques enterrées dans le sol ou immergées dans l'eau. Elle ne peut pas être employée pour empêcher la corrosion atmosphérique. La protection cathodique a été également appliquée avec succès à l'acier dans le béton [22].

### **I.3.3. Protection anodique**

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif  $E_{corr} < E_{pass}$ . Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [2, 20].

### **I.3.3 Protection par les inhibiteurs de corrosion**

#### **I.3.3.1. Définition**

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 » [23].

Selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), un inhibiteur « est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [20, 23].

### I.3.3.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [19] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques de ce dernier ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu et ne pas influencer la stabilité des espèces contenues dans le milieu ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration, ;
- Être peu coûteux ;
  
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement ;

### I.3.3.3. Domaines d'application

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [4]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport etc. ;
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### I.3.3.4. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de leur mode d'action, ou de la nature électrochimique du processus [24]:

#### a) Selon le domaine d'application :

- Inhibiteurs utilisés en milieux aqueux.

- Inhibiteurs utilisés en milieux organiques.
- Inhibiteurs utilisés en milieux gazeux

**b) Selon leur composition chimique :**

- Inhibiteurs organiques.
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux).

**c) Selon leur mode d'action :**

- Inhibiteurs d'adsorption.
- Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

**d) Selon la nature électrochimique du processus :**

- Inhibiteurs anodiques.
- Inhibiteurs cathodiques.
- Inhibiteurs mixtes.

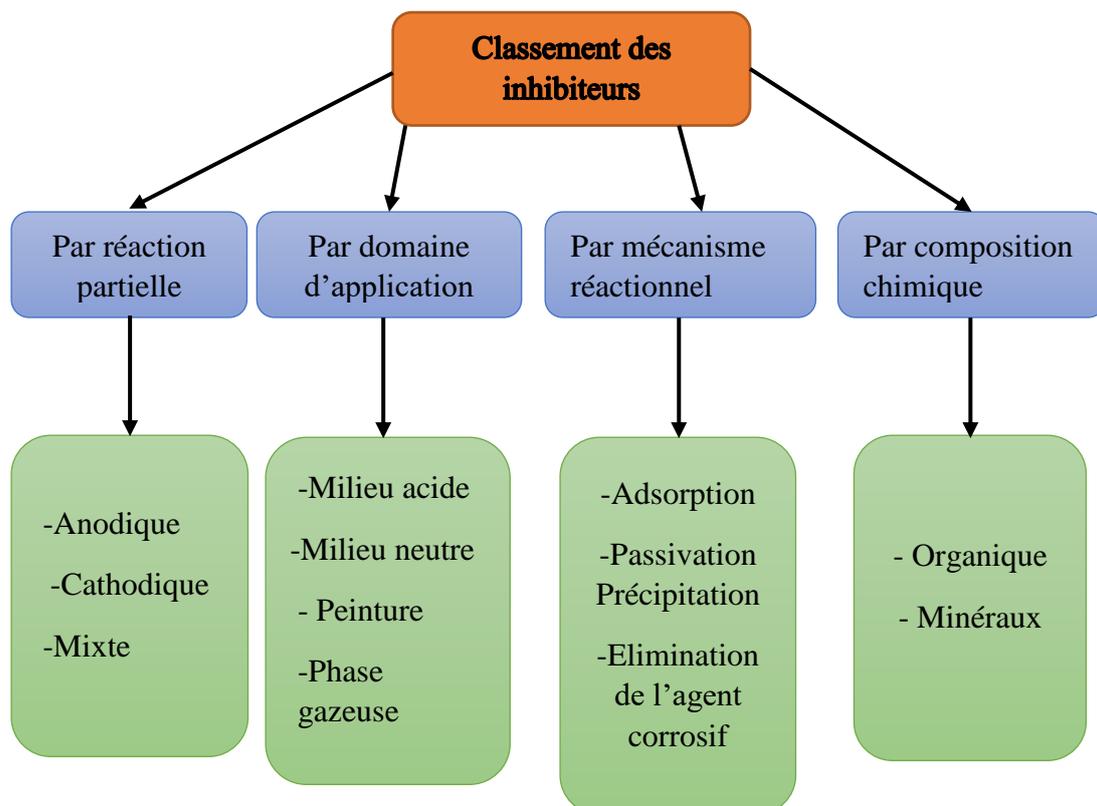


Figure I.12: Classement des inhibiteurs [24].

### I.3.3.4.1 Classification selon la composition chimique

#### ➤ Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont [20, 25]:

- Le radical aminé (-NH<sub>2</sub>);
- Le radical mercapto (-SH);
- Le radical hydroxyle (-OH);
- Le radical carboxyle (-COOH).

#### ➤ Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca<sup>+2</sup> et Zn<sup>+2</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tel que l'hydroxyle OH<sup>-</sup>. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,...[26, 27]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement [6].

### I.3.3.4.2 Classification selon le mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle) :

On distingue les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H<sup>+</sup> en milieu acide) (Figure I.13).

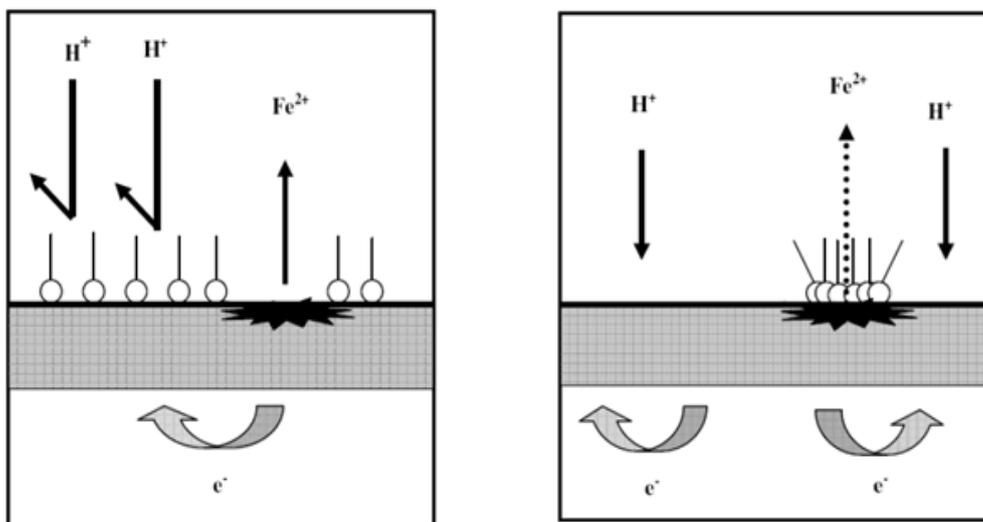
#### ➤ Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent l'intensité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (figure.I.13) [28]. Ce type d'inhibiteurs

doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [3].

➤ **Les inhibiteurs cathodiques :**

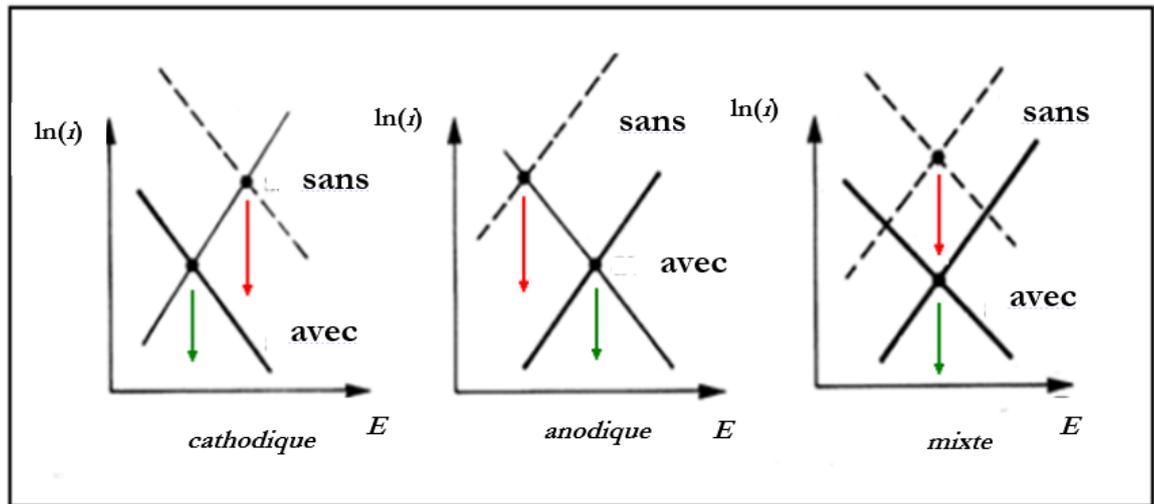
Les inhibiteurs cathodiques, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (figure.I.13) [29-31]. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.



**Figure I.13 :** Formation des couches barrières en milieu acide (à droite blocage des sites anodiques, à gauche blocage des sites cathodiques [32].

➤ **Les inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [29, 33] (figure I.13).



**Figure I.14** : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [3].

#### I.3.3.4.2 Classification selon le mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

##### ➤ Les inhibiteurs agissant par adsorption :

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [34, 35]. Les trois types de forces dans se classe sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

➤ **Les inhibiteurs agissant par passivation**

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [32, 36].

➤ **Les inhibiteurs agissant par précipitation**

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [37].

➤ **Les inhibiteurs agissant par élimination de l'agent corrosif**

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et dé-ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [4].

#### **I.4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles**

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels sont biodégradables, écologiques, source renouvelable, peu onéreux et présentent une

disponibilité abondante. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans le milieu corrosif.

Plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs. Le Tableau I.2, regroupe quelques études faites dernièrement sur l'effet anti corrosion des inhibiteurs verts.

**Tableau I.2 :** Présente quelques plantes, qui sont utilisées comme inhibiteurs de corrosion, et leurs taux d'inhibition.

<b>Inhibiteur</b>	<b>Type (Anodique Cathodique Mixte)</b>	<b>Taux d'inhibition (%)</b>	<b>Milieu</b>	<b>Mécanisme d'adsorption</b>	<b>Référence</b>
Extrait d'ortie	Mixte	97	HCl(0.5M)	Physisorption	[38]
Extrait de Henna	Mixte	92	HCl(1M)	Chimisorption	[39]
Extrait aqueux de feuilles d'olivier	Mixte	88	HCl(2M)	Physisorption	[40]
Extrait de grignons d'olive	Mixte	75	HCl(1M)	Physisorption	[41]
Extrait de Chenopodium Ambrosioides	Mixte	89	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5M)	Physisorption	[42]
Extrait de feuilles de bambou	Mixte	79	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5M)	Physisorption et Chimisorption	[43]
Extrait de Tagetes erecta	Mixte	96	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5M)	Physisorption	[44]

Cette synthèse bibliographique (Tableau I.2), nous a permis de conclure que les extraits de plantes sont des substances parfaites pour remplacer les produits organiques synthétisés et d'autres inorganiques coûteux et toxiques. Les extraits de plantes contiennent plusieurs constituants et substances phytochimiques pouvant facilement être adsorbés et inhibent la corrosion des aciers ordinaires. Plusieurs parties des plantes, telles que les feuilles, les racines, les tiges...etc., ont été examinées en tant qu'inhibiteurs verts de la corrosion des aciers ordinaire, des aciers au carbone et des métaux et leurs alliages dans des milieux acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

## **I.5. La Verveine citronnelle**

### **I.5.1. Généralités sur la verveine citronnelle (*Aloysia citriodora*)**

Cette plante est originaire du Chili et du Pérou, elle a été introduite en Europe à la fin du XVIIe siècle par plusieurs botanistes ; puis cultivée sous les climats tempérés au bord de la Méditerranée : Europe du sud et Afrique du nord [45, 46].

### **I.5.2. Description botanique**

La verveine citronnelle, est un arbuste vivace de la famille des Verbénacées, qui pousse rapidement et peut atteindre dans les meilleures conditions 2 à 3 mètres de hauteur [45, 47, 48]. Ses tiges sont anguleuses, cannelées à branches droites et ramifiées, portant des feuilles vertes pâles, allongées, celle-ci ont une longueur de 3 à 7 centimètres et une largeur de 1 à 2 centimètres, verticillées par trois ou quatre sur les tiges, à pétioles très courts, rudes au toucher [49]. Les fleurs, disposées en épis, possèdent quatre pétales soudés à la base en un tube et étalés en quatre lobes bicolores : blancs sur la face externe et bleu violacé sur la face interne (figure.I.15) [46].



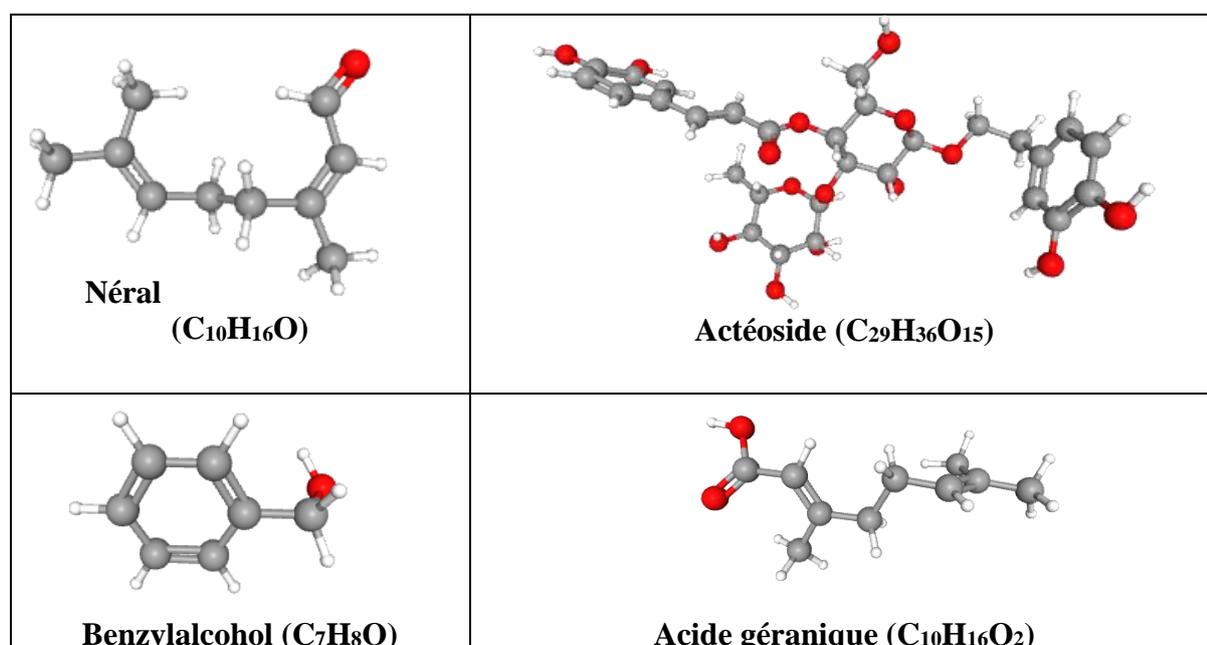
**Figure.I.15:** Photographie des fleurs et feuilles de la verveine citronnelle[46].

I.5.3. Composition chimique

Une première analyse de sa composition avait été réalisée au laboratoire par Carnat et al [50]. Les principaux constituants chimiques de verveine citronnelle figurent dans le Tableau.I.3 et sur la Figure I.16 [46, 50, 51].

**Tableau.I.3** : Principaux constituants chimiques de la verveine citronnelle.

Familles de constituants chimiques	Constituants principaux
Flavonoïdes	Salvigénine, eupatorine, eupafoline, 6-hydroxylutéoline, lutéoline, lutéoline-7-O-β-glucoside, hispidutine, cirsimaritrine, diosmétine, chrysoériol, apigénine, pectolinarigénine et cirsiol
Huile essentielle (0,1 à 0,7 %)	limonène, néral, géranial, citronellol, géranol, cinéole, curcumène, alpha-pinène, sabinène, bêta-ocimène, bêta-caryophyllène
Acides phénols	Actéoside, acide dihydrocafféique, acide 4-hydroxycinnamique
Iridoïdes	Verbénaline, aspéruloside, gardoside, thévéside
Autres dérivés phénylpropanoïques	Eukovoside, forsythoside, martinosite



**Figure.I.16:** Structure des principaux constituants de la verveine citronnelle [46, 52].

**I.5.4. Propriétés**

La verveine citronnelle a connu une longue histoire dans la médecine traditionnelle tel que le traitement de l'asthme, du rhume, de la fièvre et de la grippe, elle est utilisée pour lutter contre les flatulences, les coliques, la diarrhée, l'indigestion, l'insomnie et l'anxiété [53]. La verveine odorante est également utilisée contre les états nerveux, les palpitations, les migraines, les bourdonnements d'oreille, les vertiges et pour baisser le taux de glycémie[54]. Les huiles essentielles de cette plante sont utilisées dans le traitement des cancers [55]. Des analyses menées in vitro à l'aide de différents tests ont permis de montrer les propriétés antioxydantes, antispasmodiques et anti-inflammatoires de l'infusé. Des chercheurs ont montré que l'huile essentielle de la verveine citronnelle possède une activité antibactérienne vis-à-vis d'*Escherichia coli*, de *Mycobacterium tuberculosis*, de *Staphylococcus aureus* et d'*Helicobacter pylori* [49] et un effet antiviral contre le virus de l'herpès (HSV-1) et le virus 2 de la dengue (DEN-2) [52].

## I.7. Références bibliographiques

- [1] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire/fer métal en contexte in situ: résultats à 10 ans de contact », PhD Thesis, Poitiers, 2012.
- [2] D. Landolt, « Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux », *Press. Univ. Polytech. Romaines*, 1993.
- [3] O. Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [4] A. Aliouali, « Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2017.
- [5] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », 2014.
- [6] H. Makhloufi-Hammache et S. Salima, « Etude de l'inhibition de la corrosion du fer dans NaCl 3% par une nouvelle molécule dérivée de phosphonate. », PhD Thesis, Université de Béjaia, 2010.
- [7] Y. de A. de Gonzalez, « Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique: exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface », PhD Thesis, Toulouse, INPT, 1995.
- [8] N. Akilal, « Etude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », PhD Thesis, Université de bejaia, 2007.
- [9] K. SIHEM, « Influence de quelques inhibiteurs. Comportement électrochimique de l'acier a105 dans différents milieux aqueux. ». mémoire de magister, université de Skikda, 2008
- [10] M. RATIBA, « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », 2008.
- [11] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12. PPUR presses polytechniques, 2003.
- [12] L. T. HAMADI, « Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable », PhD Thesis, Université de Batna 2, 2014.
- [13] C. F. P. Brokate, « Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.
- [14] K. I. R. Iman, « Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux », 2014.
- [15] F. KAOU DJ, H. ZIOUI « Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> » Mem, master Univ, Bouira 2019
- [16] M. KHALED, « L'inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés », *Mém. Magister Univ. Ouargla*, p. 12-13, 2009.
- [17] M. Serghini Idrissi, « Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux. », 2016.
- [18] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », PhD Thesis, Lyon, INSA, 2004.
- [19] B. Houda, « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression », *Mém. Magister Univ. Skikda*, 2014
- [20] P. Bommersbach, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques », *PhD Inst. Appl. Sci. Lyon Villeurbanne*, 2005.
- [21] H. N. T. Le, « Elaboration de films de polypyrrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion. », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2002.

- [22] H. Al Hajjar, « Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de précontrainte », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2008.
- [23] S. Chakri, « Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique », PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [24] C. Lila, « Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique. d'un milieu à  $Cl_3^-$  », PhD Thesis, Université de Béjaïa-Abderrahmane Mira, 2001.
- [25] Y. I. Kuznetsov, A. D. Mercer, et J. G. N. Thomas, « Organic Corrosion Inhibitors for Cooling Systems », in *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Springer, 1996, p. 225-246.
- [26] I. Frateur, A. Carnot, S. Zanna, et P. Marcus, « Role of pH and calcium ions in the adsorption of an alkyl N-aminodimethylphosphonate on steel: An XPS study », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 8, p. 2757-2769, 2006.
- [27] S. Marcinko et A. Y. Fadeev, « Hydrolytic stability of organic monolayers supported on TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> », *Langmuir*, vol. 20, n° 6, p. 2270-2273, 2004.
- [28] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », PhD Thesis, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [29] C. M. Fernandes *et al.*, « *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochimica Acta*, vol. 312, p. 137-148, juill. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.148.
- [30] H. Bentrach, Y. Rahali, et A. Chala, « Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium », *Corros. Sci.*, vol. 82, p. 426-431, 2014.
- [31] T. K. Chaitra, K. N. S. Mohana, et H. C. Tandon, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media », *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 1026-1038, 2015.
- [32] B. Houda et D. Ahlem, « Protection de l'acier contre les effets de salinité Cl<sup>-</sup> », PhD Thesis, Faculté des Sciences et Technologies, 2020.
- [33] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, et A. Spinelli, « Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, n° 1, p. 129-134, 2004.
- [34] H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de sch », PhD Thesis, 2018.
- [35] M. H. Al-mashhadani, A. A. Ahmed, Z. Hussain, S. A. Mohammed, R. M. Yusop, et E. Yousif, « Inhibition of Corrosion: Mechanisms and Classifications in Overview », *Al-Qadisiyah J. Pure Sci.*, vol. 25, n° 2, p. 1-9, 2020.
- [36] A. Nabila, M. Faiza, et D. Sonia, « Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0,5 M HCl par l'acide diphosphonate. », PhD Thesis, Université abderrahmane mira, 2018.
- [37] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, et M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives », *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 1, p. 33-58, 2003.
- [38] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, et B. Saidani, « Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts », *Pigment Resin Technol.*, 2014.
- [39] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, et S. J. Hashemi, « Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid) », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 9, p. 1935-1949, 2009.

- [40] A. Y. El-Etre, « Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 314, n° 2, p. 578-583, 2007.
- [41] D. Bouknana, B. Hammouti, M. Messali, A. Aouniti, et M. Sbaa, « Olive pomace extract (OPE) as corrosion inhibitor for steel in HCl medium », *Asian Pac. J. Trop. Dis.*, vol. 4, p. S963-S974, 2014.
- [42] L. Bammou *et al.*, « Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the Chenopodium Ambrosioides Extracts », *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, vol. 16, p. 83-90, 2014.
- [43] X. Li, S. Deng, et H. Fu, « Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract », *Corros. Sci.*, vol. 62, p. 163-175, 2012.
- [44] P. Mourya, S. Banerjee, et M. M. Singh, « Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor », *Corros. Sci.*, vol. 85, p. 352-363, 2014.
- [45] A. Belkamel, J. Bammi, V. Janneot, A. Belkamel, Y. Dehbi, et A. Douira, « Contribution to the study of the chemical composition of Lemon Verbena: *Aloysia triphylla* (Hert). Britt. cultivated in Morocco », *Int. J. Environ. Agric. Biotechnol.*, vol. 3, n° 2, p. 239070, 2018.
- [46] K. Ghédira et P. Goetz, « Verveine odorante *Aloysia citriodora* Paláu (*Lippia citriodora*) ». Lavoisier, 2017.
- [47] L. Lenoir, « Effet protecteur des polyphénols de la verveine odorante dans un modèle d'inflammation colique chez le rat », PhD Thesis, Université d'Auvergne-Clermont-Ferrand I, 2011.
- [48] R. O. de Figueiredo, M. B. Stefanini, L. C. Ming, M. O. M. Marques, et R. Facanali, « essential oil composition of *aloyisia triphylla* (l'herit) britton leaves cultivated in botucatu, são paulo, brazil », *Acta Hort.*, n° 629, p. 131-134, janv. 2004, doi: 10.17660/ActaHortic.2004.629.17.
- [49] M. Cheurfa et R. Allem, « Évaluation de l'activité anti-oxydante de différents extraits des feuilles d'*Aloysia triphylla* (L'Hérit.) d'Algérie in vitro », *Phytothérapie*, vol. 14, n° 3, p. 181-187, 2016.
- [50] A. Carnat, A. P. Carnat, D. Fraisse, et J. L. Lamaison, « The aromatic and polyphenolic composition of lemon verbena tea », *Fitoterapia*, vol. 70, n° 1, p. 44-49, 1999.
- [51] I. Abdi, N. Lahouel, B. Lebioud, et S. E. Hireche, « Activité anti-inflammatoire d'*Aloysia citriodora* », PhD Thesis, Université de Jijel, 2020.
- [52] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « *Aloysia citriodora* leaves extract corrosion retardation effect on mild-steel in acidic solution: Molecular/atomic scales and electrochemical explorations », *J. Mol. Liq.*, vol. 310, p. 113221, 2020.
- [53] R. ABUHAMDAH et A. MOHAMMED, « Chemical, molecular pharmacology and neuroprotective properties of the essential oil derived from *Aloysia citriodora* Palau », PhD Thesis, Durham University, 2014.
- [54] M. E. Pascual, K. Slowing, E. Carretero, D. S. Mata, et A. Villar, « *Lippia*: traditional uses, chemistry and pharmacology: a review », *J. Ethnopharmacol.*, vol. 76, n° 3, p. 201-214, 2001.
- [55] N. Yousefzadeh et M. H. Meshkatalasadat, « Quantitative and qualitative study of bioactive compounds of essential oils of plant *Lippia citriodora* by use of GC-MS technique », *J. Nov. Appl. Sci.*, vol. 2, n° 2S, p. 964-968, 2013.

## Chapitre II

### Techniques d'étude et conditions expérimentales

#### Sommaire

<b>II.1 Techniques d'étude .....</b>	<b>31</b>
II.1.1 La gravimétrie .....	31
II.1.2 Techniques électrochimiques .....	32
II.1.2.1 Méthodes stationnaires .....	32
II.1.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	32
II.1.2.1.2 Courbes de polarisation .....	33
II.1.2.2 Méthodes transitoires .....	34
II.1.2.2.1 Chronoampérométrie .....	34
II.1.2.2.2 Chronopotentiométrie .....	34
II.1.2.2.3 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	34
<b>II.2 Conditions expérimentales .....</b>	<b>41</b>
II.2.1. L'acier API 5L-X42 .....	41
II.2.2. Milieu électrolytique .....	41
II.2.3 Préparation des surfaces.....	41
II.2.4 Préparation de l'extrait VC.....	41
II.2.5 Cellule électrochimique .....	43
<b>II.3 Dispositifs expérimentaux .....</b>	<b>44</b>
II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique : .....	44
II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique .....	45
<b>II.4 Protocoles expérimentaux .....</b>	<b>45</b>
II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse.....	45
II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques .....	46
II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel .....	46
II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion.....	46
II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique .....	46
II.4.2 Protocole de mesures d'analyse de surface.....	46
II.4.2.1 L'angle de contact .....	46
II.4.2.2. Diffraction des rayons X .....	47
II.4.2.3. Microscope optique (MO) .....	48
<b>II.5 Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques ..</b>	<b>49</b>
<b>II.6 Références bibliographiques .....</b>	<b>50</b>

*Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux. Par la suite, nous décrirons les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser l'état de surface des échantillons ainsi obtenus. Ceci permettra d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.*

## II.1 Techniques d'étude

Pour étudier l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteurs VC, trois types de méthodes ont été retenus à savoir la perte de masse, les méthodes électrochimiques et les techniques d'analyse de surface.

### II.1.1 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [1]. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface ( $s$ ), pendant un temps d'immersion ( $t$ ), dans une solution corrosive maintenue à une température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$v = \frac{\Delta m}{s.t} \quad (I.1)$$

$V$  : peut être exprimé en ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) ;

$\Delta m = m_i - m_f$  ;

$m_i$  : masse de l'échantillon avant test en (g) ;

$m_f$  : masse de l'échantillon après test en (g) ;

$s$  : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en ( $\text{cm}^2$ ) ;

$t$  : temps d'immersion en (h).

### II.1.2 Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption d'un composé est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/électrolyte. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système

#### II.1.2.1 Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état en pseudo-équilibre.

##### II.1.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ).

$E_{\text{corr}}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique [2]. Ainsi les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  peuvent fournir des informations sur le types de l'inhibiteur [3]:

- Si une substance est ajoutée en faible quantité dans un milieu agressif, et si cette substance fait diminuer uniquement la vitesse de réaction cathodique, elle est appelée inhibiteur cathodique. Elle se caractérise par un déplacement de potentiel vers des valeurs plus négatives.
- Si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique.  $E_{\text{corr}}$  se déplace vers des valeurs plus positives.
- Si l'inhibiteur a un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

## II.1.2.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension permettent de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps, d'estimer la vitesse de corrosion et l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique de l'électrode de travail.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité de courant ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel ( $b_c$  et  $b_a$ ) ainsi que la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II.1).

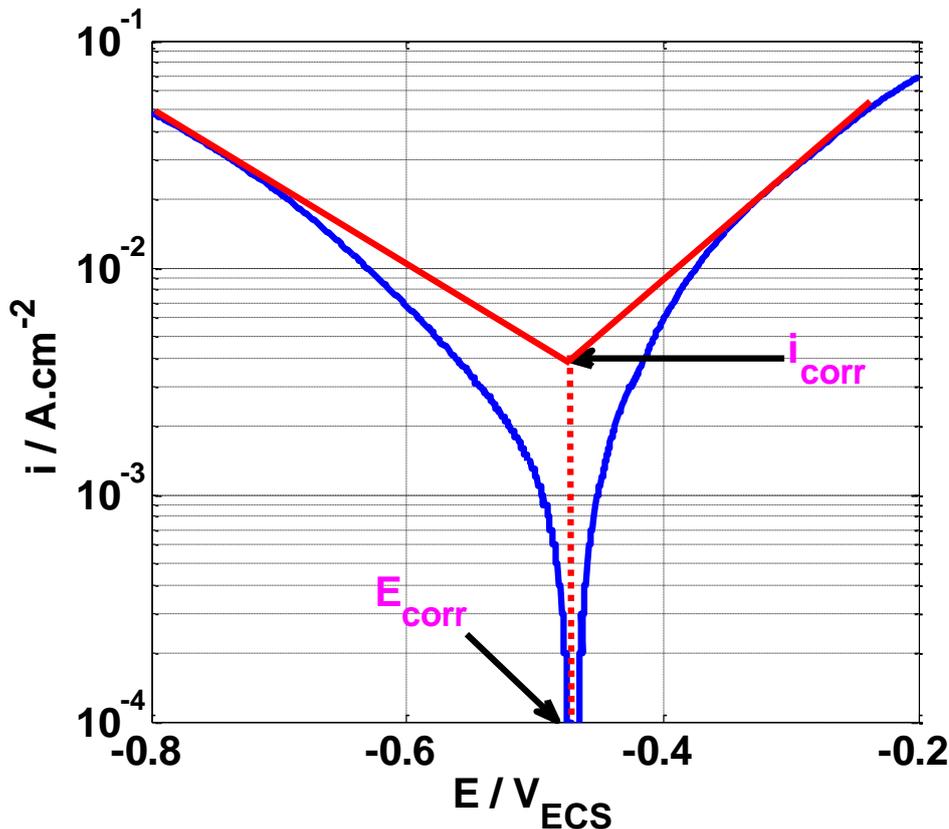


Figure II.1 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

**II.1.2.2 Méthodes transitoires**

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal appliqué : une impulsion ou une modulation.

**II.1.2.2.1 Chronoampérométrie**

La Chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution au cours du temps de la densité de courant  $i$  qui résulte d'un potentiel  $E$  imposé à l'électrode de travail.

**II.1.2.2.2 Chronopotentiométrie**

Cette technique consiste à imposer une densité de courant constante et à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps.

**II.1.2.2.3 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)**

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potentiel qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus interfacial n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite la cinétique du processus. Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps [4]:

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges et la double couche électrique) ;
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences tels que le processus de diffusion ou d'adsorption.

**a. Principe de la technique :**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en mode « potentio » consiste à mesurer la réponse en courant d'un système (interface électrode/électrolyte) soumis à un potentiel subissant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour d'un potentiel constant  $E_0$  (Figure.I.2). Il est aussi possible d'utiliser le mode « galvano ». Dans ce cas, c'est

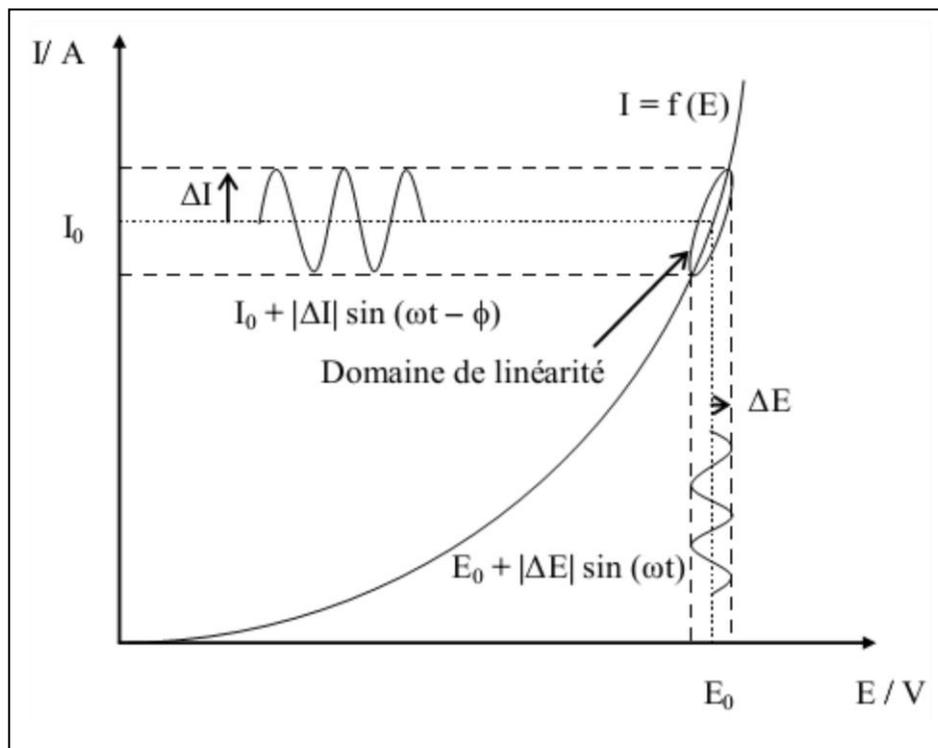
une perturbation sinusoïdale en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée [33-35]. Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure.I.2). Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface et permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel. Le signal perturbateur appliqué  $E(t)$  s'écrit :

$$E(t) = E_{0+}|\Delta E|\sin(\omega t) \quad (\text{I.2})$$

La réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_{0+}|\Delta I|\sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{I.3})$$

Avec  $\omega$ , la pulsation (en  $\text{rad.s}^{-1}$ ) reliée à la fréquence  $f$  (en Hz) par  $\omega = 2\pi f$  et  $\varphi$  le déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$ .



**Figure I.2:** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert  $Z(\omega)$  suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une

fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe  $Z(\omega)$  résultant du rapport:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{I.4})$$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes

$Z(\omega)$  peut être écrit sous deux formes équivalentes :

1. Forme algébrique :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{I.5})$$

2. Forme exponentiel :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{I.6})$$

$|Z(\omega)|$  est le module de l'impédance,  $\varphi$  est le déphasage,  $Z_r$  la partie réelle et  $Z_j$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = |Z(\omega)|\cos(\varphi) \quad (\text{I.7})$$

$$Z_j(\omega) = |Z(\omega)|\sin(\varphi) \quad (\text{I.8})$$

Tel que :

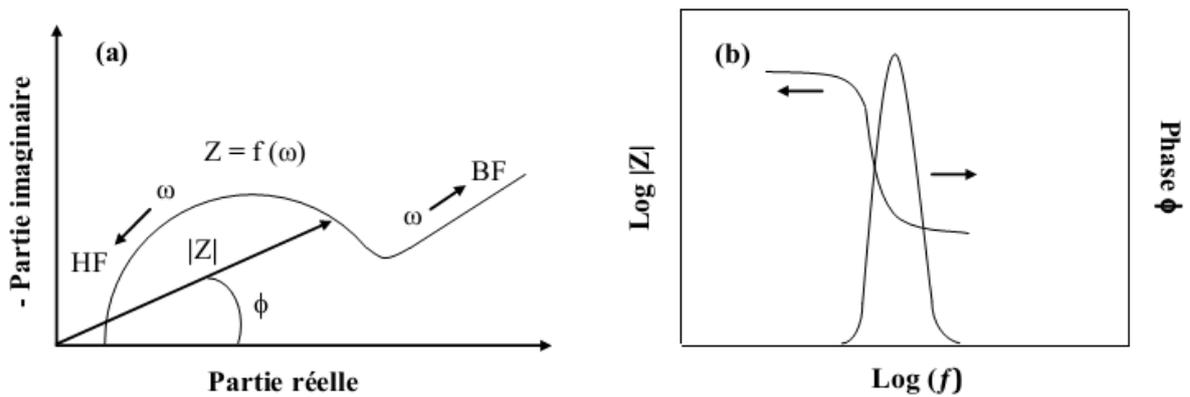
$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad \text{et} \quad \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right)$$

### b. Représentation graphique des données :

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (Figure I.3) :

-Plan complexe de Nyquist où l'opposé de la partie imaginaire  $-Z_j(\omega)$  est tracé en fonction de la partie réelle  $Z_r$  pour différentes fréquences. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, car sinon les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Nos résultats expérimentaux d'impédance seront donnés selon cette représentation ;

- Plan de Bode qui consiste à porter le logarithme du module ( $\log |Z|$ ) et l'angle de déphasage ( $\phi$ ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence ( $\log (f)$ ). L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences



**Figure.I.3** : Représentation de l'impédance  $Z(\omega)$ : (a) diagramme de Nyquist (a) et (b) diagramme de Bode.

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins représentatif pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

### c. Transfert de charge pur

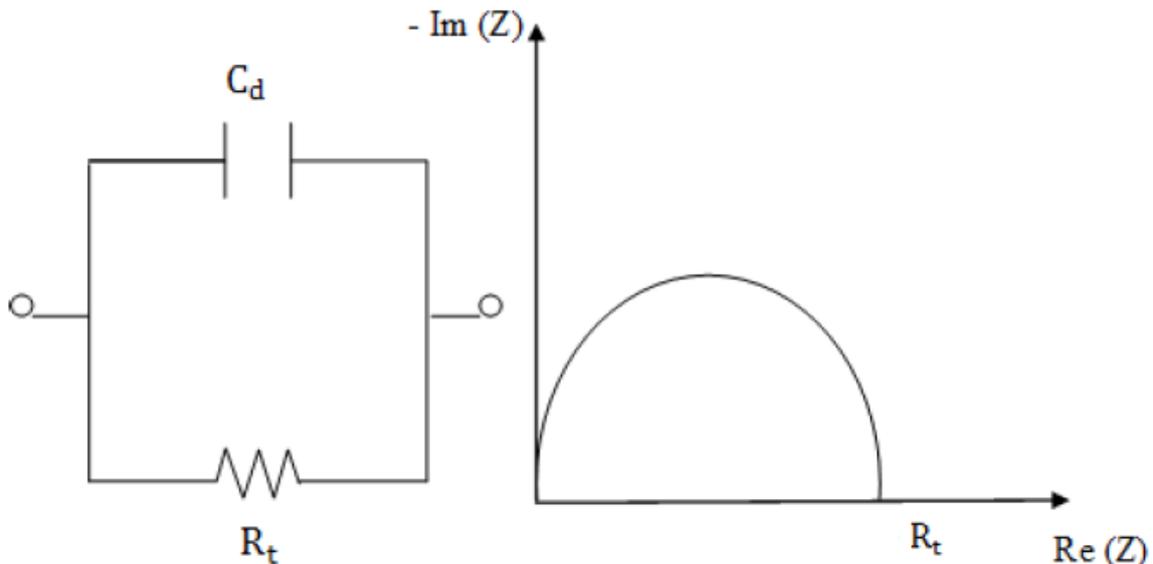
L'impédance globale  $Z(\omega)$  dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte  $R_e$  à la limite des hautes fréquences et la capacité de la double couche  $C_{dc}$ , se réduit à un demi-cercle comme la montre la Figure (I.4) L'impédance faradique  $Z_F$  se réduit donc à une seule résistance de transfert de charge notée  $R_t$  ou  $R_{tc}$  à la limite des basses fréquences

$$Z_F = \frac{R.T}{n.F.I_0} \quad (I.9)$$

La capacité de la double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique  $f_{max}$ , correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance, et de la résistance de transfert de charge :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi \cdot f_{max} \cdot R_{tc}} \quad (I.10)$$

Le schéma électrique équivalent correspondant comporte une résistance de transfert de charge  $R_t$  à la limite des basses fréquences et une capacité de double couche  $C_{dc}$ .



**Figure 1.4 :** Plan de Nyquist pour processus sous d'activation pure et le schéma électrique équivalent.

**d. Transfert de charge avec diffusion**

Dans le cas d'une cinétique de type activation-diffusion, l'impédance faradique  $Z_F$  est composée d'une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et d'une impédance de diffusion  $Z_d$  ou de Warburg. Selon l'hypothèse de Warburg choisie pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance de diffusion peut avoir deux expressions différentes.

- Si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, cas des solutions immobiles, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [5]:

$$Z_w = \frac{\xi}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad (I.10)$$

Avec :

$$\xi = \frac{R.T}{n^2 A F^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} \right)$$

R : constante des gaz parfait ( $J. K^{-1}. mol^{-1}$ ).

T : température (K).

F : constante de Faraday ( $96485 C.mol^{-1}$ ).

n : nombre d'électrons échangés.

A : surface de l'électrode ( $m^2$ ).

$C_i$  : concentration volumique des espèces qui diffusent ( $mol.m^{-3}$ ).

$D_{ox}, D_{red}$  : coefficients de diffusion de la forme oxydante et réductrice ( $m^2.s^{-1}$ ).

-Si la couche de diffusion a une épaisseur finie, ce qui se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst, l'impédance de Warburg représentée dans la Figure I.6 est alors donnée par l'équation suivante [5]:

$$Z_w = \frac{R.T}{n^2 F^2 A \sqrt{j\omega}} \left( \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{ox}})}{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}} + \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_{red}})}{C_{ox}\sqrt{D_{red}}} \right) \quad (I.11)$$

Où  $\tau = \frac{\delta}{D}$  représente le temps de diffusion (relaxation de la couche limite).

- si  $\delta \rightarrow \infty$ , on retrouve évidemment l'impédance de Warburg pour une couche de diffusion semi-infinie ;
- Quand  $\delta \rightarrow 0$ , l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation :  $R_p = R_{tc} + R_d$ .

Dans le cas d'une cinétique de type activation diffusion on est conduit au circuit électrique équivalent dit de Randles représenté sur les figures (I.5) et (I.6). Ce circuit comporte une résistance de l'électrolyte  $R_e$ , une capacité double couche  $C_d$ . et une impédance Faradique  $Z_f$  composée d'une résistance de transfert de charge  $R_t$  et d'une résistance de diffusion  $Z_d$  dite impédance de Warburg. Cette dernière a été calculée à partir de la résolution de la deuxième loi de Fick [6].

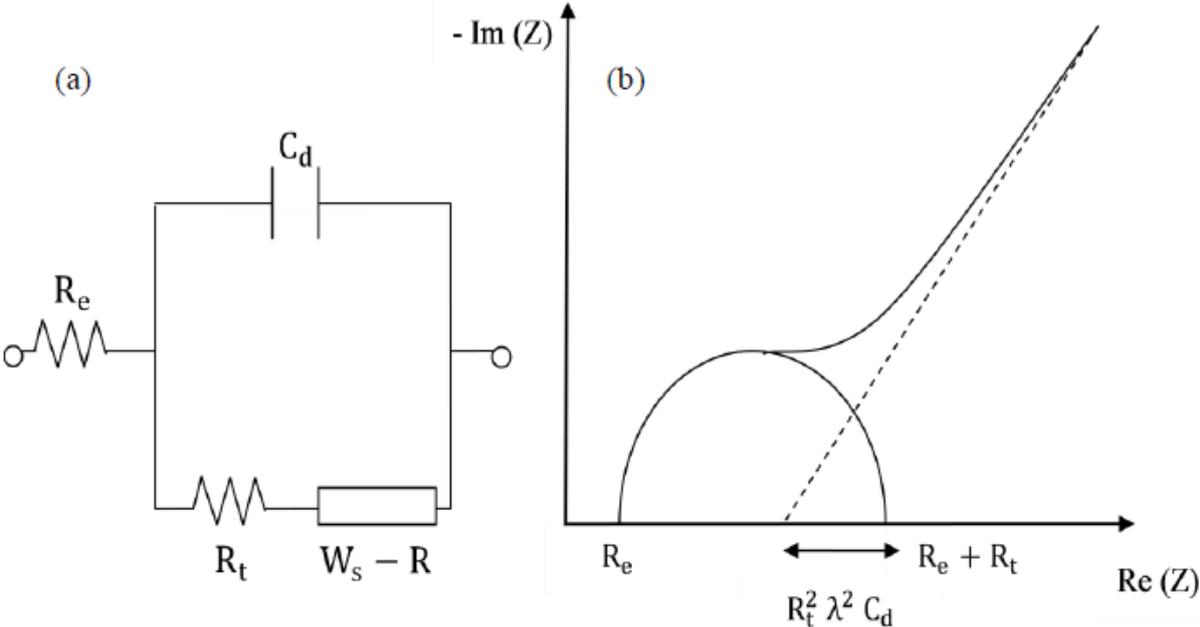


Figure.I.5 : (a) schéma électrique équivalent de Randles et (b) plan de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie

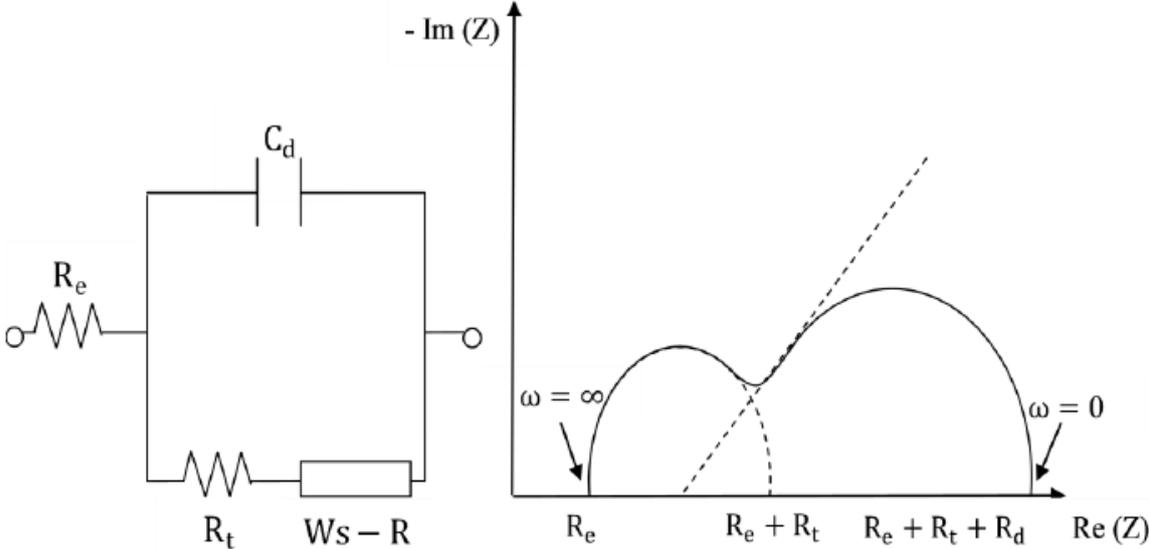


Figure.I.6 : schéma électrique équivalent de Randles et plan de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur finie

## II.2 Conditions expérimentales

### II.2.1. L'acier API 5L-X42

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone API 5L X42 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

L'acier API 5L X42 est un acier au carbone désigné par sa limite élastique (42).

- API 5L signifie : pipeline.
- X42 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X60, X70.
- Le chiffre 42 signifie : 42000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré).

**Tableau II-1:** Composition chimique de l'acier API 5L-X42 en % massique

Eléments	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Ti	Fe
Teneur	0,2	1,18	0,1	0,025	0,01	0,4	0,4	0,035	0,020	Bal

### II.2.2. Milieu électrolytique

Afin d'étudier et de caractériser l'efficacité de l'extrait de la plante VC sur la protection de l'acier X42 contre la corrosion, une solution contenant de chlorure d'hydrogène (HCl 0,5M) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37 %) en utilisant de l'eau distillée est testée comme milieu corrosif. Le volume de la solution considérée est égal à 100 ml.

### II.2.3 Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier X42 ont subi, avant chaque expérience, un polissage avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (de 120 jusqu'à 2500  $\mu\text{m}$ ), ensuite, la surface des échantillons a été rincée avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourrait éventuellement rester à la surface.

### II.2.4 Préparation de l'extrait VC

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est à base d'extrait de plante de la verveine citronnelle (VC). Le choix de cette plante est guidé par plusieurs facteurs :

- La disponibilité,
- Son utilisation dans la médecine traditionnelle,
- La non toxicité,
- Le prix (non couteux),
- Produit naturel.

Les feuilles de la plante VC récoltées est aussitôt mise à sécher dans une étuve ne dépassant pas 45°C durant plusieurs jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Après séchage, celle-ci est finement broyée afin d'obtenir une poudre homogène. L'inhibiteur vert est extrait par la méthode à reflux dans l'eau, en mélangeant 10 g de la poudre sèche avec 100 ml d'eau distillée puis chauffé pendant une heure (figure II.7). Par la suite, le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations.

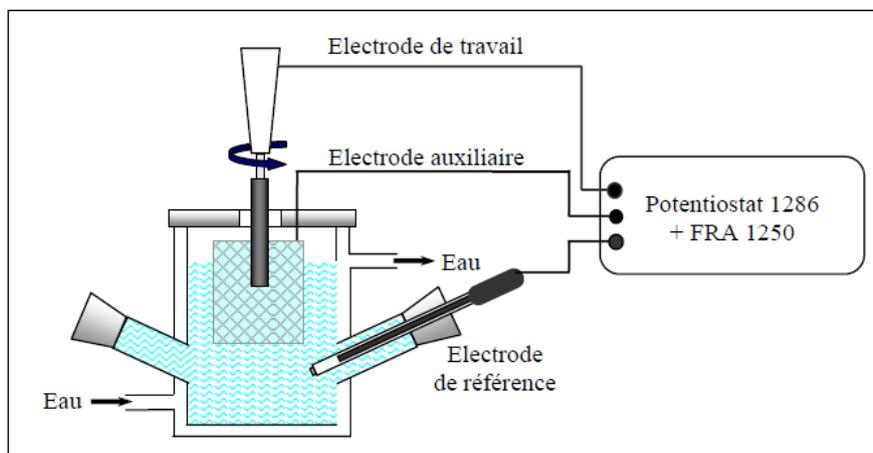


**Figure II.7 :** Schéma du montage d'extraction à reflux

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 ml du filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé[7-9]. Avant chaque expérience un volume de la solution de HCl 1M est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillée afin d'obtenir une solution de HCl 0,5M et une concentration donnée de l'extrait. Dans le cadre de notre étude, l'inhibiteur est ajouté dans une gamme de concentrations comprises entre 0,34 g.L<sup>-1</sup> et 8,5 g.L<sup>-1</sup>, en vue de déterminer la concentration optimale.

## II.2.5 Cellule électrochimique

Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un montage classique constitué d'une cellule en verre à un seul compartiment et de trois électrodes (voir Figure.II.8) :



**Figure.II.8:** Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes

**a. La cellule** est en verre pyrex à double paroi, de contenance environ 100 ml, ayant une entrée sortie pour une éventuelle recirculation d'un fluide thermostaté. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée et rincée à l'eau distillée.

**b. L'électrode de référence (ER)** est de calomel saturé (ECS), caractérisée par la chaîne électrochimique :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  saturé. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ENH) à 25 °C. Elle est placée près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique.

**c. La contre électrode(CE)**, est une grille de platine de grande surface comparativement à l'électrode de travail, le rapport est de l'ordre 4 minimum. Son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule électrochimique sans limitation.

**d. L'électrode de travail** qui est l'échantillon à analyser, est une plaque en acier API 5L-X42. Les échantillons (électrodes) destinés aux tests électrochimiques ont été enrobés dans de la résine à l'exception de la surface exposée à tester, égale à  $1\text{cm}^2$ . Avant chaque manipulation, chaque échantillon a subi un polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs de carbure de silicium de différentes granulométries (du grade 120 au 2500), puis, rincé, à l'eau distillée et séché.

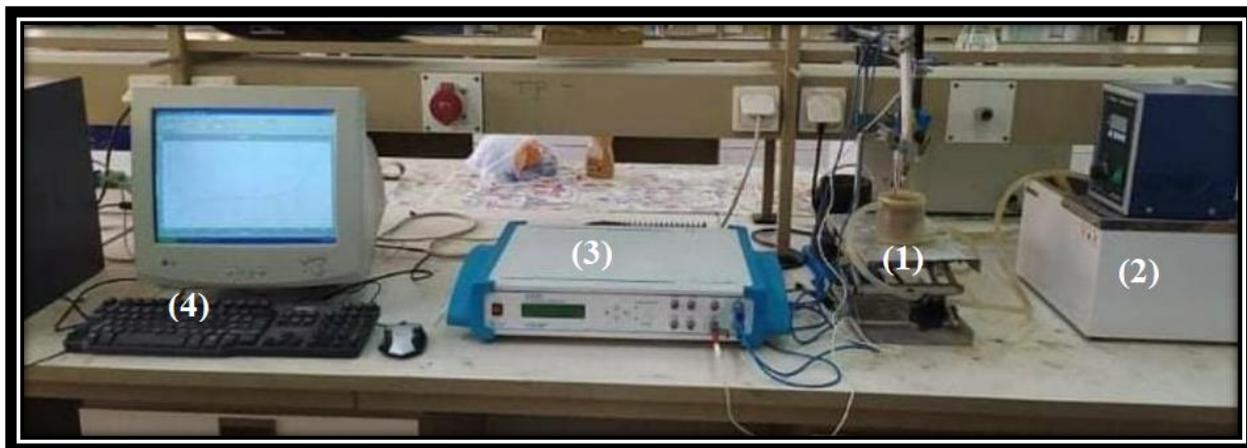
### II.3 Dispositifs expérimentaux

Pour effectuer nos expérimentations, nous avons utilisé deux montages énumérés ci-dessous :

#### II.3.1. Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique :

Schématisé par la figure (II.9), ce montage est constitué de :

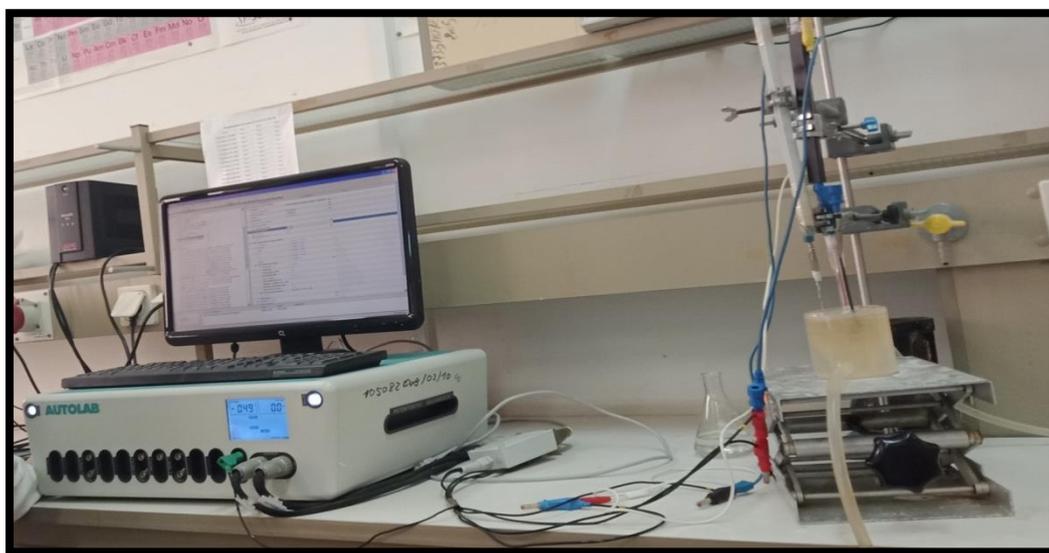
- **Une cellule de mesures (1)** : décrite précédemment (§.II.2.5), elle comporte essentiellement la cellule en verre, l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode ;
- **Un bain marie (2)** : c'est un petit réservoir de stockage d'eau, mené d'une pompe ayant un système de régulation de température. Cette eau nous servira du fluide thermostaté pour maintenir la température de l'électrolyte à une valeur voulue ;
- **Un potentiostat de type PGP 201 (3)** assisté par un **micro-ordinateur (4)** : il permet la réalisation de plusieurs mesures électrochimiques (potentiostatique, chronopotentiométrie, galvanostatique, saut de potentiel, etc). Ce potentiostat est piloté par un logiciel voltamaster 4 permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.



**Figure II.9:** Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique

### II.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Le montage ayant servi à cette étude est représenté par la figure.II.10. Il est constitué essentiellement d'un impédancemètre de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat. Cet analyseur de fréquence est gouverné par un logiciel FRA permettant de piloter et d'effectuer des mesures d'impédance. La gamme d'amplitude, des perturbations sinusoïdales, préconisée par le constructeur va de 0,01 à 0,35V. Les fréquences de mesures et le nombre de points sont ajustés automatiquement. Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées sous contrôle potentiostatique au moins trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.



**Figure II.10:** Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique.

## II.4 Protocoles expérimentaux

### II.4.1 Protocole de mesure de la perte de masse

Dans le présent travail les échantillons de l'acier X42 (les dimensions des échantillons d'acier X42 sont de 1 cm x 0.7 cm x 0.6 cm), préalablement préparés et pesés, sont immergés dans HCl 0,5M, sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur VC à une température de 25°C à l'air atmosphérique.

Après chaque 24 heures d'immersion, les pièces d'acier sont retirées, puis lavées avec l'eau distillée. Les produits de corrosion sont éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dents. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon est pesé. La

perte de masse a été suivi pendant 17 jours et l'efficacité inhibitrice est déterminée après chaque 24h d'immersion (Équation III.1).

## **II.4.2 Protocole des mesures électrochimiques**

### **II.4.2.1 Courbes de polarisation intensité-potentiel**

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique pour différentes concentrations de l'extrait VC et pour différentes températures. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , de -900 à -200 mV. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 20 min.

### **II.4.2.2 Suivi de potentiel de corrosion**

Le potentiel de corrosion a été suivi en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur VC pendant trois heures à la température ambiante ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### **II.4.2.3 Diagrammes d'impédance électrochimique**

Les spectres d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel de corrosion, après différents temps d'immersion, pour différentes concentrations de l'inhibiteur VC. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz et avec une amplitude de 10 mV. Le paramètre d'amplitude de perturbation a été préalablement optimisé.

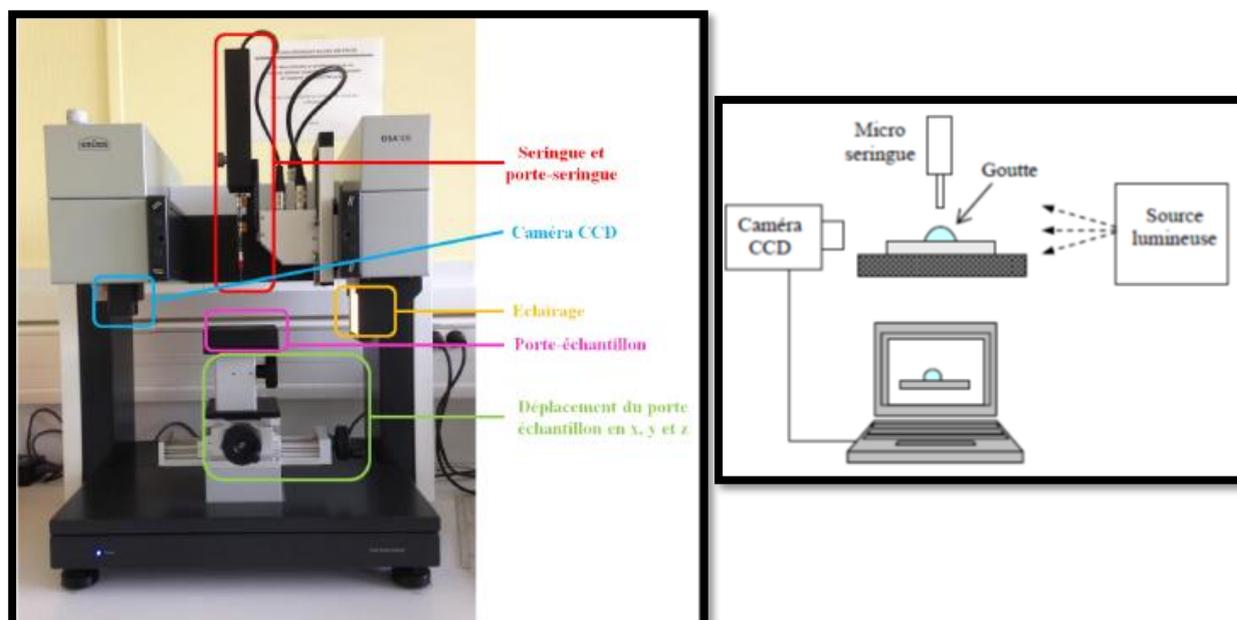
## **II.4.2 Protocole de mesures d'analyse de surface**

### **II.4.2.1 L'angle de contact**

Les échantillons sont constitués des plaques rectangulaires en acier X42 de surface égale à  $6 \text{ cm}^2$ . Les échantillons polis, rincés et séchés ont été immergés pendant 3 h dans HCl 0,5M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur VC à une température de  $25^\circ\text{C}$  à l'air atmosphérique. Ils ont ensuite été retirés de la solution et séchés avant d'être placés sur la platine du goniomètre G10 de KRÜSS® (Figure II.11).

Les essais ont été réalisés par la méthode de la goutte posée. Cette méthode consiste à déposer une goutte du solvant (eau)  $5 \text{ }\mu\text{l}$  sur l'échantillon à l'aide d'une micro seringue. Le profil de cette goutte déposée sur la surface à étudier, est alors observé juste après le dépôt de la goutte. L'image de la goutte est prise par une caméra vidéo et l'angle de contact est mesuré

automatiquement par le logiciel de l'appareil ADVANCE<sup>®</sup>. Une moyenne des mesures de l'angle de contact est effectuée sur trois gouttes d'eau déposées à des endroits différents de la surface.



**Figure II.11:** Photographie du goniomètre Krüss et schéma de principe de la mesure d'angle de contact

#### II.4.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X se voit comme l'un des outils les plus utilisés pour déterminer la nature des composés formés sur la surface de l'électrode.

Après les tests d'immersion dans une solution de HCl 0.5M en absence et en présence d'extrait VC pendant 24h, les échantillons d'acier X42 ont été analysés par un diffractomètre de type Panalytical Empyrean<sup>®</sup> (Figure II.12). L'appareil est mis en mode rasant avec un angle d'incidence égal à 1 degré, une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA avec une anode en cuivre. Le pas angulaire d'enregistrement est égal à 0.0260 degré ( $2\theta$ ) et un temps de 20 secondes ; l'échantillon est posé sur un goniomètre de rayon de 240 mm.

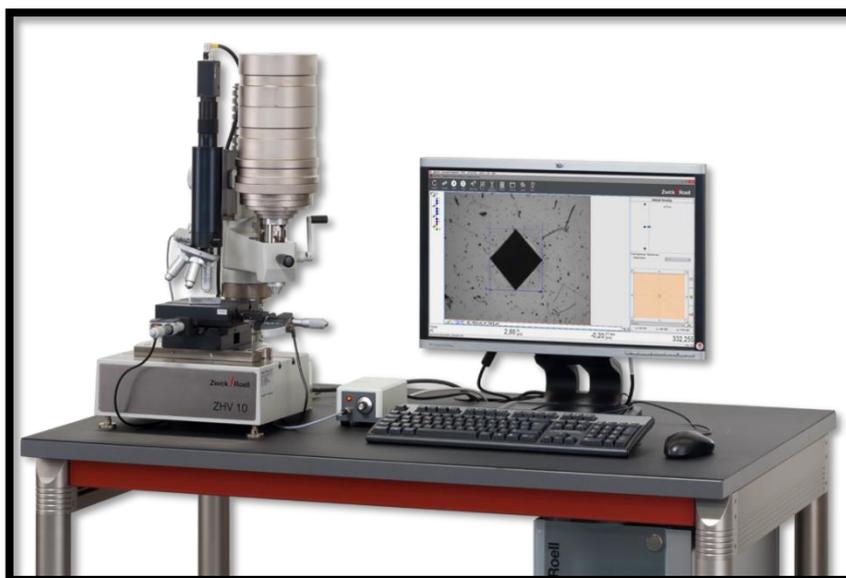


**Figure.II.12:** Photographie d'un diffractomètre de type Panalytical Empyrean®

#### II.4.2.3. Microscope optique (MO)

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode.

Avant et après immersion dans la solution agressive (HCL0,5M) en absence et en présence de l'inhibiteur vert pendant 3h, les échantillons d'acier X42 ont été analysés par un microscope optique de type Zwick ZHV10® (Figure II.13). Ce microscope est piloté par un logiciel testXpert® permettant l'acquisition et le traitement éventuel des résultats expérimentaux.



**Figure.II.13:** Photographie d'un microscope optique de type Zwick ZHV10®

## II.5 Système d'acquisition et de traitement de données électrochimiques

Pour les mesures intensité-potentiel (courbes de polarisation) et chronopotentiométrie ( $E_{\text{corr}}$  en fonction de temps), notre chaîne d'acquisition repose essentiellement sur le logiciel voltmaster qui permet l'acquisition et le stockage des signaux électriques des différentes expérimentations dans des fichiers ayant une extension CRV. Ces signaux sont ensuite transférés et traités sous le logiciel MATLAB<sup>®</sup>. Pour les mesures d'impédance électrochimique, l'analyseur de fréquence est contrôlé par une carte graphique FRA qui permet de visualiser et d'enregistrer les mesures d'impédance sous différentes formes à savoir les plans de Nyquist et de Bode. Une fois les signaux enregistrés dans des fichiers ayant une extension pfr; ce logiciel permet leur conversion en format txt pour être traités ensuite sous le logiciel MATLAB<sup>®</sup> et ZsimpWin<sup>®</sup>.

## II.6 Références bibliographiques

- [1] A. D. Mercer, « Test methods for corrosion inhibitors: report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on inhibitors », *Br. Corros. J.*, vol. 20, n° 2, p. 61-70, 1985.
- [2] N. Srisuwan, « Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone », PhD Thesis, 2008.
- [3] A. Zaabar, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie ( *Urtica dioica* L.) », *Appl. L'extrait À Corros. Dr. Thesis Univ. Bejaia*, 2015.
- [4] J. B. Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la d'élimination des peintures et de la corrosion des alliages: Al-Cu » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Toulouse, France (2007).
- [5] C. Gabrielli, « Méthodes électrochimiques: Mesures d'impédances », *Tech. Ing. Corros. Vieil.*, n° P2210, 1998.
- [6] A. Ehsani, M. G. Mahjani, et M. Jafarian, « Electrochemical impedance spectroscopy study on intercalation and anomalous diffusion of  $AlCl_4$ -ions into graphite in basic molten salt », *Turk. J. Chem.*, vol. 35, n° 5, p. 735-743, 2011.
- [7] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, et M. Saadawy, « The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 5, p. 1038-1042, 2009.
- [8] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, et B. Saidani, « Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts », *Pigment Resin Technol.*, 2014.
- [9] A. ZAABAR *et al.*, « oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3% nacl solution », *Surf. Rev. Lett.*, p. 2150084, 2021.

# Chapitre III

## Résultats et Discussion

### Sommaire

<b>III.1- Etude gravimétrique .....</b>	<b>52</b>
<b>III.2- Etude électrochimique .....</b>	<b>54</b>
III.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps .....	54
III.2.2- Courbes de polarisation .....	56
III.2.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	59
<b>III.3- Isotherme d'absorption.....</b>	<b>63</b>
<b>III.4- Effet de température .....</b>	<b>66</b>
<b>III.5- Effet du temps d'immersion .....</b>	<b>69</b>
<b>III.6 Analyse de surface .....</b>	<b>71</b>
III.6.1- Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	71
III.6.2- Angle de contact.....	73
III.6.1- Analyse par microscope optique (MO) .....	75
<b>III.7- Références bibliographiques .....</b>	<b>76</b>

*Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique et physico-chimique de l'efficacité de l'extrait de la verveine citronnelle, du nom scientifique « Aloysia citrodora », obtenu par la méthode à reflux dans l'eau, noté VC, en vue de l'inhibition de la corrosion de l'acier X42 en milieu acide chlorhydrique (0,5M HCl). Nous avons choisi l'eau comme solvant d'extraction pour son impact vis-à-vis de l'environnement.*

### III.1- Etude gravimétrique

Les mesures de la perte de masse sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important [1, 2]. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés sont : 1 cm x 0.7 cm x 0.6 cm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur VC. Le processus de corrosion étant un phénomène lent, l'efficacité inhibitrice est déterminée après chaque 24 heures d'immersion pendant 17 jours, à la température ambiante ( $25 \pm 1$  °C).

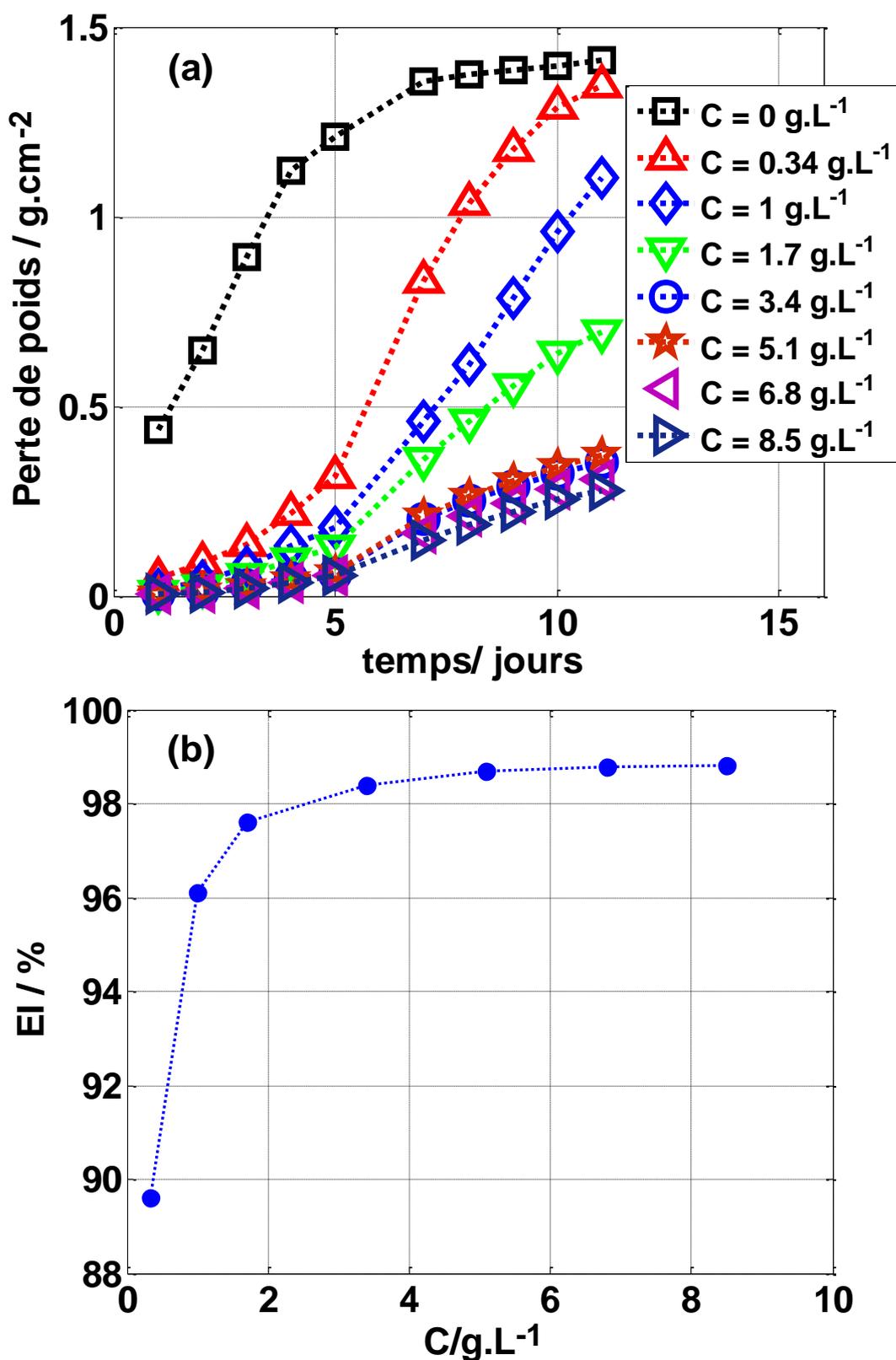
La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation III.1 ci-dessous est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$$EI(\%) = \left[ \frac{W - W_{inh}}{W} \right] * 100 \quad (III.1)$$

Où  $W$  et  $W_{inh}$  sont les valeurs de la perte de poids de l'acier après immersion sans et avec inhibiteur, respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus de la perte de masse et du rendement (pourcentage de l'efficacité inhibitrice) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait VC dans la solution 0,5M sont présentés sur la figure III.1.

L'analyse des résultats présentés sur la figure III.1 (a) montre clairement que l'extrait VC possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier X42 en milieu HCl 0,5 M.



**Figure III.1.** (a) Variation de la perte de poids et (b) de l'efficacité inhibitrice, déduite après 1 jours d'immersion, de la corrosion de l'acier dans HCl 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur vert EVC.

Des teneurs en inhibiteur allant de  $0,34 \text{ g.L}^{-1}$  à  $8,5 \text{ g.L}^{-1}$  sont testés. On remarque que l'efficacité de la protection est déjà observée pour la concentration la plus faible (figure III.1 (b)) et elle croît avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 97% en présence d'une concentration variant de  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  à  $8,5 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC. Ainsi, une concentration optimale de l'inhibition est dégagée et est égale à  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  (au-delà de cette concentration l'efficacité inhibitrice reste constante)

### III.2- Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la méthode gravimétrique, ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (bruit électrochimique, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.) constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques permet d'accéder à la vitesse de corrosion, aux formes de corrosion, les différentes étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution (diffusion, transfert de charge, adsorption et désorption), l'étape limitante qui contrôle le processus électrochimique et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, résistance de polarisation, etc.).

#### III.2.1- Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

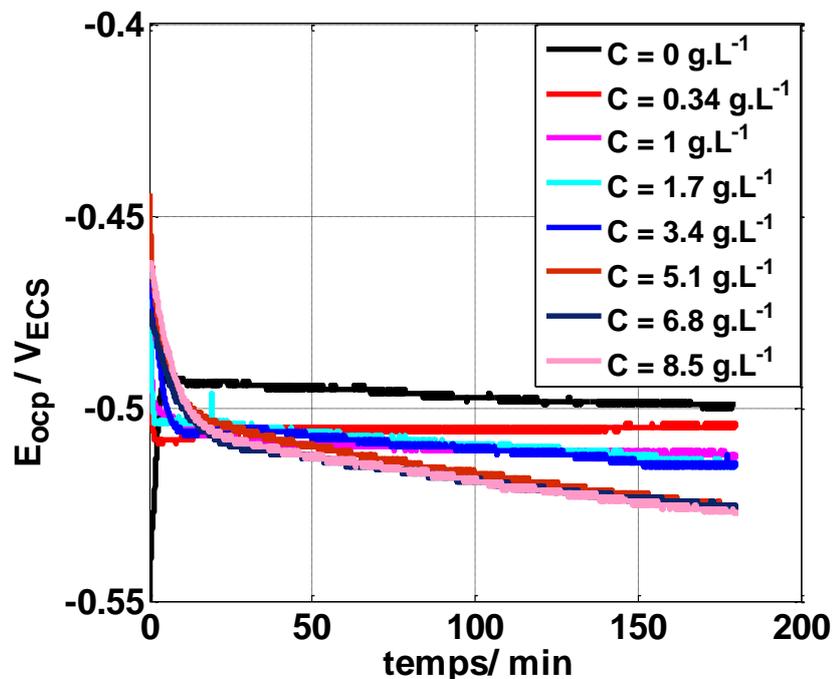
Avant d'étudier de manière approfondie le comportement à la corrosion de l'acier, il est très intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps dans des solutions de HCl contenant diverses quantités d'inhibiteur. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédances électrochimiques. La valeur du potentiel libre qui est le potentiel de corrosion, elle ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [3].

Les courbes obtenues pour une durée d'immersion de 3 heures et pour différentes concentrations en inhibiteur ( $VC$ ) sont reportées sur la figure III.2. A titre de comparaison, la courbe obtenue dans le milieu d'étude sans inhibiteur est également présentée.

La figure III.2 montre que les courbes chronopotentiométriques évoluent vers des valeurs plus négatives en potentiel. Le potentiel de l'essai réalisé sans inhibiteur, qui caractérise la formation de produit de la corrosion sur la surface de l'électrode de travail, se stabilise à une valeur proche de  $-0,496$   $V_{ECS}$  après un temps d'immersion de 3h.

La présence d'inhibiteur dans la solution agressive ( $HCl$ ) fait varier le potentiel du palier cathodiquement, qui se stabilise après 20 min d'immersion, c'est-à-dire la surtension de la réaction cathodique augmente quand la concentration en inhibiteur dans la solution croit. Ceci peut être expliqué par le fait que l'inhibiteur s'adsorbe de plus en plus efficacement pour rendre le dégagement d'hydrogène de plus en plus difficile [4, 6]. D'après l'évolution cathodique du potentiel avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, nous pouvons conclure, que notre inhibiteur est d'une action à tendance cathodique [7]. Nous enregistrons des paliers de potentiels plus négatifs presque confondus quand les concentrations en inhibiteur sont de l'ordre de  $3,4$  à  $8,5$   $g.L^{-1}$ , ceci peut être dû à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode. Ces résultats seront vérifiés par les mesures intensité-potentiel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

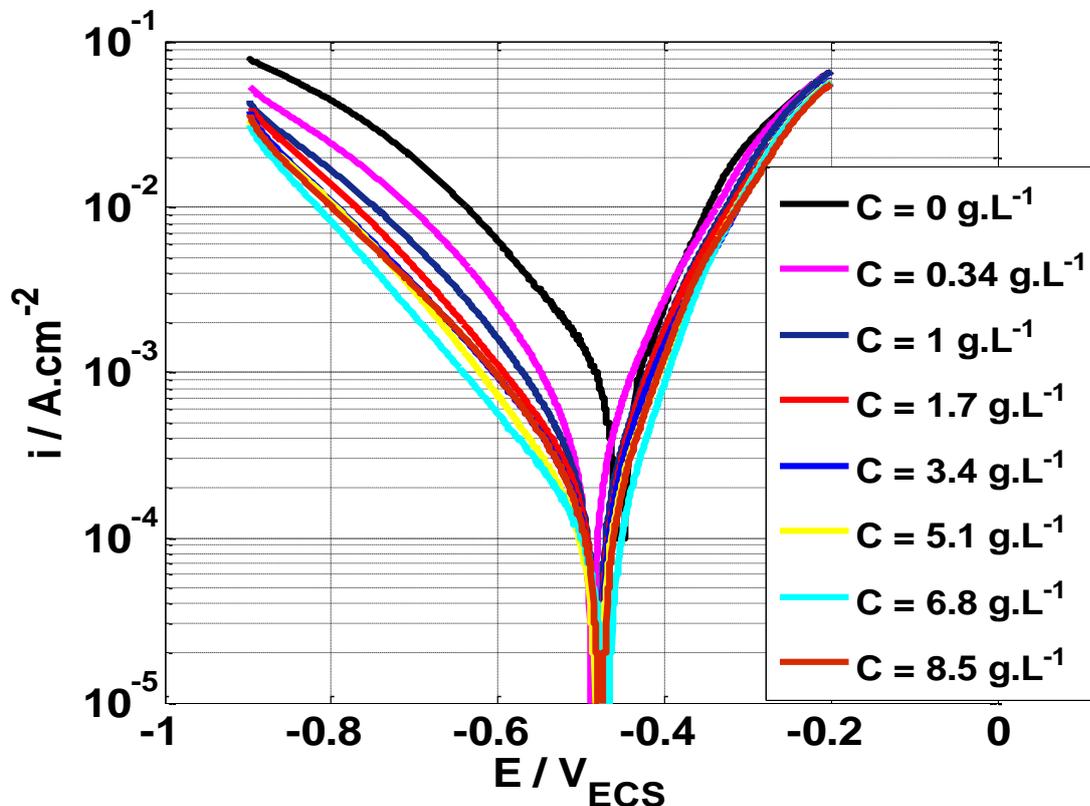


**Figure III.2.** Evolution du potentiel d'abandon de l'électrode de l'acier X42 en fonction du temps dans HCl 0,5M à différentes concentrations en inhibiteur ( $VC$ ).

### III.2.2- Courbes de polarisation

Le comportement électrochimique de notre électrode dans ce milieu est traduit par les courbes de polarisation  $i$  en fonction de  $E$  ( $I = f(i)$ ). Les courbes de polarisation sont obtenues avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  en partant du potentiel plus négatif ( $-0.9 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ) vers des potentiels plus positifs ( $-0.2 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ). Ces tests ont été effectués sur une électrode de l'acier X42 dans le milieu agressif aéré de  $\text{HCl}$   $0,5 \text{ M}$ , en absence et en présence de l'inhibiteur vert: l'extrait de la verveine citronnelle ( $\text{VC}$ ).

Les courbes de polarisation, enregistrées après 20 min d'immersion dans le milieu d'étude en absence et en présence d'inhibiteur sont illustrées sur la figure III. 3.



**Figure III.3 :** Courbes de Tafel relative de l'acier X42 dans  $\text{HCl}$   $0,5 \text{ M}$  à différentes concentrations en inhibiteur,  $V_b = 1 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur ( $\text{VC}$ ) induit une diminution importante des densités de courant de réduction de proton ( $\text{H}^+$ ) par rapport à la solution à blanc. Cette diminution est proportionnelle à sa concentration. Cet effet traduit l'action cathodique de l'inhibiteur, qui peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur ( $\text{VC}$ ) sur les zones cathodiques [1, 2].

Dans le domaine anodique, l'influence de l'inhibiteur (VC) se traduit par la diminution de la densité de courant anodique avec l'augmentation progressive de la concentration de cet inhibiteur. Cette diminution de courant atteint la valeur la plus faible quand la teneur en inhibiteur est supérieure à 3,4 g.L<sup>-1</sup>. Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur (VC).

L'exploitation des courbes de Tafel (figure III.3) permet d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5M, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) obtenus par extrapolation des droites de Tafel, le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $b_c$  et  $b_a$ ), l'efficacité d'inhibition (EI) ainsi que le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl 0,5 M sont reportées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Paramètres de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur VC, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de EVC (g.L <sup>-1</sup> )	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$b_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$-b_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$R_p$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	$\theta$	EI (%)
0	0,730	96,40	145,60	-455,00	37,06	-	-
0,34	0,240	80,60	100,80	-488,90	73,96	0,67	67,12
1	0,160	77,50	109,60	-482,60	115,95	0,78	78,08
1,7	0,127	66,60	110,90	-481,40	147,13	0,82	82,60
3,4	0,083	54,30	87,80	-481,00	159,12	0,88	88,60
5,1	0,070	59,40	100,20	-481,90	231,25	0,90	90,41
6,8	0,066	62,10	126,30	-472,00	300,93	0,90	90,95
8,5	0,056	48,10	67,30	-478,40	310,40	0,92	92,23

La valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé ( $\theta$ ), est définie par la relation suivante [8]:

$$\theta = \left[ 1 - \frac{i_{corr} (inh)}{i_{corr}} \right] \quad \text{(III.2)}$$

Où  $i_{corr}$  et  $i_{corr(inh)}$  sont les densités de courant sans et avec inhibiteur respectivement, déterminés par extrapolation des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice ( $EI$ ) est déterminée par la relation suivante [1, 2]:

$$EI(\%) = \theta * 100 \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) sont calculées par la relation de Stern-Geary [9]:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c) i_{cor}} \quad (\text{III.4})$$

Les résultats obtenus révèlent que le potentiel de corrosion se déplace cathodiquement (valeurs plus négatives) quand la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente et ce déplacement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode. Ceci confirme les résultats obtenus par les courbes du suivi du potentiel d'abandon (figure III.1). En se basant sur ces résultats, on peut dire que l'action de cet inhibiteur est de type mixte, avec une prédominance cathodique, car la différence entre le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) sans et avec inhibiteur est inférieur à 85 mV ( $\Delta E < 85 \text{ mV}$ ) [10, 13].

Ainsi, les résultats obtenus montrent que :

- La densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminue alors que la résistance de polarisation ( $R_p$ ) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. Dans ce cas, nous pensons que l'adsorption de l'inhibiteur vert a eu lieu sur la surface de l'électrode.
- L'efficacité inhibitrice ( $EI$ ) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 92% pour 8,5 g.L<sup>-1</sup> en inhibiteur VC (on constate que l'efficacité inhibitrice varie légèrement au-delà de 3.4 g.L<sup>-1</sup>).
- L'ajout de l'inhibiteur VC provoque une légère modification des pentes des droites de Tafel ( $b_c$ ). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition de VC. Ceci indique que ce composé agit seulement par un simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier X42 [14, 16].

Les résultats de polarisation viennent confirmer les résultats obtenus précédemment à l'aide des mesures de la perte de masse.

### III.2.3- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) devient alors indispensable [17].

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [18].

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier X42 dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur vert, les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme des diagrammes de Nyquist.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion enregistrés, après 20 min d'immersion dans le milieu HCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (VC) sont représentés dans la figure III.4. Pour plus de clarté, le diagramme de Nyquist pour la solution témoin (sans inhibiteur) a été présenté sur la figure III.5.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, obtenus au potentiel de corrosion pour différentes concentrations en inhibiteur (figure III.4) montrent la présence d'une seule boucle capacitive, caractéristique de la relaxation de la double couche en parallèle avec le transfert de charge. Ce type de diagramme indique généralement que le processus de dissolution de l'acier X42 est contrôlé par un processus de transfert de charge [4, 8, 19, 21]. Il est bien clair, d'après la figure III.4, que l'addition de l'extrait VC provoque une augmentation de la taille des boucles (diamètre des boucles), donc une résistance croissante à la corrosivité du milieu. Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [22, 23].

La forme de ces diagrammes n'est pas des demi-cercles parfaits, cela est probablement dû à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette inhomogénéité peut résulter de la rugosité de la surface de l'électrode, de la formation de produits de corrosion, l'oxydation du

métal, ou encore de l'adsorption de l'inhibiteur [24, 27].

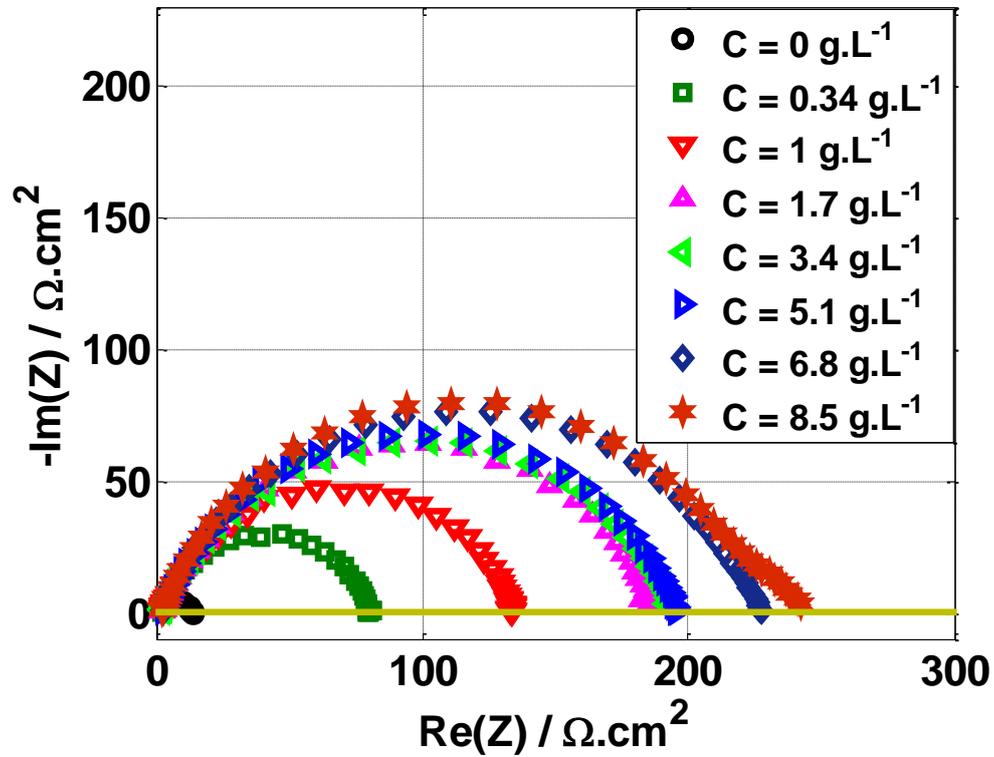


Figure III.4 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence et présence de différentes concentrations de l'extrait VC à  $E_{corr}$  et  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

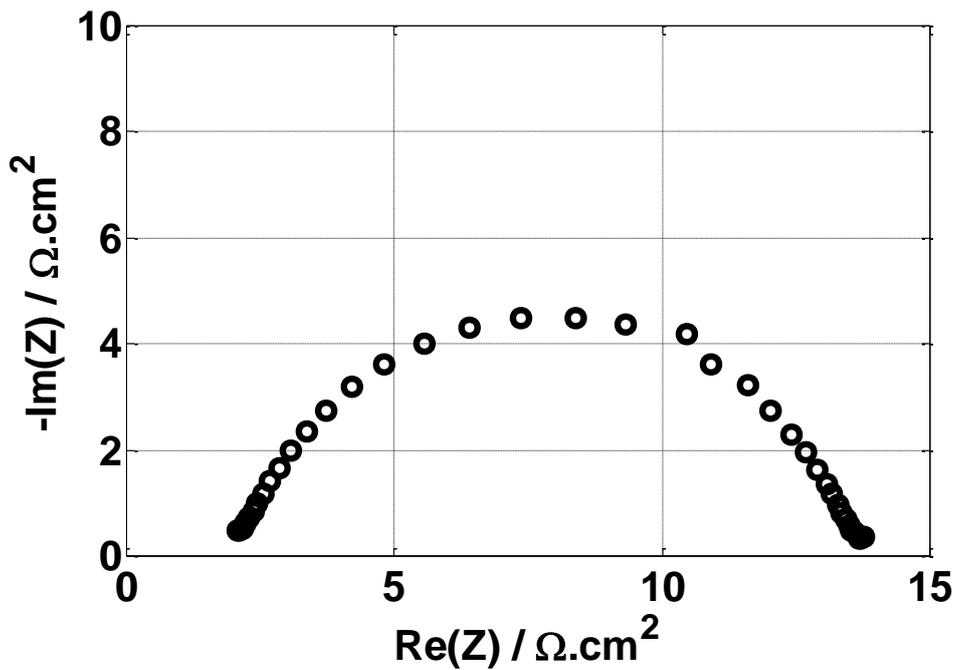
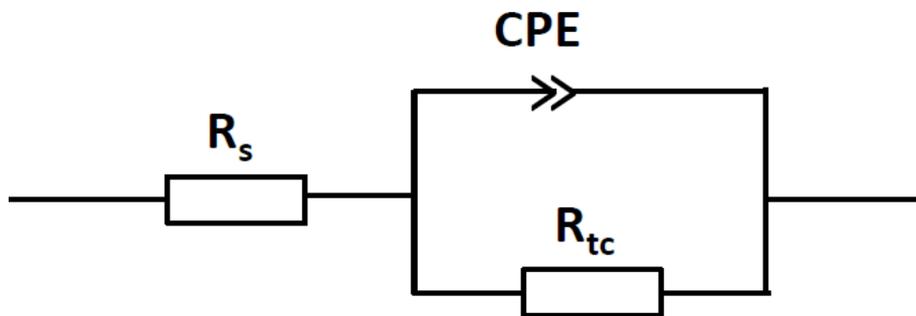


Figure III.5 : Spectre d'impédance de Nyquist de l'acier X42 dans HCl 0,5 M en absence de l'inhibiteur VC à  $E_{corr}$  et  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La forme semi-circulaire des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un circuit électrique simple afin d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique métal/électrolyte

En utilisant le logiciel de simulation électrique ZSimpWin®, une modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (figure III.6), composé d'une résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), l'ensemble est en série avec la résistance de la solution ( $R_s$ ). Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.



**Figure III.6 :** Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist précédemment présentés.

Les valeurs de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) sont calculées par la relation de Brug [10, 28, 29]:

$$C_{dl} = [Q \cdot R_{tc}^{n-1}]^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.5})$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{(R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ})}{R_{tc}^{inh}} * 100 \quad (\text{III.6})$$

Où  $R_{tc}^{inh}$  et  $R_{tc}^{\circ}$  représentent, respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur VC.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit électrique équivalent sont rassemblées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur VC.

Concentration de EVC (g.L <sup>-1</sup> )	Re (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q (s <sup>n</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	Rtc (Ω.cm <sup>2</sup> )	Cdl (F.cm <sup>-2</sup> )	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	EI (%)
0	1,988	5,64.10 <sup>-4</sup>	0,79	11,9	9,32.10 <sup>-5</sup>	11,90	-
0,34	1,977	1,32.10 <sup>-4</sup>	0,81	79,01	2,01.10 <sup>-5</sup>	79,01	84,93
1	1,778	1,77.10 <sup>-4</sup>	0,75	134,8	1,35.10 <sup>-5</sup>	134,80	91,17
1,7	1,861	1,76.10 <sup>-4</sup>	0,75	187,7	1,30.10 <sup>-5</sup>	187,70	93,66
3,4	1,826	1,86.10 <sup>-4</sup>	0,74	194,7	1,22.10 <sup>-5</sup>	194,70	93,88
5,1	2,179	1,70.10 <sup>-4</sup>	0,76	195,6	1,59.10 <sup>-5</sup>	195,60	93,91
6,8	2,056	1,63.10 <sup>-4</sup>	0,76	225,5	1,41.10 <sup>-5</sup>	225,50	94,72
8,5	1,801	1,29.10 <sup>-4</sup>	0,79	239,3	1,58.10 <sup>-5</sup>	239,30	95,02

D'après ce tableau, nous constatons que l'ajout de l'extrait VC fait diminuer la valeur de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et augmente celle de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ). La diminution de la valeur de  $C_{dl}$  peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice .

La double couche électrochimique formée à l'interface métal / solution peut être considérée comme un condensateur électrique et la diminution de sa capacité est due au départ des molécules d'eau et autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les constituants organiques de l'inhibiteur qui prennent leur place en formant un film protecteur, généralement moins conducteur. La morphologie, la texture et l'épaisseur du film formé changent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. En effet, plus l'extrait VC s'adsorbe, plus la capacité de la double couche diminue [6, 10, 16, 21, 30, 31]. Un tel résultat a été confirmé par d'autres études [1, 2, 8, 32].

Le tableau III.3, montre aussi que l'efficacité d'inhibition de l'extrait VC est proportionnelle avec la concentration de l'inhibiteur VC et atteint une valeur maximale de 95 % pour 8,5 g.L<sup>-1</sup> (l'efficacité inhibitrice reste presque constante au-delà de 3.4g. L<sup>-1</sup>). A titre indicatif, l'efficacité d'inhibition calculée à partir des résultats de l'impédance électrochimique, montre la même tendance que celles obtenues par des courbes de polarisation et de la perte de masse.

### III.3- Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques résulte de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorptions déterminées à une température donnée. Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable à notre cas d'étude, différents types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figure III.7).

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations d'inhibiteur (VC), obtenues à partir des mesures d'impédance électrochimique (équation III.6), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de cet inhibiteur. Ainsi, selon la valeur des coefficients de corrélation  $R^2$  (figure III.7)

$$\theta = \frac{(R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ})}{R_{tc}^{inh}} \quad (\text{III.7})$$

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Avec ces hypothèses, et pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et sa concentration dans la phase liquide en contact avec la surface est donnée par l'équation III.7 :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III.8})$$

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'isotherme de Langmuir, car certaines hypothèses de base de ce modèle ne sont parfois pas vérifiées. Nous constatons notamment que l'enthalpie d'adsorption varie souvent avec  $\theta$ . Afin d'en tenir compte, l'isotherme de

Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) décroît linéairement en fonction du  $\theta$ . Cela donne une relation de type III.8 :

$$\exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{III.9})$$

Frumkin suppose que la chaleur d'adsorption  $Q$  diminue linéairement quand le taux de recouvrement augmente. Son isotherme est donné par la relation III.9 :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC \quad (\text{III.10})$$

Où ( $a$ ) est une constante d'interaction entre particules adsorbées, ( $K$ ) est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et ( $C$ ) la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

La forme linéaire des isothermes d'adsorption est sous la forme suivante [10, 16, 33]:

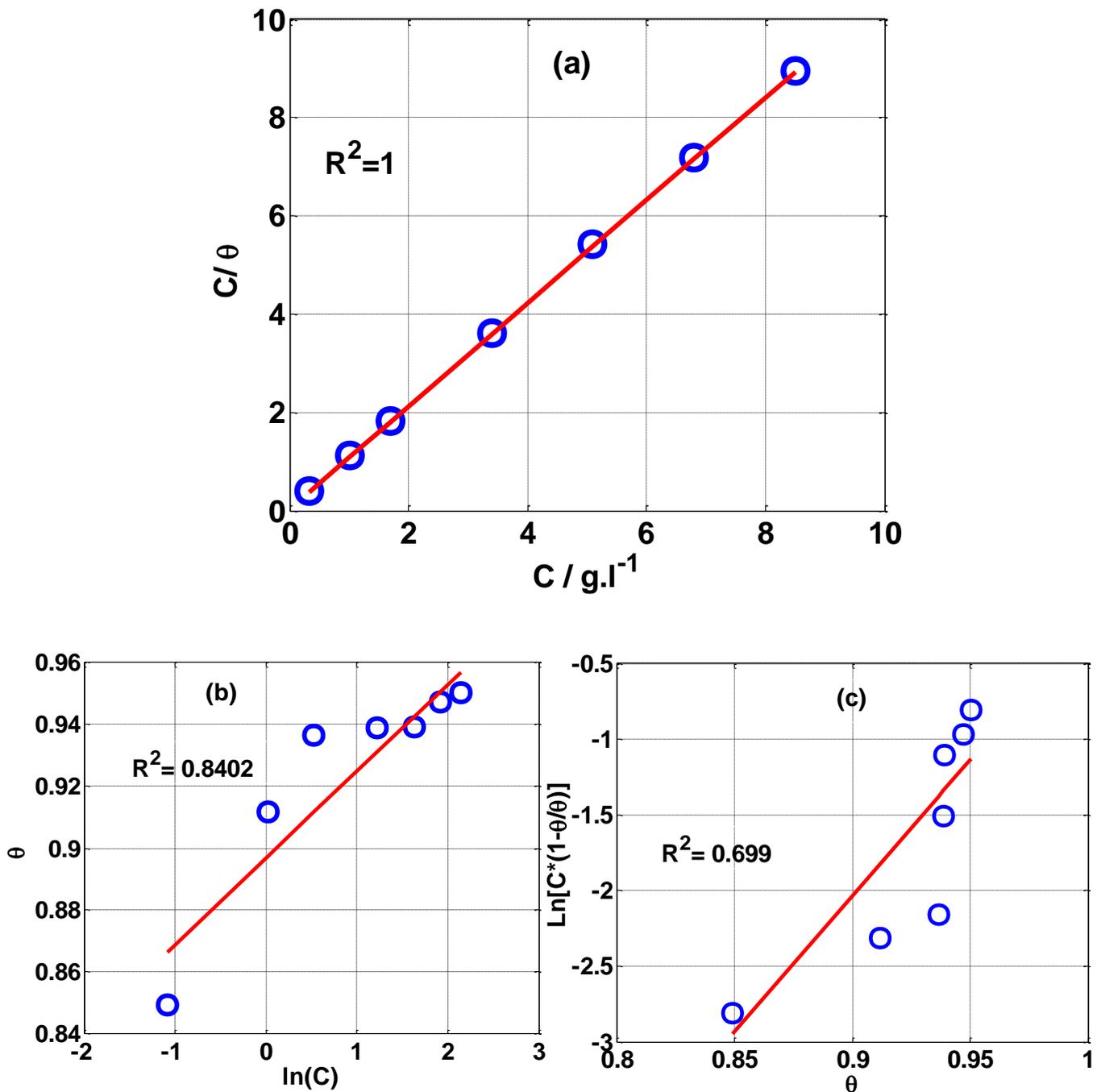
$$\text{Langmuir : } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III.11})$$

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{\ln(k)}{a} + \frac{\ln(C)}{a} \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Frumkin : } \theta = \frac{\ln(k)}{a} + \frac{1}{a} \ln \left[ \frac{\theta}{C(1-\theta)} \right] \quad (\text{III.13})$$

Les figures (III.7a-III.7b et III.7c), représentent les différents modèles d'isotherme d'adsorption de l'extrait VC sur la surface de l'acier X42 à  $T = 20^\circ\text{C}$ . Le choix d'un modèle adéquat dépend de la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$ .

La courbe  $C/\theta$  en fonction de la concentration  $C$  de l'extrait VC est linéaire avec un meilleur coefficient de corrélation égale à l'unité ( $R^2 = 1$ , figure III.6a), ce qui montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



**Figure III.7 :** Isothermes d'adsorption selon le modèle : (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin de l'acier X42 dans HCl 0,5M en présence de l'extrait VC.

La constante d'adsorption (constante d'équilibre) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire  $C/\theta$ ,  $K$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) par l'Equation III.13 [34]:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{R.T}\right) \quad \text{(III.14)}$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfait ( $8.314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température en K, la valeur  $55,5$  est la concentration de l'eau en solution exprimée en mole.  $\text{L}^{-1}$ . L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) peut donc être calculée.

Les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  donnent des informations sur la spontanéité et le type d'adsorption (physique, chimique et mixte). La valeur négative de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  voisines de  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) ; alors que celles proches de  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique), Si cette valeur est comprise entre  $-20$  et  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'adsorption peut se faire via l'adsorption mixte [5, 14, 35]

Dans notre cas, la valeur de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  est égale à  $-23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  est négative et proche en valeur absolue à  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui indique que les molécules de notre inhibiteur VC s'adsorbent spontanément à la surface métallique par des interactions physiques (physisorption) [36].

### III.4- Effet de température

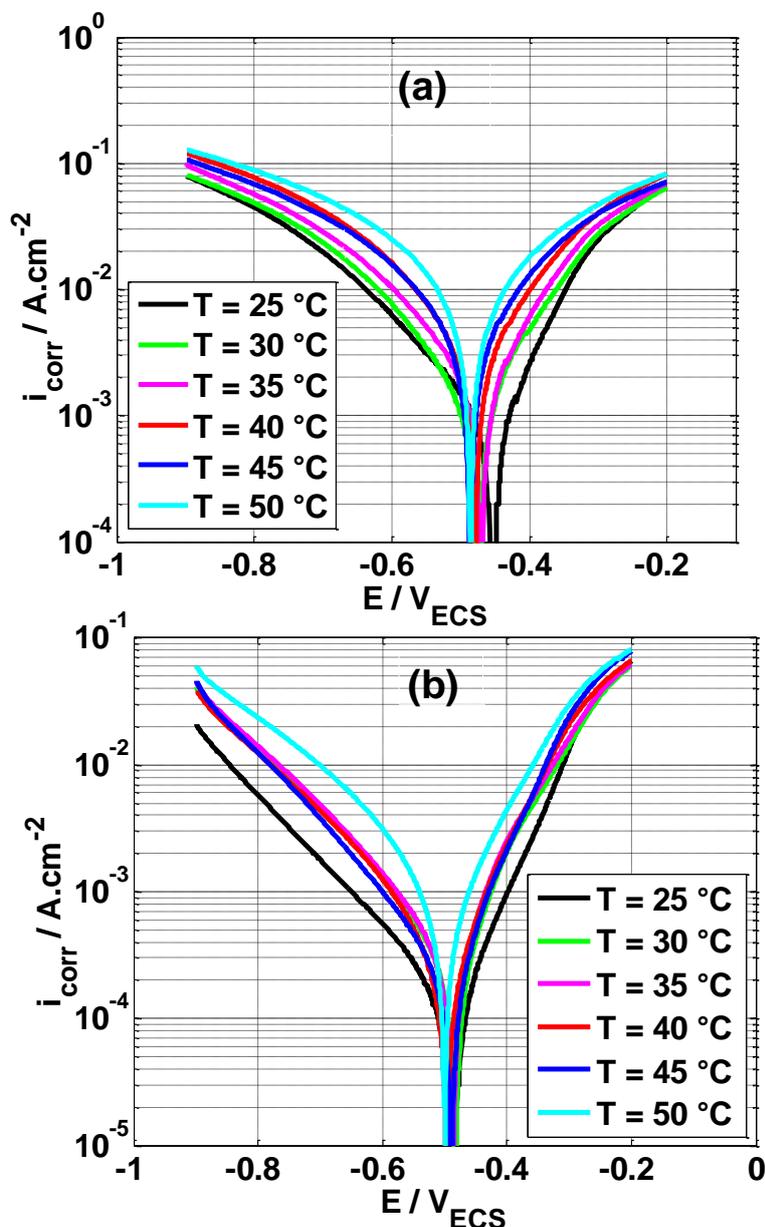
La température est en effet l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Son influence sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études.

Zaabar et al ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs extraits de plantes utilisés pour la protection de l'acier (dans l'intervalle  $20-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) dans le milieu HCl  $0.5\text{M}$ . Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température et que l'adsorption est de type physique [1, 2].

Toutefois, malgré le nombre important de travaux dans lesquels a été observé une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température, d'autres études ont mis en évidence une tendance inverse [37, 38, 39].

Afin de déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'extrait VC, nous avons effectué des tests de polarisation dans l'intervalle de température  $25-50^{\circ}\text{C}$  en absence et en présence de la concentration optimale de l'extrait VC ( $3.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Les courbes de polarisation sont illustrées dans les figures III.8 (a) et (b) respectivement, en absence et en présence de  $3.4 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC dans le milieu HCl 0,5 M.



**Figure.III.8 :** Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5 M (a) absence de l'extrait VC et (b) contenant  $3.4 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC,  $v_b=1 \text{ mV.s}^{-1}$

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), du potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ) et de l'efficacité inhibitrice ( $EI$ ) en fonction de la température sont données dans le tableau III.3

**Tableau III.3 :** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42 dans le milieu agressif HCl 0,5 M sans et avec 3,4 g.L<sup>-1</sup> de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Températures (°C)	Concentrations (g.L <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ (mV <sub>ECS</sub> )	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	EI (%)
25	Blanc	-455,00	0,73	-
	3,4	-481,00	0,083	88,63
30	Blanc	-476,20	0,75	-
	3,4	-486,10	0,12	84,00
35	Blanc	-472,20	0,98	-
	3,4	-489,70	0,14	85,57
40	Blanc	-481,40	1,31	-
	3,4	-497,60	0,19	85,49
45	Blanc	-488,10	2,27	-
	3,4	-498,60	0,21	90,74
50	Blanc	-487,50	3,15	-
	3,4	-496,00	0,25	92,92

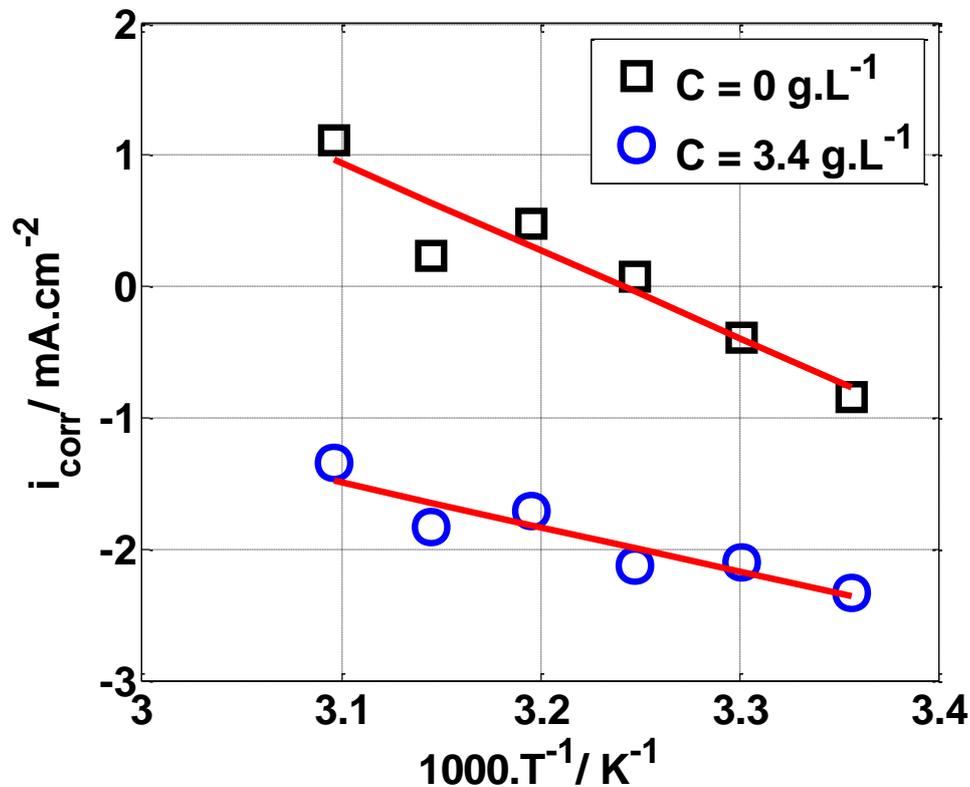
D'après le Tableau III.3 on observe que la densité du courant de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température que ce soit, pour la solution témoin (sans inhibiteur) ou celle avec inhibiteur VC, ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius (équation III.14), mais cette variation est peu marquée quand l'inhibiteur est présent dans la solution. Ainsi l'efficacité inhibitrice (EI) varie légèrement avec l'augmentation de la température (EI augmente avec l'augmentation de la température), et par conséquent, cet inhibiteur peut être jugé efficace même à haute température.

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre la vitesse instantanée de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation (équation III.14) :

$$i_{corr} = k \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (\text{III.15})$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, k est la constante d'Arrhenius et T est la température absolue.

La figure III.9 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation de  $\ln i_{corr} = f(1/T)$  est linéaire de forme  $y = ax + b$ .



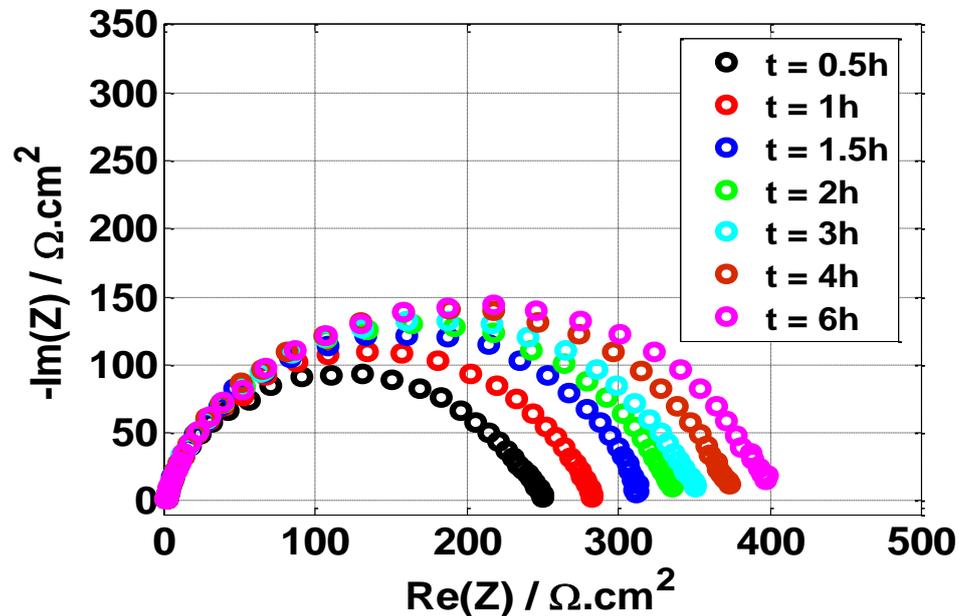
**Figure III.9:** Variation de  $\ln i_{corr}$  en fonction de  $1/T$  dans HCl 0,5 M en absence et en présence de 3,4 g.L<sup>-1</sup> de l'extrait VC.

A partir des droites obtenues, nous pouvons calculer les énergies d'activation. La valeur de l'énergie d'activation est estimée à 55,31 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la solution exempte d'inhibiteur et à 27,95 kJ.mol<sup>-1</sup> pour celle contenant 3,4 g.L<sup>-1</sup> en inhibiteur VC. La diminution de la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur VC est typique à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier X42 [9]. Nous constatons que les molécules organiques de l'inhibiteur VC s'adsorbent sur la surface métallique par des liaisons fortes (chimiques). Putilova et al considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [37, 41].

### III.5- Effet du temps d'immersion

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée dans cette partie pour étudier l'effet du temps d'immersion sur le comportement de l'acier en milieu HCl 0,5 M en

présence de  $3,4 \text{ g.L}^{-1}$  de l'extrait VC. Les résultats obtenus montrent que le temps d'immersion a une grande influence sur la taille (diamètre) des spectres d'impédance, et donc sur l'efficacité inhibitrice (figure III.10).



**Figure III.10:** Diagrammes de Nyquist de l'acier obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,5 M + 3,4 g.L<sup>-1</sup> de l'extrait VC

Les spectres obtenus à différents temps d'immersion en présence l'extrait VC se caractérisent par une seule boucle capacitive, ce type de diagramme indique que le processus électrochimique est contrôlé par un processus de transfert de charge. L'amélioration de la résistance à la corrosion se caractérise, sur les diagrammes d'impédance, par une augmentation de la taille des boucles en fonction du temps (Figure III.10). Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

En utilisant le logiciel de simulation électrique ZsimpWin®, une modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (figure III.6). Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.

Les valeurs de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) sont calculées par la relation de Brug (équation III.5).

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour différents temps d'immersion obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit équivalent

sont rassemblées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier X42, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant 3,4g.L<sup>-1</sup> de l'inhibiteur VC à différents temps d'immersion.

Temps d'immersion (h)	Re (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q (s <sup>n</sup> Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F.cm <sup>-2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
0,5	1,687	7,125.10 <sup>-5</sup>	0,8564	242,5	1,566.10 <sup>-5</sup>	242,5
1	1,722	7,216.10 <sup>-5</sup>	0,8557	279,3	1,582.10 <sup>-5</sup>	279,3
1,5	1,736	7,347.10 <sup>-5</sup>	0,8551	312,3	1,606.10 <sup>-5</sup>	312,3
2	1,71	7,45.10 <sup>-5</sup>	0,8495	333,5	1,519.10 <sup>-5</sup>	333,5
2,5	1,698	7,474.10 <sup>-5</sup>	0,8509	340,4	1,550.10 <sup>-5</sup>	340,4
3	1,671	7,734.10 <sup>-5</sup>	0,8471	348,4	1,535.10 <sup>-5</sup>	348,4
3,5	1,659	7,847.10 <sup>-5</sup>	0,8449	358	1,517.10 <sup>-5</sup>	358
4	1,652	8,025.10 <sup>-5</sup>	0,8402	371,9	1,467.10 <sup>-5</sup>	371,9
6	1,554	8,489.10 <sup>-5</sup>	0,8295	395,7	1,352.10 <sup>-5</sup>	395,7

D'après ce tableau, en présence de 3,4 g.L<sup>-1</sup> de VC, nous constatons que la valeur de la capacité de la double couche (C<sub>dl</sub>) diminue et la résistance de transfert de charge (R<sub>tc</sub>) augmente avec l'accroissement du temps d'immersion.. Cela signifie qu'une couche superficielle inhibitrice a été formée par le phénomène d'adsorption. Ainsi, l'épaisseur (ou la morphologie) de la couche protectrice formée augmente avec l'augmentation du temps d'immersion [8]. Cette augmentation est peut-être due au remplacement des molécules du solvant (l'eau) par les molécules de l'extrait aqueux sur la surface métallique, d'où la formation d'un film stable diminuant la vitesse des réactions de dissolution du métal [9].

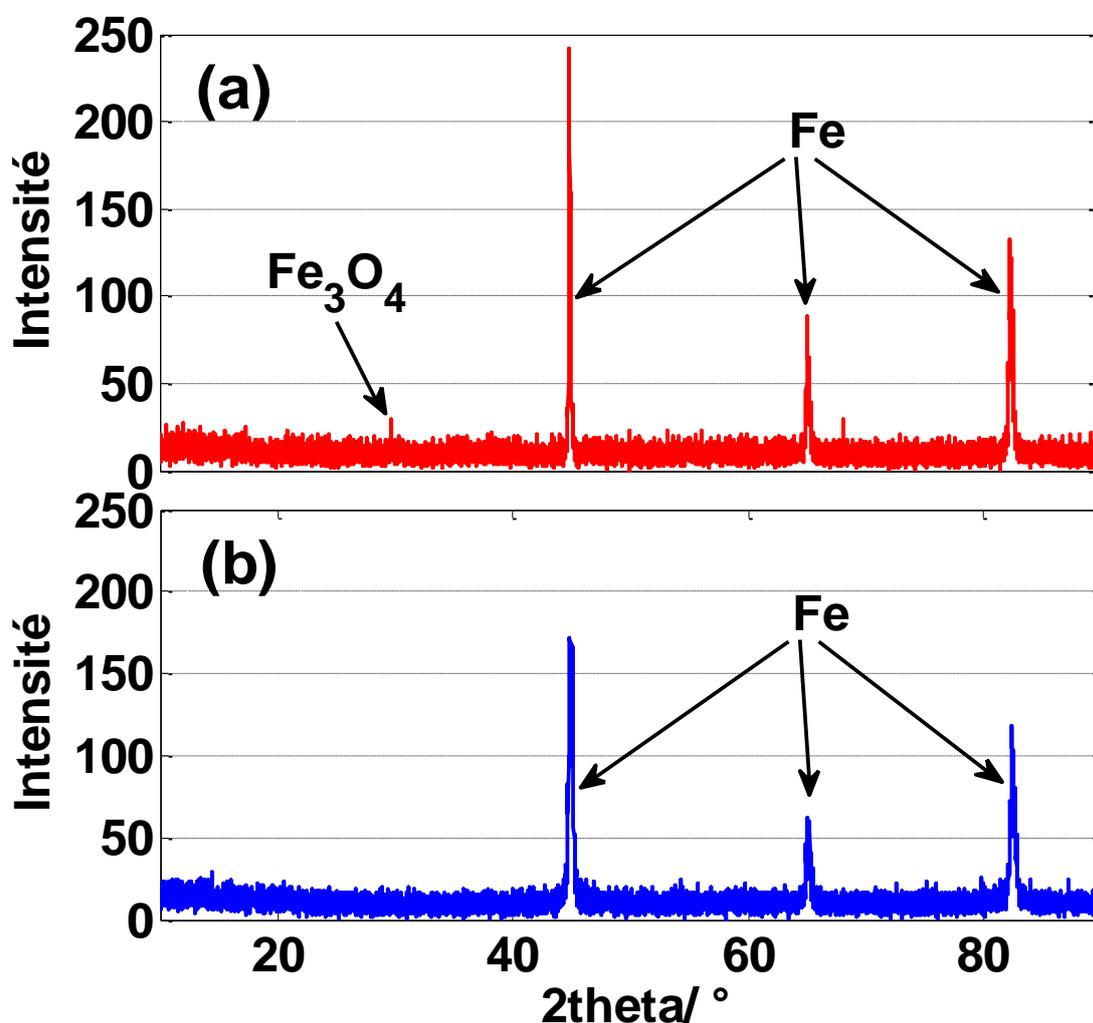
### III.6 Analyse de surface

#### III.6.1- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La méthode DRX a été utilisée à titre qualitatif pour confirmer les résultats obtenus précédemment (elle permet de déterminer la nature du film formé à la surface de l'électrode). En effet, la caractérisation DRX a été réalisée sur les électrodes d'acier X42 ayant immergé

pendant 24h dans HCl 0,5 M en absence et en présence de 3,4 g.L<sup>-1</sup> de l'inhibiteur VC et à la température ambiante ( $25 \pm 1$  °C) (figure III.12).

Le spectre de l'échantillon immergé dans la solution corrosive en absence de l'inhibiteur (figure III.12 (a)) présente trois pics caractéristiques du fer distingués à  $2\theta = 44,90^\circ$ ,  $65,39^\circ$  et à  $82,82^\circ$ , ainsi qu'un quatrième pic qui apparaît à  $2\theta = 29,70^\circ$  attribué à l'oxyde de fer (produit de corrosion), ce qui confirme que l'échantillon est attaqué par la solution HCl. Par contre, dans le cas où la solution d'attaque contient l'inhibiteur VC (figure III.12 (b)), nous remarquons la disparition du pic attribué à l'oxyde de fer, ce spectre présente uniquement les pics caractéristiques du fer ( $2\theta = 44,90^\circ$ ,  $65,39^\circ$  et à  $82,82^\circ$ ). Ceci confirme la formation d'un film assurant la protection de la surface de l'acier X42 dans le milieu corrosif.



**Figure III.11:** Spectres DRX de la surface d'acier X42, (a) après 24h d'immersion en milieu HCl 0,5 M seul et (b) 24h d'immersion en milieu HCl 0,5 M + 3,4 g.L<sup>-1</sup> d'inhibiteur vert VC.

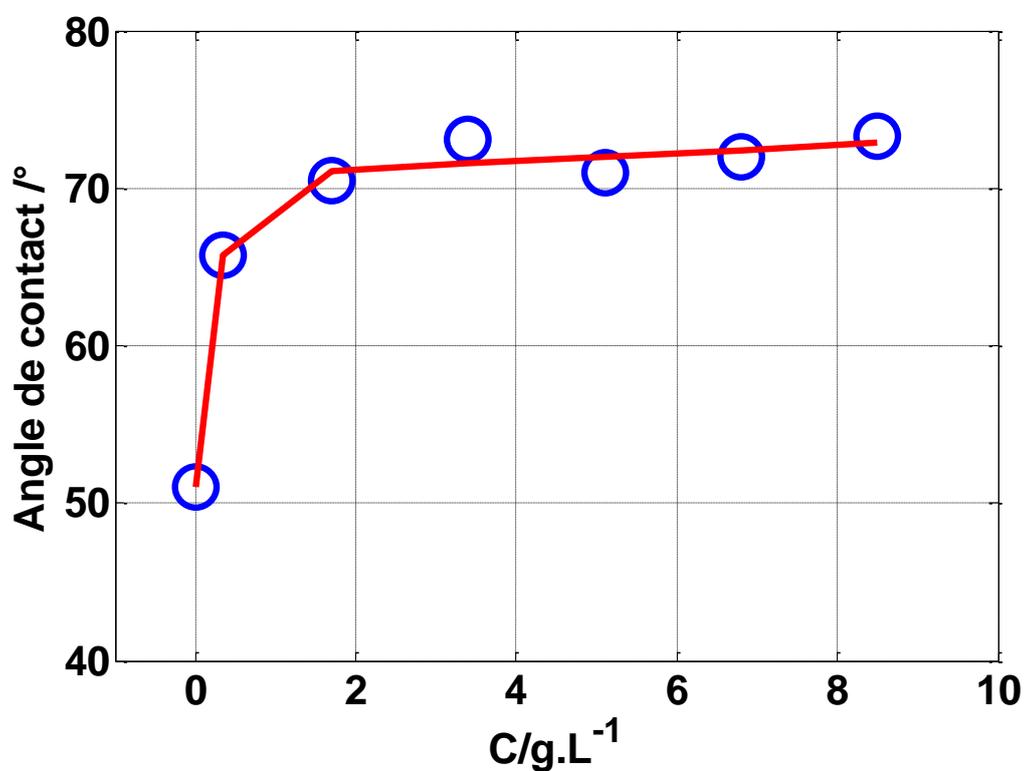
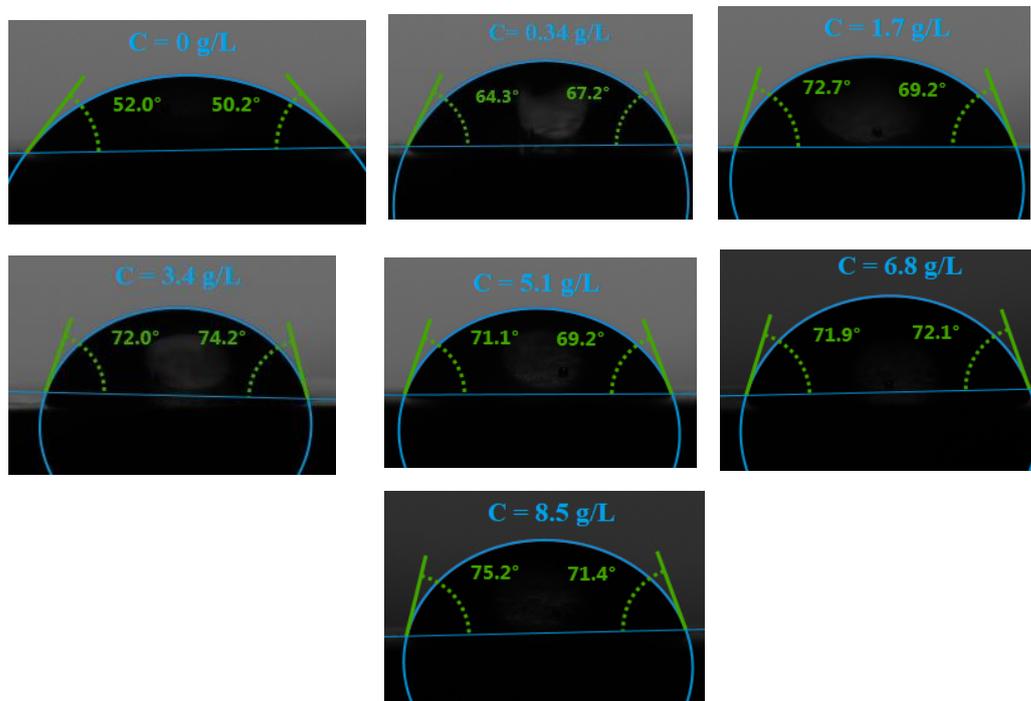
### III.6.2- Angle de contact

D'après la littérature, le caractère hydrophobe de la couche formée par l'inhibiteur sur la surface de l'électrode est à la cause de la protection de l'acier contre la corrosion. La formation spontanée et rapide du film inhibiteur repousse l'électrolyte aqueux contenant les espèces agressives, l'empêchant ainsi de mouiller correctement la surface de l'acier [4, 5, 42].

Les valeurs moyennes de l'angle de contact sont calculées directement avec le logiciel ADVANCE® (figure III.12).

Les mesures de l'angle de contact ont été réalisées sur les électrodes de l'acier X42 ayant immergé pendant 3h dans HCl 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur VC et à la température ambiante ( $25 \pm 1$  °C) (figure III.12). Nous remarquons d'après les images obtenues que l'addition de l'inhibiteur VC dans la solution HCl a fait augmenter l'angle de contact c'est-à-dire l'angle de contact accroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur VC (la valeur de l'angle de contacte passe de  $51^\circ$  à  $72^\circ$  en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement). Ce résultat indique que l'ajout de l'inhibiteur modifie la surface de l'acier et rendre la surface de l'électrode hydrophobe.

On peut en déduire que le caractère hydrophobe du film organique formé, sur la surface de l'électrode, est à l'origine de la protection de l'acier contre la corrosion. La formation spontanée et rapide du film inhibiteur dès l'immersion de l'acier dans HCl, repousse l'électrolyte aqueux contenant les espèces agressives, l'empêchant ainsi de mouiller correctement la surface de l'acier [6, 43].



**Figure III.12:** Mesures de l'angle de contact dans 0.5 M HCl, après 3h du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait VC.

### III.6.1- Analyse par microscope optique (MO)

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier X42 après polissage (avant immersion) et après immersion dans l'acide HCl 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur CV.

Les états de surface de nos électrodes ont été observés par un microscope optique. Les photos enregistrées, juste après polissage (avant immersion) et après immersion dans la solution corrosive sans et avec l'inhibiteur CV sont données en figure III.13.

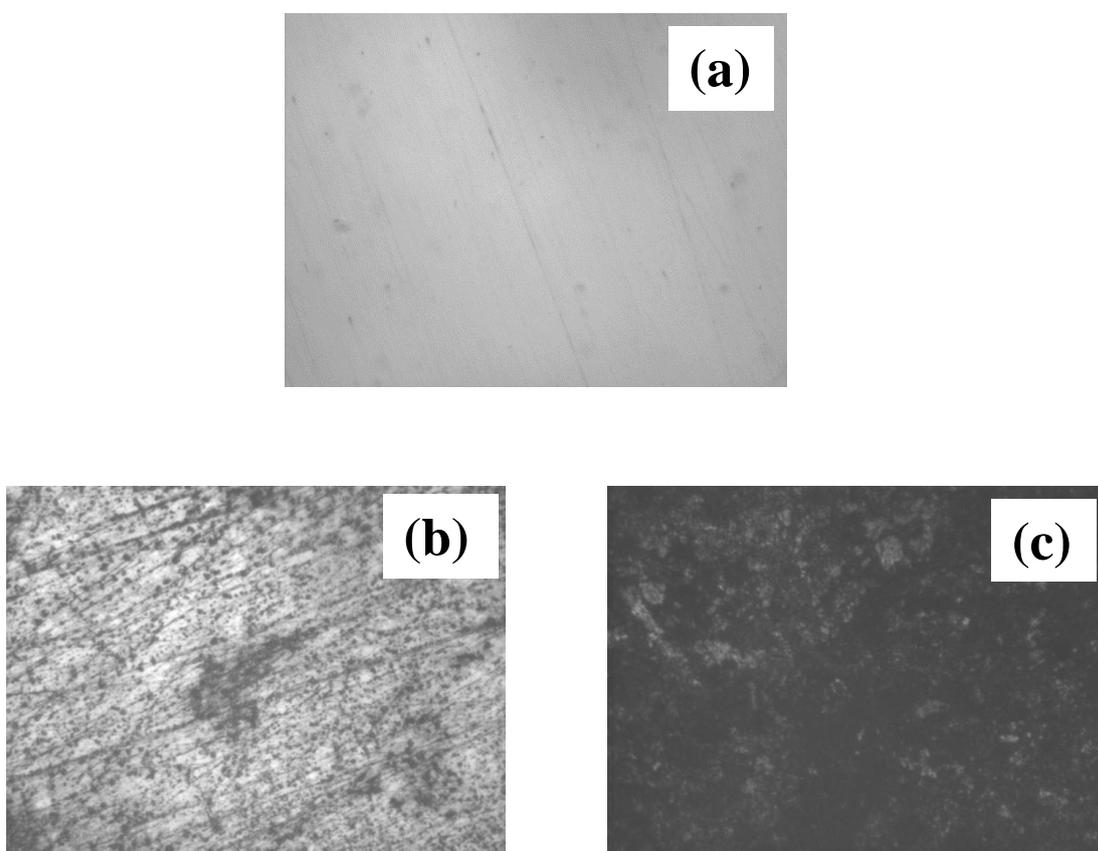


Figure III.13 : Aspect en microscope optique de la surface d'une électrode d'acier (a) avant immersion (témoin), après (c) 3h d'immersion en milieu HCl 0,5 M seul et (b) 3h d'immersion en milieu HCl 0,5 M contenant  $3,4\text{g.L}^{-1}$  d'inhibiteur vert VC.

Nous observons qu'avec  $3,4\text{g.L}^{-1}$  d'inhibiteur VC, l'électrode est pratiquement intacte après 3h d'immersion dans le milieu d'étude. L'état de surface de cette électrode est comparable à celui de l'électrode d'acier avant immersion (figure III.13-a). Cette observation montre que l'inhibiteur VC possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de

l'acier en milieu HCl 0,5 M. Cette inhibition est due à la formation d'un film protégeant la surface de l'acier.

Cependant, l'image de la surface de l'acier en absence de l'inhibiteur est fortement endommagée, par rapport à la surface de l'acier après polissage (figure III.13-a). En absence de l'inhibiteur, l'acier a subi une forte dissolution. La surface de l'acier est rugueuse et très poreuse (figure III.13-c). Ainsi, on remarque, l'apparition de plusieurs points noirs (couche noir) en surface de l'électrode qui sont dus aux produits de corrosion notamment les oxydes du fer.

Cette différence d'aspect est attribuée à la formation d'une couche protectrice par les constituants de l'extrait VC sur la surface de l'acier X42.

### III.7- Références bibliographiques

- [1] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, et B. Saidani, « Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts », *Pigment Resin Technol.*, 2014.
- [2] A. Zaabar *et al.*, « oat extract as a natural corrosion inhibitor for mild steel in 3% nacl solution », *Surf. Rev. Lett.*, p. 2150084, 2021.
- [3] F. Constantin, « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », PhD Thesis, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [4] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Potential role of a novel green eco-friendly inhibitor in corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Detailed macro/micro-scale experimental and computational explorations », *Constr. Build. Mater.*, vol. 245, p. 118464, 2020.
- [5] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate », *J. Mol. Liq.*, vol. 299, p. 112220, 2020.
- [6] G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. Dehghani, et M. Ramezanzadeh, « Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations », *J. Mol. Liq.*, vol. 283, p. 174-195, 2019.
- [7] G. Salinas-Solano *et al.*, « Development and evaluation of a green corrosion inhibitor based on rice bran oil obtained from agro-industrial waste », *Ind. Crops Prod.*, vol. 119, p. 111-124, sept. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.04.009.
- [8] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, et S. Y. Arman, « Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, p. 318-327, 2015.
- [9] A. Zaabar, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.). Application de l'extrait à la corrosion », 2015.

- [10] C. M. Fernandes *et al.*, « Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium », *Electrochimica Acta*, vol. 312, p. 137-148, juill. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.148.
- [11] H. Bentrach, Y. Rahali, et A. Chala, « Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium », *Corros. Sci.*, vol. 82, p. 426-431, 2014.
- [12] X. Li, S. Deng, et H. Fu, « Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 6, p. 1344-1355, 2009.
- [13] T. K. Chaitra, K. N. S. Mohana, et H. C. Tandon, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media », *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 1026-1038, 2015.
- [14] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Experimental complemented with microscopic (electronic/atomic)-level modeling explorations of Laurus nobilis extract as green inhibitor for carbon steel in acidic solution », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 84, p. 52-71, 2020.
- [15] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Detailed macro-/micro-scale exploration of the excellent active corrosion inhibition of a novel environmentally friendly green inhibitor for carbon steel in acidic environments », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 100, p. 239-261, 2019.
- [16] S. A. Xavier Stango et U. Vijayalakshmi, « Studies on corrosion inhibitory effect and adsorption behavior of waste materials on mild steel in acidic medium », *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 6, n° 1, p. 20-29, 2018.
- [17] V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.
- [18] S. S. de A. A. Pereira *et al.*, « Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution », *Corros. Sci.*, vol. 65, p. 360-366, 2012.
- [19] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, et S. J. Hashemi, « Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -d-Glucose and Tannic acid) », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 9, p. 1935-1949, 2009.
- [20] I. Ahamad, R. Prasad, et M. A. Quraishi, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 933-942, 2010.
- [21] B. Ramezanzadeh, S. Y. Arman, M. Mehdipour, et B. P. Markhali, « Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on Cu in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 289, p. 129-140, 2014.
- [22] A. Berrissoul *et al.*, « Evaluation of Lavandula mairei extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach », *J. Mol. Liq.*, vol. 313, p. 113493, 2020.
- [23] E. de Britto Policarpi et A. Spinelli, « Application of Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 116, p. 215-222, 2020.
- [24] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, et S. Y. Arman, « Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media », *Corros. Sci.*, vol. 75, p. 269-279, 2013.
- [25] T. Rabizadeh et S. K. Asl, « Casein as a natural protein to inhibit the corrosion of mild steel in HCl solution », *J. Mol. Liq.*, vol. 276, p. 694-704, 2019.

- [26] D. V. Ribeiro et J. C. C. Abrantes, « Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach », *Constr. Build. Mater.*, vol. 111, p. 98-104, 2016.
- [27] K. Jüttner, « Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces », *Electrochimica Acta*, vol. 35, n° 10, p. 1501-1508, 1990.
- [28] G. J. Brug, A. L. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, et J. H. Sluyters, « The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 176, n° 1-2, p. 275-295, 1984.
- [29] M. D. D. Ayagou *et al.*, « Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H<sub>2</sub>S solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 282, p. 775-783, 2018.
- [30] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, et M. Ramezanzadeh, « Electronic/atomic level fundamental theoretical evaluations combined with electrochemical/surface examinations of Tamarindus indica aqueous extract as a new green inhibitor for mild steel in acidic solution (HCl 1 M) », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 102, p. 349-377, 2019.
- [31] T. Zhang, W. Jiang, H. Wang, et S. Zhang, « Synthesis and localized inhibition behaviour of new triazine-methionine corrosion inhibitor in 1 M HCl for 2024-T3 aluminium alloy », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 237, p. 121866, 2019.
- [32] Y. Qiang, L. Guo, H. Li, et X. Lan, « Fabrication of environmentally friendly Losartan potassium film for corrosion inhibition of mild steel in HCl medium », *Chem. Eng. J.*, vol. 406, p. 126863, 2021.
- [33] W. Li, Q. He, C. Pei, et B. Hou, « Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 22, p. 6386-6394, 2007.
- [34] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, et S. Chafaa, « Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 7, p. 1002-1021, 2020.
- [35] H. Ashassi-Sorkhabi et E. Asghari, « Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 2, p. 162-167, 2008.
- [36] I. Y. Suleiman, S. A. Yaro, et M. Abdulwahab, « Inhibitive behaviour of Acacia senegalensis on corrosion resistance of mild steel-acidic environment », *Asian J. Chem.*, vol. 28, n° 2, p. 242, 2016.
- [37] K. C. R. Ferreira *et al.*, « Corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by aqueous brown onion peel extract », *Int J Electrochem Sci*, vol. 11, p. 406-418, 2016.
- [38] F. El Hajjaji *et al.*, « Electrochemical studies on new pyridazinium derivatives as corrosion inhibitors of carbon steel in acidic medium », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 5, n° 1, p. 1-13, 2019.
- [39] B. J. Usman, Z. M. Gasem, S. A. Umoren, et M. M. Solomon, « Eco-friendly 2-Thiobarbituric acid as a corrosion inhibitor for API 5L X60 steel in simulated sweet oilfield environment: Electrochemical and surface analysis studies », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 1-17, 2019.
- [40] I. N. Putilova, S. A. Balezin, et V. P. Barannik, *Metallic corrosion inhibitors*, London; New York: Pergamon Press, 1960.
- [41] M. Faustin, « Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », PhD Thesis, Antilles-Guyane, 2013.
- [42] O. Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. », PhD Thesis, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.

- [43] M. Yeganeh, I. Khosravi-Bigdeli, M. Eskandari, et S. A. Zaree, « Corrosion Inhibition of l-Methionine Amino Acid as a Green Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, n° 6, p. 3983-3994, 2020.

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X42 dans l'acide chlorhydrique à 0,5M par l'extrait de la verveine citronnelle (VC) biodégradable et respectueux de l'environnement.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait VC est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, voltampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Cette étude a été complétée par des analyses de surface (l'angle de contact, DRX et MO).

Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- L'étude gravimétrique montre que l'addition de l'extrait VC provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 98% à 3.4 g/L.
- L'étude potentiodynamique (courbes de polarisation) a montré que la présence de l'extrait de la plante VC dans le milieu HCl affecte les courants cathodiques et anodiques et fait varier le potentiel cathodiquement. Ce résultat nous laisse penser que l'extrait de la plante VC suit un mécanisme d'action mixte à tendance cathodique.
- Les mesures par impédance électrochimique montrent que l'addition de l'inhibiteur VC diminue la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ) et augmente celle de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ). La diminution de la valeur de  $C_{dl}$  peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice.
- Les tracés des isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin) ont montré que l'adsorption de l'extrait VC obéit à l'isotherme de Langmuir. La valeur négative de  $\Delta G$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'extrait VC a été faite dans l'intervalle 25 à 50°C. Le pouvoir inhibiteur de cet extrait augmente avec l'accroissement de la température. La diminution de la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur VC est typique à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier X42.

- L'étude de l'influence du temps d'immersion sur les performances inhibitrices de l'inhibiteur VC a été réalisée par les mesures d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation du temps d'immersion améliore l'efficacité inhibitrice.
- Les résultats de la caractérisation par la diffraction des rayons X et le microscope optique ont montré qu'aucun produit de corrosion a été formé sur la surface de l'acier X42 en présence de l'inhibiteur VC.
- L'angle de contact accroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur VC. Ceci confirme film hydrophobe sur la surface de l'électrode qui protège l'acier X42 contre la corrosion.

Les résultats de cette étude sont encourageants et nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- Il serait plus judicieux d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques, dans les mêmes conditions opératoires, sur l'efficacité de l'inhibiteur VC.
- Il serait très utile d'étudier la synergie entre les molécules de la VC et les halogènes.
- Il serait également souhaitable que cette étude fasse appel à des techniques de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX.
- Il serait donc intéressant de compléter cette étude par d'autres méthodes électrochimiques non-invasives tel que le bruit électrochimique.

## Résumé

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans cette optique que notre travail s'inscrit. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la verveine citronnelle en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier X42 dans une solution de HCl 0,5 M. L'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur le processus de corrosion en présence de l'inhibiteur a été étudiée par plusieurs méthodes d'analyses, telles que : des mesures gravimétriques, les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique et la chronopotentiométrie), transitoires (Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE)) ainsi que des méthodes de caractérisation de la surface de l'acier telles que la méthode de mesure de l'angle de contact, la diffraction des rayons X (DRX) et le Microscope optique (MO). Les résultats obtenus montrent que l'extrait (VC) inhibe efficacement la corrosion de l'acier X42 dans la solution corrosive en présence de cette inhibiteur. L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur (VC) est proportionnelle avec sa concentration et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 98% à  $3,4\text{g.L}^{-1}$ . Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition mixte et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les interactions à l'interface acier/extrait (VC) est typique à la chemisorption. Les résultats de la caractérisation de la surface de l'acier confirment la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier X42.

## Mots-clés :

Corrosion, inhibiteur VC, milieu acide, méthodes électrochimiques, techniques d'analyse de surface, acier X42.