

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

En Génie des procédés
Option Génie Chimique

Présenté par

BOUMEGUET Fatima & IABBASSEN Djohra

Thème

*Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique
par l'extrait de la plante d'Ortie.*

Soutenu le 22/06/2017

Devant le jury composé de :

M ^f L. MAKHLOUFI	Professeur	UAM, Bejaia	Président
M ^{me} D. OUKIL	Maitre de conférence(A)	UAM, Bejaia	Examinatrice
M ^{lle} R. AITOUT	Professeur	UAM, Bejaia	Encadreur
M ^{lle} D. AIT ABDESSELAM	Doctorante	UAM, Bejaia	Co-Encadreur

Promotion 2016-2017

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier avant tout notre ALLAH, le très miséricordieux, qui grâce à lui nous sommes arrivés à ce stade.

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

On remercie vivement notre encadreur M^{lle} R.AITOUT Professeur à la Faculté de Technologie, pour son encadrement, sa disponibilité, les discussions constructives et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre Co-Encadreur M^{lle} D. AIT ABDESSELAM Doctorante à l'université A. Mira de Bejaïa pour nous avoir permis d'approfondir nos connaissances avec son encouragement, ces conseils.

Nos remerciements vont également à M^r MAKHLOUFI Professeur à la Faculté de Technologie, pour l'honneur qu'il nous fait en président ce jury.

Nous sommes très honorées de la participation de M^{me} D.OUKIL Maitre de conférences à la Faculté de Technologie, à notre jury de mémoire et on l'en remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

Nos remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et qui nous ont témoigné leur soutien.

DÉDICACE

A nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leur soutien, sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

A nos très chers frères et sœurs,

Et toute la famille

A nos amis (es)

A tous ceux qui nous sont chers

Djohra et Fatima

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

Figure .I.1. Représentation schématique d'une pile de corrosion.

Figure .I.2. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqure.

Figure .I.3. Diagramme d'équilibre tension- pH du système zinc-eau, à 25 °C.

Figure .I.4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Figure .I.5. a) circuit équivalent : représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion. b) diagramme d'impédance correspondant.

Figure .I.6. Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur).

Figure .I.7. Schéma d'un montage d'extraction à reflux.

Figure .I.8. Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet.

Figure.I.9. Plante d'Ortie.

Chapitre II

Figure .II.1. Schéma de principe d'une électrode au calomel.

Figure .II.2. Montage de l'extraction à reflux dans l'eau.

Figure .II.3. Montage de filtration sous vide.

Figure .II.4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Figure .II.5. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire M ($E_s ; I_s$).

Figure .II.6. Impédance de Z de transfert de charge et son schéma électrique équivalent.

Figure .II.7. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

Figure .II. 8. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [13].

Figure .II.9. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

Figure .II.10. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Figure .II.11. Dispositif expérimentales de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Figure .II.12. Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.

Chapitre III

Figure .III.1. Variation de la perte de poids (W) pendant la corrosion du zinc dans HCl à différentes concentrations.

Figure .III.2. Variations : (a) de la perte de poids (W) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion du zinc dans HCl 0,01M en fonction de la concentration en inhibiteur.

Figure .III.3. Variations : (a) de la perte de poids (W) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion du zinc dans HCl 0,025M en fonction de la concentration en inhibiteur.

Figure .III.4. Variations : (a) de la perte de poids (W) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion du zinc dans HCl 0,05M en fonction de la concentration en inhibiteur.

Figure .III.5. Evolution du potentiel de corrosion du zinc en fonction de temps dans la solution non désaérée de HCl 0,01M à différentes concentration en inhibiteur.

Figure .III.6. Evolution du potentiel de corrosion du zinc en fonction de temps dans HCl 0,025M à différentes concentration en inhibiteur.

Figure .III.7. Evolution du potentiel de corrosion du zinc en fonction de temps dans la solution non désaérée de HCl 0,05M à différentes concentration en inhibiteur.

Figure .III.8. Courbe de polarisation cathodique (a) et anodique (b) du zinc dans HCl 0,01M à différentes concentrations en inhibiteur.

Figure .III.9. Tracés de Tafel relative au zinc dans HCl 0,01M à différentes concentrations en inhibiteur.

Figure .III.10. Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) du zinc dans HCl 0,025M à différentes concentrations en inhibiteur.

Figure .III.11. Tracés de Tafel relative au zinc dans HCl 0,025M à différentes concentrations en inhibiteur.

Figure .III.12. Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) du zinc dans HCl 0,05M à différentes concentrations en inhibiteur.

Figure .III.13. Courbe de Tafel relative au zinc dans HCl 0,05M à différentes concentration en inhibiteurs.

Figure .III.14. (a) Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations de HCl à E_{corr} . (b) Circuit électrique équivalent proposé.

Figure .III.15. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteurs dans HCl 0,01M.

Figure .III.16. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteurs dans HCl 0,025M.

Figure .III.17. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteurs dans HCl 0,05M.

Figure .III.18. Variations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert en fonction de la concentration en inhibiteur dans les trois milieux de HCl : (a) 0,01 M, (b) 0,025M et (c) 0,05M.

Figure .III.21. Isothermes d'adsorption selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin du zinc dans 0,05M en présence d'inhibiteur.

Figure .III.22. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,01M (a) en absence et (b) en présence de 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

Figure .III.23. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,025M (a) en absence et (b) en présence de 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

Figure .III.24. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,05M (a) en absence et (b) en présence de 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

Figure .III.25. Variation de R_p en fonction du temps d'immersion dans les solutions corrosives à différentes concentrations de HCl 1,2 g/L en inhibiteur vert (valeurs déduites des figures III.22, III.23 et III.24).

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau .I.1. Les principaux facteurs de corrosion.

Chapitre III

Tableau .III.1. Paramètres de la corrosion de zinc dans le milieu agressif HCl 0,01 M contenant les différentes concentrations en inhibiteur de l'extrait d'Ortie, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau .III.2. Paramètres de la corrosion de zinc dans le milieu agressif HCl 0,025 M contenant les différentes concentrations en inhibiteur d'Ortie, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau .III.3. Paramètres de la corrosion de zinc dans le milieu agressif HCl 0,05M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Tableau .III.4. Paramètres de la corrosion de zinc, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif de HCl 0,01 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie.

Tableau .III.5. Paramètres de la corrosion de zinc, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif de HCl 0,025 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie.

Tableau III.6. Paramètres de la corrosion de zinc, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif de HCl 0,05 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1-Introduction	5
I.2-Généralité sur la corrosion.....	5
I.2.1-Définition de la corrosion	5
I.2.2-Les facteurs de corrosion	5
➤ Effet de la température	6
➤ Effet de l'acidité	6
➤ Régime hydrodynamique	6
➤ La salinité	7
I.2.3-Les formes de corrosion	7
a)- Corrosion uniforme (généralisée)	7
b)-Corrosion localisé	7
➤ Corrosion galvanique (corrosion bimétallique).....	7
➤ Corrosion par piqûre.....	8
➤ La corrosion sous contrainte.....	8
➤ La corrosion caverneuse	8
I.2.4- Les modes de corrosion	9
I.2.4.1- Corrosion chimique	9
I.2.4.2- Corrosion électrochimique	9
I.2.4.3- Corrosion biologique	10
I.2.5-Stabilité et corrosion de zinc	10
I.2.5.1-Zinc	10
I.2.5.2- Mécanisme d'oxydation du zinc en milieu acide	10
I.2.5.3-Stabilité du Zinc en milieu aqueux	11
I.2.5.4-Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le zinc.....	11
I.2.6-Méthodes d'étude de la corrosion.....	12

I.2.6.1-Méthodes classiques	12
I.2.6.2-Méthodes électrochimiques	13
• Méthode stationnaire : courbes de polarisation	14
• Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)..	15
I.3-Moyens de lutte contre la corrosion.....	15
I.3.1-Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	16
a. Protection par la géométrie des pièces.....	16
b. Elimination des zones humides.....	16
I.3.2- Protection cathodique	16
I.3.3- Protection anodique	17
I.3.4- Protection par revêtements	17
I.3.5-Inhibition de la corrosion.....	17
I.3.5.1- Historique	17
I.3.5.2-Définition.....	18
I.3.5.3- Propriétés	18
I.3.5.4-Classement des inhibiteurs	18
a)- Par nature	18
➤ Les inhibiteurs organiques.....	18
➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	18
b)- Par domaine d'application	19
c)-Par réaction partielle	19
➤ Les inhibiteurs anodiques	19
➤ Les inhibiteurs cathodiques	19
➤ Les inhibiteurs mixtes	19
d)-Par mécanismes réactionnel.....	20
➤ Les inhibiteurs agissant par adsorption	20
➤ Les inhibiteurs agissant par passivation	20
➤ Les inhibiteurs agissant par précipitation.....	20
I.3.5.5-Inhibiteurs de décapage	21
I.4-Les inhibiteurs spécifiques à la corrosion du zinc	21

I.5-Inhibition de la corrosion par des substances naturelles.....	22
I.6- Méthode d'extraction.....	24
I.6.1-Extraction par entrainement à la vapeur d'eau	24
I.6.2-Infusion	25
I.6.3-Décoction	25
I.6.4-Macération	26
I.6.5-Extraction à reflux	26
I.6.6-Extraction au Soxhlet.....	26
I.7-Ortie	27
I.7.1-Introduction	27
I.7.2-Classification et caractéristiques	28
I.7.3-Propriétés	28
Références bibliographiques	29

CHAPITRE II

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1-Intoduction	35
II.2- Conditions expérimentales	35
II.2.1- Matériau	35
II.2.2- Cellule électrochimique.....	35
II.2.3-Electrodes	35
II.2.3.1-Electrode de référence (ER)	35
II.2.3.2- Contre électrode (CE).....	36
II.2.3.3- Electrode de travail	36
II.2.4- Milieux d'études.....	36
II.3- Méthodes expérimentales	38
II.3.1-La gravimétrie	38

II.3.2-Méthodes électrochimiques	38
a. Mesure de potentiel de corrosion au cours de temps (chronopotentiométrie).....	38
b. Tracé des courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)	39
c. Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	40
➤ Interprétation des diagrammes de Nyquist	42
• Transfert de charge et la diffusion	42
• Hétérogénéités de surface.....	45
• Electrode poreuse	45
• Etape d'adsorption	46
II.4. Dispositifs expérimentaux	47
Références bibliographiques	49

Chapitre III :

Résultats et discussion

III.1-Etude gravimétrique.....	51
III.2-Etude électrochimique.....	54
III.2.1-Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (chronopotentiométries).....	54
➤ Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,01M	54
➤ Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,025M	55
➤ Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,05M	56
III.2.2- Courbes de polarisation (voltampérométrie)	57
a) Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,01M	57
b) Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,025 M	60
c) Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,05M	62
III.2.3- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	63
III.3-Isotherme d'adsorption	70
III.4- Effet du temps d'immersion	74

Références bibliographiques	79
Conclusion générale	81

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [1].

Dans l'industrie, les solutions acides sont largement utilisées dans le décapage ou le nettoyage des métaux, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc....) [2]. La nature de l'acide utilisé dans cette opération est fonction du métal et du type de pollution. D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère. C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux, peu onéreux et faciles à retraiter.

Pour enlever les dépôts indésirables présents sur les surfaces des métaux, les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles [3].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [4]. Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu

corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatible et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxique comme inhibiteurs de corrosion [5, 6].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

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

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc. Le métal zinc est particulièrement apprécié dans différents secteurs où ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications. Il bénéficie d'une réputation «métal écologique». La propriété de résistance à la corrosion du zinc est si importante que près de la moitié de la consommation annuelle du métal est utilisée comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers. En raison de diverses applications industrielles et de l'importance économique du zinc, sa protection contre la corrosion a attiré beaucoup d'attention. Le comportement de corrosion du zinc est affecté par les solutions à la fois alcalines et acides, la corrosion étant plus sévère aux valeurs de pH inférieures à 6 et supérieures à 12,5 [7].

L'additif testé dans notre étude est un extrait brut de la plante d'ortie, du nom scientifique "Urtica Dioica L." qui pousse abondamment dans la région de Bejaïa. Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales, vanté depuis l'antiquité [8]. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), l'extrait de la plante d'ortie est obtenu par la méthode à reflux en mettant la poudre sèche dans l'eau distillée et chauffée jusqu'à l'ébullition pendant une heure. Nous avons choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion et la lutte contre ce phénomène néfaste, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation d'inhibiteurs spécifiques au zinc et l'application des extraits naturels comme inhibiteurs verts.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales et les différentes méthodes électrochimiques mise en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition (gravimétrie, chronopotentiométrie, voltampérométrie et impédance électrochimique).

Le troisième chapitre englobe les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de zinc par l'extrait de la plante d'ortie comme inhibiteur vert dans le milieu agressif de HCl de concentrations : 0,01M ; 0,025M et 0,05M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion, ...).

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques

- [1] H.H. Ulich, R.W. Revie « Corrosion and Corrosion Control » 3th ed, New York: John Wiley& Sons Ltd. (1985)
- [2] M. Khenadeki Amine, «Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique », Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [3] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide» Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie (2014).
- [4] F. Khoukhi, « étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasique (eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université de Boumerdes, Algérie (2008).
- [5] M.Abdallah, Corros. Sci. 46 (2004) 1981.
- [6] O. Avwiri, F. O. Igho, Mat. Lett. 57 (2003) 3705.
- [7] L. L. Shreir, Corros. 1 (2000) 171
- [8] F. Draghi « L'ortie dioïque (Urtica dioica L.) ; Etude bibliographique », Thèse de doctorat, Université de Nancy I, France (2005).

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de présenter la problématique du sujet traité.

Dans un premier temps, une brève synthèse sur les généralités de la corrosion et son inhibition est abordée, suivie de la description des méthodes de protection usuelles. En fin une bibliographique est présentée sur l'application des inhibiteurs verts dans la lutte contre la corrosion.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1-Introduction

De nombreuses études ont été et continuent d'être menées dans différentes industries chimiques afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion pour mieux les protéger [1].

Parallèlement aux études de corrosion, plusieurs méthodes de protection sont applicables selon le milieu agressif qui ont tous l'objectif de ralentir la vitesse de corrosion. La diminution de l'agressivité du milieu par adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage [2].

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.2-Généralité sur la corrosion

I.2.1-Définition de la corrosion

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de système technique constitué par les deux facteurs [3].

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature [4].

Ceci provient de fait qu'à l'exception des métaux nobles (or, platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale des oxydes, sulfures, carbonates et silicates [5].

I.2.2-Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau .I.1. Les principaux facteurs de corrosion.

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

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [6,7].

➤ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau [8].

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [9].

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de

diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [10].

➤ **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité une influence sur la conductivité du milieu [8].

I.2.3-Les formes de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend quelques nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodé.

a)- Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [11].

Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

b)-Corrosion localisé

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [12].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau [13] :

➤ **Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)**

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 physicochimiques et thermodynamiques à l'interface [12-14].

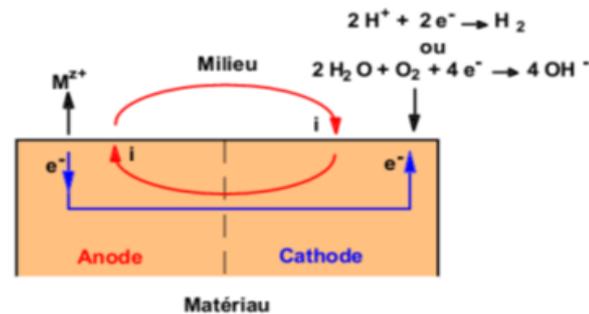


Figure I.1. Représentation schématique d'une pile de corrosion [12].

➤ Corrosion par piqûre

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. On distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [12, 13,15].

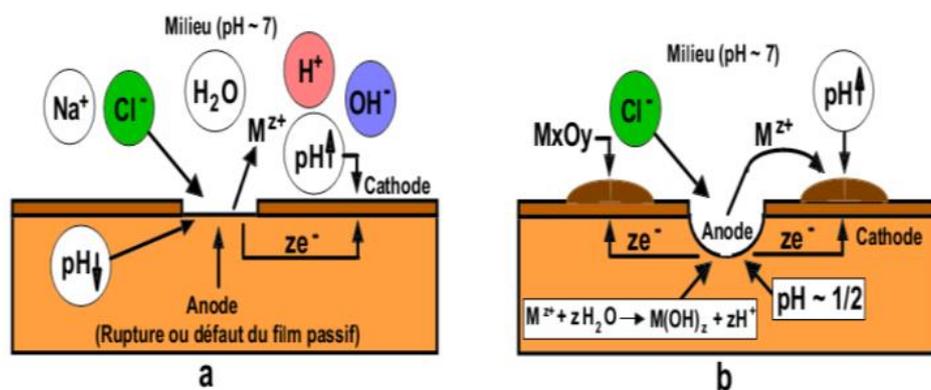


Figure I.2. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre [12].

➤ La corrosion sous contrainte

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

➤ La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

I.2.4- Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I.2.4.1- Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [16] ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, ...etc.

I.2.4.2- Corrosion électrochimique

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [17].

Mécanisme de la corrosion électrochimique :

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) :



où *Red* désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons H^{+} (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^{+}) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^{+}). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu [18] :

Réaction d'oxydation d'un métal *M* en ses ions M^{n+}



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

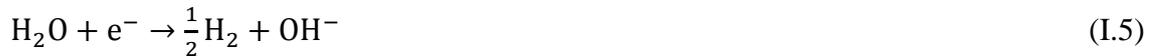
- En milieu acide et désaéré :



- En milieu acide et aéré :



- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I.2.4.3- Corrosion biologique

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_2 et SO_2 , sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [16].

I.2.5-Stabilité et corrosion de zinc

I.2.5.1-Zinc

Le zinc est employé depuis l'antiquité sous forme d'alliages avec le cuivre et l'étain. Son exploitation a commencé en Angleterre en 1740, mais il ne fut considéré comme un élément à part entière qu'en 1746. Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous deux formes principales : d'une part, les variétés sulfurées ; d'autres part, les variétés oxydées [19].

Le zinc est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie, son application s'étend de la construction à l'agriculture, en passant par l'électroménager, l'automobile, les équipements industriels, etc. Il est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux. On l'utilise principalement comme revêtement protecteur anticorrosion des aciers (galvanisation). Il est également employé dans la construction sous forme de tôles laminées qui sert surtout à la réalisation des toitures [20].

Des anodes sacrificielles de zinc sont utilisées dans les systèmes de protection cathodiques pour protéger les coques de navire ou les conduites enterrées contre la corrosion [21]. On le trouve également dans les plaques des piles électriques sèches.

I.2.5.2- Mécanisme d'oxydation du zinc en milieu acide

L'oxydation du zinc en milieu acide non complexant met en jeu deux électrons et conduit à la formation d'ions Zn^{2+} en solution. Le mécanisme proposé pour cette oxydation comprend deux étapes de transfert de charge consécutives :



L'étape 2 est l'étape cinétiquement déterminante et Zn^+ est un intermédiaire adsorbé et/ou soluble en solution.

Aux faibles surtensions, la concentration en espèces adsorbées étant faible, la réaction de dissolution peut être considérée comme une réaction en une seule étape mettant en jeu deux électrons :



C'est ainsi qu'elle est très souvent décrite dans la littérature ; toutefois pour des surtensions élevées, l'espèce Zn^+ peut devenir non négligeable.

La réaction cathodique principale en milieu acide est la réduction du proton [22] :



I.2.5.3-Stabilité du Zinc en milieu aqueux

Thermodynamiquement instable en présence d'eau et de solutions aqueuses, le zinc tend à se dissoudre dans les solutions acides, neutres, ou fortement alcalines [23]. Le facteur essentiel agissant sur le comportement de corrosion du zinc dans des environnements aqueux, est le pH de la solution. D'autres facteurs tels que l'agitation, l'aération, la température, la polarisation, et la présence des inhibiteurs peuvent également avoir un effet sur le taux de corrosion. Dans la gamme de pH de passivation pour le zinc, un film protecteur se forme sur la surface du zinc et le protège en ralentissant la corrosion [24]. La nature du film protecteur dépend de la composition chimique de l'environnement. En effet, différentes variétés d'hydroxydes peuvent se former lors de la corrosion du zinc par des solutions aqueuses [23]. En présence de solutions modérément alcalines, de pH compris entre environ 8,5 et 10,5 le zinc peut, conformément à la (fig.I.3), se recouvrir d'un film d'hydroxyde.

I.2.5.4-Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le zinc

Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du zinc, les diagrammes potentiel-pH des systèmes zinc-H₂O à 25°C font apparaître trois domaines :

- un domaine de corrosion : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn^{2+} , tandis qu'en solution alcalines, le zinc est sous forme d'ions zincates HZnO_2^- , ou bizincates $\text{Zn}_2\text{O}_4^{2-}$.

- un domaine de passivité : la corrosion du zinc permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ces matériaux en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal [23].

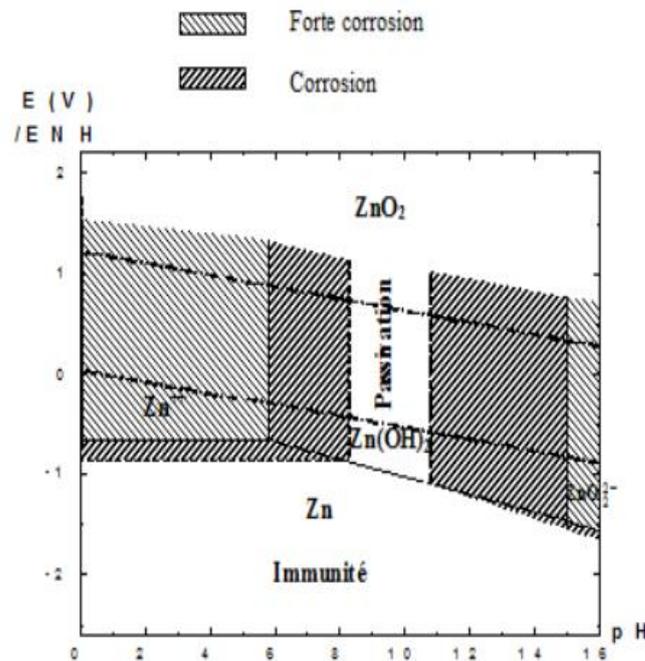


Figure .I.3. Diagramme d'équilibre tension- pH du système zinc-eau, à 25 °C [23].

I.2.6-Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) est les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques [25].

I.2.6.1-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 :

• Mesures de perte de masse

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

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{(\rho \cdot S \cdot \Delta t)} \quad (I-12)$$

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

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

ρ : masse volumique du métal (g/cm^3)

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

• Dosages de la concentration de cations M^{n+} en solution :

$$v_{corr} = \frac{\Delta C \cdot V}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (I-13)$$

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)

• **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

$$v_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{pour un cation divalent}) \quad (I-14)$$

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 du zinc (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.

• 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 [26].

I.2.6.2-Méthodes électrochimiques

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

- Méthode stationnaire

➤ Méthode transitoire

• **Méthode stationnaire : courbes de polarisation**

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de polarisations (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques ($I_{\text{corr}}, E_{\text{corr}}$) 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 (fig.I.4).

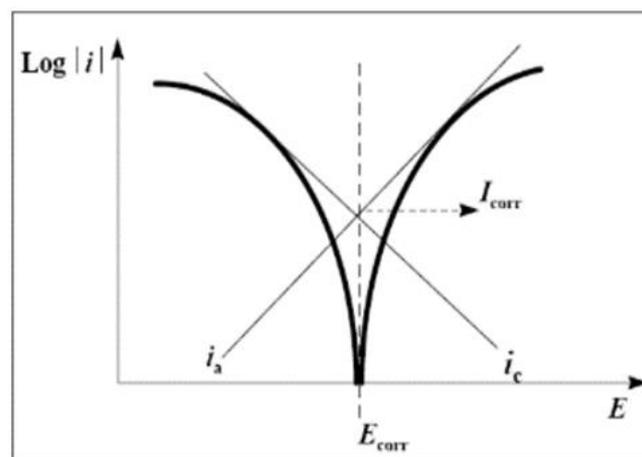


Figure I.4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

- **Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)**

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir : la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [27] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal-solution, sous formes de diverses constantes de temps.

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet l'évaluation de taux de d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [26].

Toutefois, la S.I.E nécessite un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que les autres méthodes.

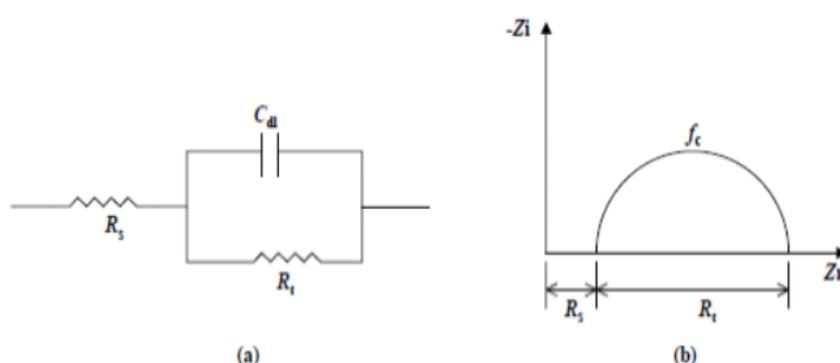


Figure I.5. a) circuit équivalent : représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion. b) diagramme d'impédance correspondant.

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 [28].

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,...), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [2].

I.3.1-Prévention par un choix judicieux des matériaux

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

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants [29] :

- Domaine d'utilisation,
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- Traitements sélectionnés,
- Prix et disponibilité des matériaux.

a. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter [30].

b. Elimination des zones humides

De façon générale, la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion [29].

I.3.2- Protection cathodique

Elle 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. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux...). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction anodique ne peut pas avoir lieu.

I.3.3- Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_p$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à I_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu 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 [1].

I.3.4- 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, ces derniers forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganiques qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [31,32].

I.3.5-Inhibition de la corrosion

Les métaux peuvent se corroder rapidement dans certains milieux et une solution pour pallier cet inconvénient consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion [33].

I.3.5.1- Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [34], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers ... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages

évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [35].

I.3.5.2-Définition

La définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [36].

I.3.5.3- Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, il doit être stable en présence des autres constituants du milieu. Un inhibiteur est reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration, être compatible avec les normes de non toxicité et être peu onéreux [37]. Il peut être utilisé pour une protection permanente (surveillance d'un système ...), ou plus couramment en vue d'une protection temporaire (stockage, décapage...) [38].

I.3.5.4-Classement des inhibiteurs

a)- Par nature

➤ Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, car le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus

importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [39].

b)- Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieu aqueux sont choisis en fonction de pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique du zinc lors d'un décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [40].

c)-Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [41].

➤ **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

➤ **Les inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. 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.

➤ **Les inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [40].

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

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives [42].

d)-Par mécanismes 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.

➤ 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'oxydes/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.

➤ Les inhibiteurs agissant par précipitation

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé 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 [10].

I.3.5.5-Inhibiteurs de décapage

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [43].

I.4-Les inhibiteurs spécifiques à la corrosion du zinc

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion [44].

L'étude de l'inhibition de la corrosion du zinc dans différentes concentrations (0,01 à 0,05 M) de H_2SO_4 par l'azithromycine a été réalisée par S.A.Odoemelam et coll. [45] en utilisant des méthodes de pertes de poids et l'évolution de l'hydrogène. Les auteurs ont trouvé que l'adsorption de l'azithromycine sur la surface du zinc était conforme au modèle d'adsorption de Langmuir.

L'effet inhibiteur de la base de Schiff, carbothioamide de 4-hydroxyphénylméthylidène-2- (1-phényléthylidène) hydrazine, Carbothioamide (4-HPMHC) sur la corrosion du zinc dans H_2SO_4 à des températures de 303 K 313 K et 323 K ont été étudiés en utilisant la méthode de perte de poids par Onwu FK et coll. [46]. L'étude a révélé que le 4-HPMHC inhibe la corrosion du zinc avec un maximum d'efficacité d'inhibition de 86,87% à 5.10^{-4} M de l'inhibiteur.

N.O. Eddy et coll. [47], ont étudiés le pouvoir inhibiteur d'érythromycine sur la corrosion du zinc en milieu 0,01 à 0,04M de H_2SO_4 , par la méthode de perte de poids et d'évolution de l'hydrogène. Les résultats obtenus indiquent que l'érythromycine est un bon inhibiteur d'adsorption pour la corrosion du zinc dans la solution H_2SO_4 . L'efficacité d'inhibition de l'érythromycine augmente avec l'augmentation de la concentration mais diminue avec l'augmentation de la température.

Dans une autre étude Kunitsugu Aramaki [48] a étudié l'effet des inhibiteurs anioniques exempts de chromate et respectueux de l'environnement sur la corrosion du zinc dans une solution gazeuse de NaCl 0,5 M par des mesures de polarisation. Le silicate de sodium $Na_2Si_2O_5$ et le phosphate Na_3PO_4 ont été remarquablement efficaces sur la corrosion du zinc, (une efficacité d'environ 90%).

L'effet de l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu 1M de HCl par certains médicaments antibiotiques, a été étudié par Abdallah et coll. [49], en utilisant la polarisation

et la spectroscopie d'impédance électrochimique et les techniques de perte de poids. Le pourcentage d'efficacité d'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration de médicament et la diminution de la température. Les courbes de polarisation ont prouvé que les composés antibiotiques étudiés agissaient comme des inhibiteurs de type mixte. Le processus d'adsorption obéit à l'isotherme Temkin.

I.5- 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, 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.

En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélidoine (*chelidoniummajus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . En 1964, les tanins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [50]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [51] rapportent sur l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les bains acides. Aussi, les extraits de lawsonia, de miel, d'opuntia, de ficus et d'huiles de jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [52-54].

Saleh et coll. ont étudié les extraits issus des écorces de grenade et les racines de la betterave [55] comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu acide. Cabrera et coll. ont constaté que la mélasse traitée dans une solution alcaline inhibe la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) utilisé dans les nettoyants acides [56]. Srivatsava et Sanyal ont étudié l'efficacité de la caféine [57] et de la nicotine [58] dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre.

L'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique par six différentes herbes (coriandre, le thym, d'hibiscus, l'anis, le cumin noir et le cresson de fontaine) a été étudiée par Khamis et coll. [59] en utilisant des techniques électrochimiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée avec succès pour évaluer la performance de ces composés. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixtes. Le thym, qui contient le thymol antiseptique, offre une excellente protection pour la surface d'acier.

L'effet du miel naturel sur la corrosion du cuivre en milieu aqueux a été étudié par El-Etre et coll. [60], en utilisant des mesures de perte de poids et la polarisation cathodique. Il a été constaté que le miel naturel a une très bonne performance vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion du cuivre. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Des études similaires ont été aussi menées sur l'acier au carbone [61].

Les extraits éthanoliques des feuilles de ricin (*ricinus communis*) ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu neutre par Sathiyathan et coll. [62]. En utilisant plusieurs techniques telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques. Il a été constaté à partir de mesures de perte de poids que l'efficacité inhibitrice a été d'environ 84% à une concentration de 300 ppm. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme un inhibiteur de type anodique.

Kliskic et coll. ont étudié l'inhibition des extraits aqueux des feuilles de romarin sur la corrosion d'un alliage aluminium-magnésium en milieu NaCl 3% à 25 °C [63]. Des expériences ont été menées sur une large gamme de concentrations. Les résultats obtenus montrent qu'il s'adsorbe selon l'isotherme de Freundlich. Les courbes de Tafel montrent qu'il agit comme un inhibiteur de type cathodique.

L'effet de l'extrait de feuilles d'Aloevera sur la corrosion du zinc dans la solution de HCl 2M a été étudié par Olusegun K. et coll. [64], en utilisant la perte de poids. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait mais diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du zinc était conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'inhibition de la corrosion du zinc par l'extrait d'acétone de peau d'oignon rouge dans l'acide chlorhydrique, a été étudiée par A. O. James et O. Akaranta [65] en utilisant une méthode de perte de poids. Les résultats de l'étude révèlent que les différentes concentrations de l'extrait inhibent la corrosion du zinc. L'extrait d'acétone de peau d'oignon rouge pourrait

servir d'inhibiteur efficace et non toxique de la corrosion du zinc dans la solution d'acide chlorhydrique.

Odiongenyi et coll [66] ont étudiés l'effet de l'extrait d'éthanol au miel sur l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu HCl, par la méthode de gravimétrie. Les résultats obtenus indiquent que l'attelage de miel montre une efficacité d'inhibition minimale et maximale de 30,57 et 72,01% à 333 et 303 K, respectivement. Généralement, l'efficacité d'inhibition de l'extrait augmente avec l'augmentation de la concentration, mais diminue avec l'augmentation de la température.

Une étude de l'efficacité inhibitrice obtenue par l'extrait du *Nypa Fruticans* Wurmb, et celle obtenu par le 1,5 Diphenylcarbazon (DPC), sur la corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique, a été réalisée par Orubite-Okorosaye et coll., en utilisant la méthode gravimétrique [67]. Les auteurs ont trouvé que les produits testés agissent par physisorption, et obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et que l'efficacité d'inhibition optimale pour le zinc en présence de l'extrait de *Nypa Fruticans* Wurmb était de 36,43% et 40,70% avec DPC.

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

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'extraction, notamment, des huiles essentielles qui sont obtenues à partir d'une matière première végétale. Ces huiles sont constituées exclusivement des molécules terpéniques odorantes volatiles contenues dans les organes producteurs des plantes et arbres aromatiques.

C'est dans ce contexte que nous nous intéressons à l'extrait brut de la plante d'ortie qui est testé en tant qu'inhibiteur de corrosion de zinc dans le milieu d'acide chlorhydrique.

I.6- Méthode d'extraction

I.6.1-Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

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

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

entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts [68].

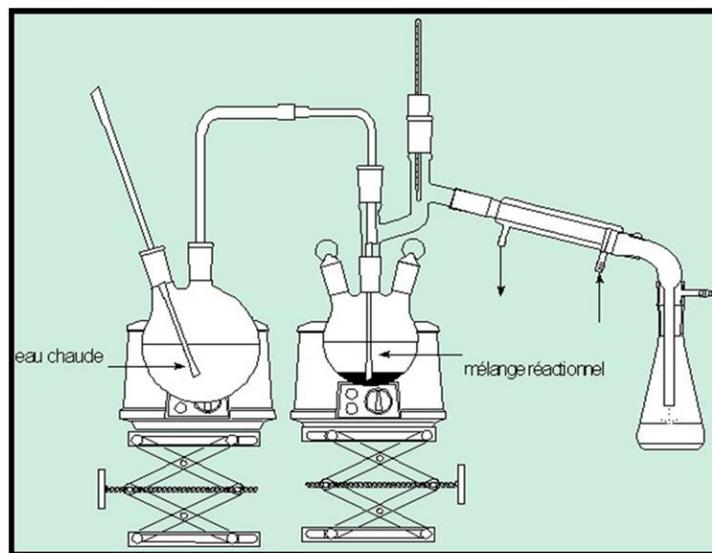


Figure I.6. Montage d'hydrodistillation (entraînement à la vapeur).

I.6.2-Infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur les plantes (ou encore à jeter les plantes dans le récipient contenant de l'eau bouillante) au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on le laisse infuser pendant le temps nécessaire. Le temps d'infusion est variable suivant la nature de la plante : de dix minutes à une heure ; il va de soi que celle des plantes à tissus plus épais (racines, tiges). C'est par l'infusion que sont traitées les plantes médicinales les plus couramment utilisées : Camomille, Menthe, Thé, Tilleul, verveine,...etc.

I.6.3-Décoction

Cette préparation s'opère en faisant bouillir les plantes, le plus souvent dans de l'eau, parfois dans l'alcool. Elle convient surtout aux écorces, aux racines, tiges et fruits.

On laisse bouillir pendant un temps plus ou moins long selon les espèces, en général de 10 à 30 minutes. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en menus morceaux, puis de passer la tisane en exprimant.

La différence entre décoction et infusion, c'est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce...). Pendant la décoction, l'ébullition est maintenue et la température est donc maximale alors que l'infusion est réalisée à partir d'une eau, éventuellement très chaude, dans laquelle on plonge la plante. On ne maintient pas le chauffage pendant l'infusion. On extrait moins de substances lors d'une

infusion, et on risque moins de décomposition les substances extraites si elles sont thermiquement peu stables, comme le sont de nombreux produits naturels [69].

I.6.4-Macération

Très simple, cette préparation s'obtient en mettant les plantes en contact, à froid avec un liquide quelconque. Ce liquide peut être du vin, de l'alcool ou de l'huile. Le temps de contact est parfois très long. Les macérations à l'eau, plus rarement employées, car elles ont l'inconvénient de fermenter facilement, ne doivent pas, de toute manière, excéder une dizaine d'heures.

I.6.5-Extraction à reflux

Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition.

Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimique s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans le réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et ce condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction.

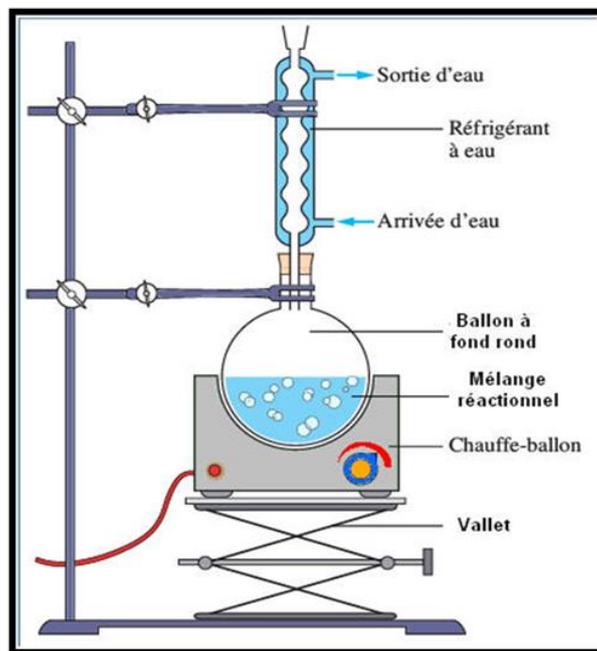


Figure .I.7. Schéma d'un montage d'extraction à reflux.

I.6.6-Extraction au Soxhlet

Une des méthodes d'extraction les plus utilisées est l'extraction au Soxhlet. Elle est particulièrement adaptée pour les échantillons qui présentent de faibles rendements

d'extraction car elle permet d'extraire de grandes quantités d'échantillon. L'échantillon est introduit dans un filtre et le tout est placé dans le réservoir du Soxhlet (fig. I.8). Le solvant est placé dans le ballon sous-jacent et chauffé jusqu'à sa température d'ébullition. Après évaporation, le solvant se condense sur le réfrigérant en verre et tombe dans le réservoir.

Lorsque ce dernier est plein, le solvant se déverse dans le ballon, et un nouveau cycle recommence. Les durées d'extraction varient de 1 à 24h, la quantité d'échantillon de 1g à 50g, le type et la quantité de solvant varient de 150 à 300 ml en fonction des auteurs. Les solvants les plus utilisés sont le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [70].

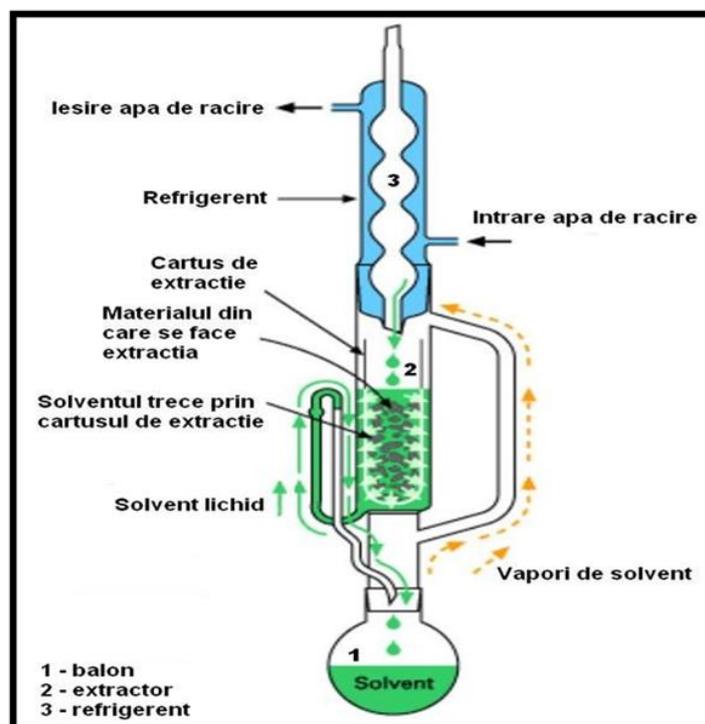


Figure I.8. Schéma de l'appareillage d'extraction au Soxhlet.

I.7-Ortie [71]

I.7.1-Introduction

L'ortie (*Urtica dioica* L.) est une plante vivace qui peut mesurer jusqu'à 1,50 m de haut. Les feuilles sont opposées, pointues avec des dentures triangulaires sur les bords. Les fleurs apparaissent dès le mois de juin jusqu'en octobre. Elles sont de couleur verte et très petite. L'ortie est constituée de flavonoïdes, d'histamine, de l'ignâme de vitamine A, C, E, B2, B5, D et k, de chlorophylles (10 à 60%), de tanin, de potassium, de calcium, de l'acide silicique, fer, soufre, manganèse, silice, phosphore et de carotène.

En effet, l'ortie présente de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'Antiquité. De nos jours, elle entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.



Figure.I.9. Plante d'Ortie.

I.7.2-Classification et caractéristiques

L'Ortie fait partie de la famille des Urticacées. Comptant près d'une cinquantaine de genres et 700 espèces, la famille des Urticacées est présente partout dans le monde, mais la grande Ortie ou Ortie dioïque (*Urtica dioica* L.) est plus commune de toutes. La petite Ortie ou Ortie brûlante (*Urtica urens* L.) se trouve également dans toute l'Europe bien qu'elle soit un peu plus localisée. Ces Orties sont toutes piquantes et sont dénommées les Orties vraies et il possède sept fois plus de vitamines C que l'orange. Ce sont des plantes herbacées à feuilles opposées de forme elliptiques, dentées, qui poussent sur les sols riches. Toute la plante est recouverte de poils urticants.

Les fleurs mâles et femelles sont séparées, soit sur le même pied (plantes monoïques) soit sur des pieds différents (plantes dioïques). Les fleurs femelles sont verdâtres et pendantes réunies en inflorescences plus ou moins serrées. Les fleurs mâles sont jaunâtres et ont un port plus horizontal étalé ou en épi.

I.7.3-Propriétés

Antianémique, antidiabétique, astringent, dépuratif, diurétique, galactagogue, hémostatique, révulsif, diététique, hépatoprotecteur, tonique, astringent, arrête les hémorragies, antiallergique, réduit l'hypertrophie et la prostate (racine), anti-inflammatoire et les feuilles servent à l'obtention industrielle de la chlorophylle.

Références bibliographiques

- [1] D. Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1993).
- [2] F. Bentiss, « hétérocycles pentaatomiques : synthèses organiques, études des propriétés inhibitrice de la corrosion et des propriétés complexantes », Habilitation à diriger des recherches (HDR), Université de Lille, France (2006).
- [3] AFNOR «Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition »NF EN ISO 8044, Paris, AFNOR(2000) 78.
- [4] C.VARGEL «le comportement de l'aluminium et de ses alliages» DUNOD Technique (1979) 25-105.
- [5] M. POURBAIX «Leçons de corrosion électrochimique» ed. Cebelcor (1976).
- [6] L. N. Putilova, S. A. Balezin, V. P. Barranki «Métallique corrosion inhibitors», Pergamon Press, New-York, USA (1960) 196.
- [7] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, Werkst., Corrosion, 24 (1973) 702.
- [8] S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [9] E. S. Ivanov, «Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy», Mscow, (Russia), (1986).
- [10] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, 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. 45(2003) 33.
- [11] S. Kherraf, « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister, Université de Skikda, Algérie, (2008).
- [12] A. Habchi, «Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20% », Mémoire Master,

Université de Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, (2013).

[13] H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Mémoire pour l'obtention du Diplôme d'étude supérieures en enseignement supérieur, Université Mohammed 1 – Oujda Maroc, (2000).

[14] C. Defontaine, « Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique du 24 mars 2011.

[15] S. Khireche, « Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl », Mémoire de magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2011).

[16] Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} édition, (1999) 240.

[17] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, (1998).

[18] B. Messaoudi « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de docteur d'état, Université de Sétif, Algérie (2003).

[19] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide », Thèse de doctorat, Université de Constantine 1, Algérie (2014).

[20] A. Cros et G. Arribet, « Initiation à la chimie moderne », Belin, Paris (1983) 59.

[21] G. Branger, J. Talbot, Corrosion, Encyclopedia Universalis, Paris, 4 (1965) 1048.

[22] H. J. Mendy, « Etude expérimentales et simulation des processus de corrosion aux interfaces matériaux métalliques-environnement » Thèse de doctorat, Université d'Evry val d'Essonne, France (2008).

[23] Marcel Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, (1963) 407.

[24] American Galvanizers Association, « Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of steel Products », Colorado, USA (2000).

- [25] M. A. Khenadeki, «Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique », Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [26] L. Jaubert «Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques» Thèse de doctorat, Lyon, France (2004).
- [27] C. Grabielli et M. Keddou, *Electrochim Acta*, 19, (1974) 335.
- [28] B. Houada, «Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression», Mémoire magister, Université Skikda, Algérie (2014).
- [29] M. Annou, «Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃) », Mémoire magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, (2013).
- [30] F. Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algérie (2008).
- [31] T. Nguyen Le Hien, « Elaboration de film de polypyrrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, (2002).
- [32] Mallazo « Electrochimie T2 » éd. DUNOD, Paris (1989).
- [33] Claude Clerc, Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazolx, Lausanne, (1983) 109.
- [34] H.E. Waldrip, *Corrosion* 4 (1948) 61.
- [35] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : Nations Association of Corrosion Engainer, (1973) 28.
- [36] NACE, « Glossary of corrosion Terms », *Materials Protection*, 4 (1965)79.
- [37] C. C. Nathan, « Corrosion Inhibitors », NACE, Houston, Texas, USA, 7 (1973)22.

- [38] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. 6(1975) 432.
- [39] I. Florina Constantin, « Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, Université de Pitești-Roumanie, Roumanie(2011).
- [40] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee. Corros. Sci. 47(2005)2915.
- [41] S. Bilgic, N. Cahskan, Appl. Surf Sci., 152(1999)107.
- [42] J. Flis, T. Zakroczymski. J. Electrochem. Soc. 143(1999)2458.
- [43] J. M. Kolotyrink, J. Electrochem. Soc. 108(1961)209.
- [44] N. Sassane, « Etude des inhibiteurs inorganiques sur le comportement des joints soudés d'un alliage d'aluminium dans une solution saline à 3.2% NaCl. », Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie(2011).
- [45] S.A. Odoemelam, E.C. Ogoko, B.I. Ita, N.O. Eddy, Portugaliae Electrochimical Acta, 27(1) (2009)57.
- [46] Onwu FK, Ogueji C and Mgbemena NM, Der Chemica Sinica, 7 (2016) 13.
- [47] N.O. Eddy, S.A. Odoemelam, E. C. Ogoko, B.I. Ita, Portugaliae Electrochimical Acta, 28 (2010) 15.
- [48] Kunitsugu. Aramaki, Corros. Sci, 43 (2001) 591.
- [49] M. Abdallaha, b, I. A. Zaafaranya, B.A. AL Jahdalya. J. Mater., Environ. Sci., 7 (2016) 1107.
- [50] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Mater. Lett., 62 (2008) 113.
- [51] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem. Soc. , 25 (1972) 116.
- [52] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Z. E. El-Tantawy, Corros. Sci. , 47 (2005) 385.
- [53] A.Y. El-Etre, Corros. Sci., 40 (1998) 1845.
- [54] A.Y. El-Etre, Corros. Sci., 45 (2003) 2485.

- [55] R. M. Saleh, A. A. El-Hosaray, citée dans « Proceedings of the 13th Seminar on Electrochem » CECRI, Karaikudi (1972).
- [56] G. Cabrera, E. Ramos, J. Perez, J. Santhomas, Cuba Azucar (Patent), Abstract (13-20), April-June (1977).
- [57] B. C. Srivatsava, B. Sanyal. , Defence Research Laboratory, Kanpur, India, 1(1973)2.
- [58] K. Srivatsava, B. Sanyal. , Defence Research Laboratory, Kanpur, India ,8 (1973)28.
- [59] E. Kamis, N. Al-Andis .Mat. Wiss. U. Werkstofftech, 33 (2002) 550.
- [60] A. Y. El-Etre .Corros. Sci. 42 (1998) 731.
- [61] A. Y. El-Etre, M. Abdllah. Corros. Sci. 42 (2000) 731.
- [62] R. Ananda Louise Sathiyathan, S.Maruthamuthu, M. Selvanayagam, S.Mohan, N. Palaniswamy, Ind. J. Chem. Tech. 12 (2005) 356.
- [63] M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudić, V. Katalinić., Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 823.
- [64] Olusegun K. Abiola. A.O.James, Corros.Sci, 52 (2010) 661.
- [65] James A. O., Akaranta O., Res.J.Chem. Sci, 1 (2011) 31.
- [66] A. O. Odiongenyi, I. S. Enengedi, Ito Ibok, E. J. Ukpong, Int. J. Chem. Mater. Environ. Re, 2 (2015)16.
- [67] K. Orubite- Okorosaye, N. C. Oforika., Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 8 (2004) 57.
- [68] Collin J. Guy, Jean France-Ida and Lord D., perfumer and Flavorist, 17 (1992) 34.
- [69] A.Zaabar, « Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) Comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0.5M et NaCl 3% », Mémoire de magister, Université de Bejaïa, Algérie (2010).
- [70] E. Jardé, « Composition organique boues résiduelles de stations d'évaporation lorraines : caractérisation moléculaire et effet de la biodégradation », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France(2002).

[71] J.E. Chrubasik, B. D.Roufogalis, H. Wagner, S. A. Chhrubasik, *Phytomédecine* ,14 (2007) 423.

CHAPITRE II

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre 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.

CHAPITRE II :

CONDITIONS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1-Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.

II.2- Conditions expérimentales

II.2.1- Matériau

Les échantillons utilisés dans cette étude sont découpés à partir de feuilles de zinc de pureté commerciale. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les échantillons subissent avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (grade 320-1000-1200) suivi d'un rinçage à l'eau distillée et enfin l'échantillon est séché.

II.2.2- Cellule électrochimique

Les tests de corrosion et d'inhibition ont été réalisés dans une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail est une électrode de zinc, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) et la contre électrode une grille de platine.

II.2.3-Electrodes

Les caractéristiques des trois électrodes utilisées sont les suivantes :

II.2.3.1-Electrode de référence (ER)

C'est une électrode dont le potentiel est stable et reproductible quelque soit le milieu dans lequel elle est plongée. L'électrode de référence utilisée est au calomel saturé (ECS) schématisée par la chaîne électrochimique : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturée. Elle est constituée par la mise en contact du mercure (Hg) avec le calomel (chlorure de mercure : Hg_2Cl_2 , solide très peu soluble dans l'eau) et une solution de KCl en saturation (fig.II.1). Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence), son potentiel est de 0,2445V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à 25°C.

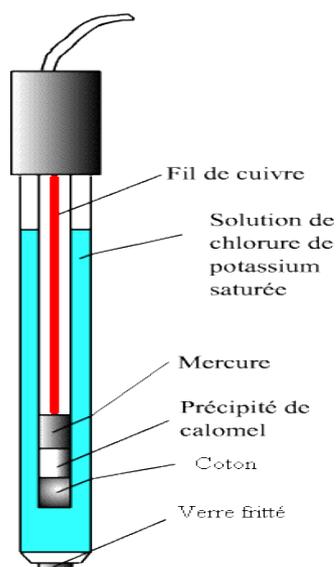


Figure .II.1.Schéma de principe d'une électrode au calomel.

II.2.3.2- Contre électrode (CE)

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une grille de platine, son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule d'électrolyte (montage électrochimique à trois électrodes). Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes de champ électrique très concentré au voisinage d'électrode de travail.

II.2.3.3- Electrode de travail

L'électrode utilisée dans la cellule électrochimique est une plaque rectangulaire de zinc. La surface d'étude est la surface exposée à la solution électrolytique.

II.2.4- Milieux d'études

Une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl à différentes concentrations 0,01M, 0,025M et 0,05 M de pH=2,1 ; 1,9 ; 1,5 respectivement préparées dans l'eau distillée a été utilisée comme milieu corrosif au cours de cette étude. Le chlorure d'hydrogène est une espèce agressive pour le zinc et permet donc d'évaluer sa tenue à la corrosion.

L'inhibiteur vert étudié est composé d'un extrait brut de la plante d'ortie dissous dans l'eau. Il est obtenu en mélangeant 10g de la poudre d'ortie avec 100 ml d'eau distillée puis chauffer à reflux pendant une heure (fig.II.2).



Figure .II.2. Montage de l'extraction à reflux dans l'eau.

Par la suite le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations (fig.II.3).



Figure .II.3. Montage de filtration sous vide.

La concentration de l'extrait est déterminée en portant 10 ml de filtrat à évaporation et le résidu obtenu est pesé. Avant chaque expérience un volume de la solution de HCl 2M est ajouté à un volume approprié de l'extrait et de l'eau distillé afin d'obtenir des solutions de HCl 0,01M ; 0,025M et 0,05M et des concentrations données de l'extrait.

II.3- Méthodes expérimentales

II.3.1-La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans la solution corrosive, en absence et en présence de l'inhibiteur, maintenue à température constante [1].

II.3.2-Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées, permettant l'étude du phénomène de corrosion, peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réactions et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité de film,...).

a. Mesure de potentiel de corrosion au cours de temps (chronopotentiométrie)

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel avec le temps à un courant nul. Le potentiel mesuré est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}) ou potentiel d'abandon dans le cas d'une électrode métallique oxydable. A l'aide des diagrammes de Pourbaix et du potentiel de l'électrode pour un pH donné, il est possible d'identifier le processus qui se déroule à la surface ; corrosion ; passivation ou immunité [2].

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. 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. Au contraire, si un composé ajouté à une faible quantité ralentit uniquement le processus anodique, c'est un inhibiteur anodique.

E_{corr} se déplace vers des valeurs plus positives. Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

b. Tracé des courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation)

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale (généralement $E_{i=0}$) et à enregistrer la réponse en courant. On obtient ainsi des courbes de polarisation $i=f(E)$ renseignant sur les processus électrochimiques mis en jeu.

La tension E mesurée contient, outre la tension V qui existe entre l'électrode de travail et la référence, un terme $R_e \cdot I$ dû à la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La tension E s'écrit comme suit [3] :

$$E = V + R_e I \quad (\text{II.1})$$

R_e : résistance de l'électrolyte (Ω)

I : intensité de courant (A)

V : tension de l'électrode de travail (V)

La chute ohmique est minimisée en plaçant dans la cellule d'électrolyse l'électrode de référence approximative proche ($\approx 2\text{mm}$) de l'électrode de travail.

La mesure de I est effectuée et donner en fonction de E par un balayage de E en fonction de temps, suivant la relation linéaire :

$$E = E_0 + V_b t \quad (\text{II.2})$$

E_0 : potentiel initial (V)

V_b : vitesse de balayage (V/s)

t : temps (s)

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_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel 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 (fig. II.4).

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

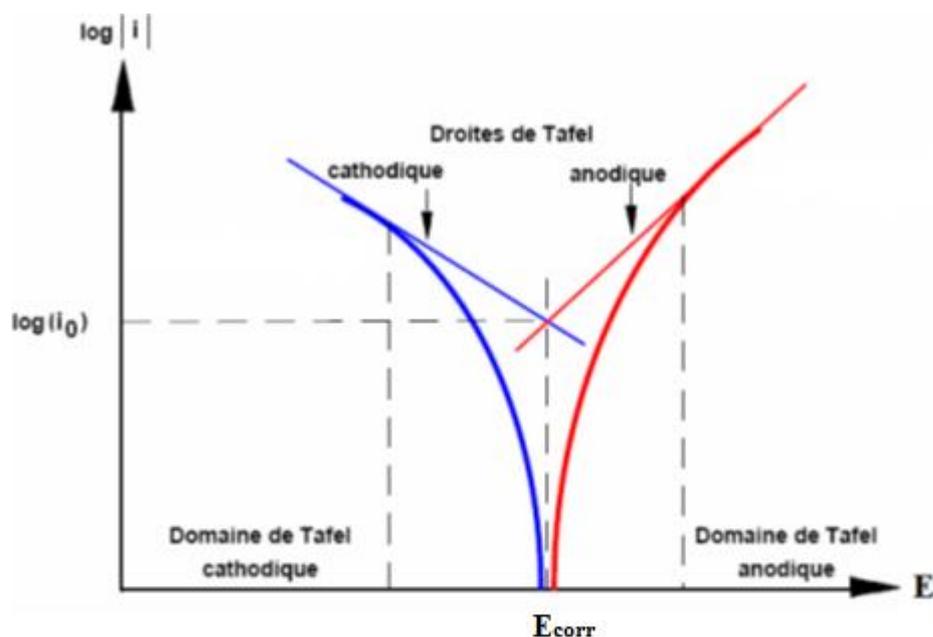


Figure .II.4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Il faut toutefois rappeler que [4] :

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe $I=f(E)$ doit être faite en tenant compte de ces possibilités.

- Le courant mesuré en présence d'inhibiteur dépend de la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour la caractérisation des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition).

L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

c. Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées, dans la recherche, pour une meilleure connaissance des processus de corrosion et 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 mesures dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale de processus ou de l'étape la plus lente qui limite celle-ci. Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique qui 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 [5] :

- Les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charge)
- Les phénomènes lents apparaissent dans le domaine de basses fréquences (transfert de masse, réaction de diffusion et d'adsorption)

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel.

Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel est enregistré (fig. II.5). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique de l'allure de la courbe courant-tension [6]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.3), avec ω la pulsation liée à la fréquence de modulation f par $\omega = 2\pi f$.

$$E(t) = \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.3})$$

$|\Delta E|$ désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad \phi : \text{phase de la fonction de transfert} \quad (\text{II.4})$$

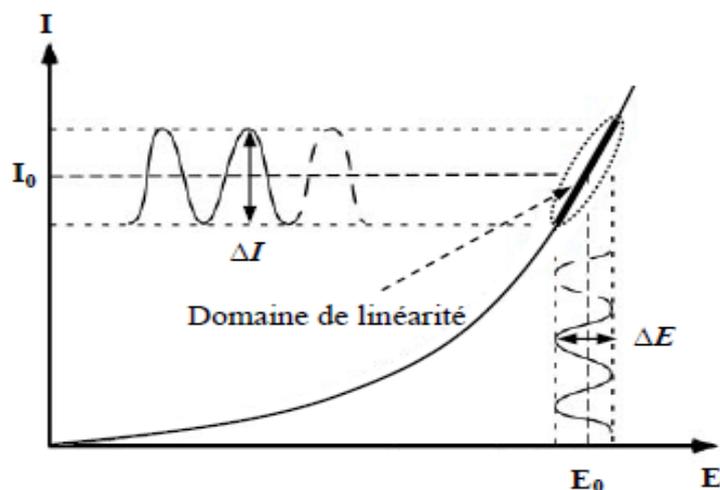


Figure II.5. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire $M(E_s ; I_s)$.

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \phi))} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.5})$$

L'impédance $Z(\omega)$ d'une interface électrochimique est un nombre complexe qui peut être représenté en coordonnées cartésiennes ou polaires :

$$Z(\omega) = R_e(Z) + jI_m(Z) \quad (\text{II.6})$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{II.7})$$

Où $R_e(Z)$ et $I_m(Z)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de $Z(\omega)$, toutes les deux sont fonction de ω . L'impédance peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist ($I_m(Z)$ - $R_e(Z)$) ou dans le plan de Bode :

$$(\log|Z| - \log f \text{ et } \phi - \log f) (f = \omega/2\pi) \quad (\text{II.8})$$

L'impédance d'interface métal-électrolyte a pour expression générale :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_f(\omega)}{1 + j\omega C_{dc} Z_f(\omega)} \quad (\text{II.9})$$

R_e : Résistance de l'électrolyte.

Z_f : Impédance faradique provenant du processus électrochimique de transfert d'électrons à travers l'interface.

C_{dc} : Capacité de double couche

➤ Interprétation des diagrammes de Nyquist

• Transfert de charge et la diffusion

Aux très hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance interfaciale est confondue avec celle de résistance d'électrolyte ($Z(\omega) = R_e$). Dans ce domaine, seuls les processus les plus rapides sont prépondérants. La boucle capacitive qui en résulte, attribuable au processus de transfert de charge. Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle décalé de R_e par rapport à l'origine, de diamètre R_t qui alors égale à R_p et de pulsation au sommet $\frac{1}{R_t C_{dc}}$ (fig. II.6). Ce circuit est représentatif d'un cas simple mais d'autres phénomènes physiques tel que la diffusion ou la présence d'une couche d'oxyde pouvant compliquer le schéma électrique équivalent.

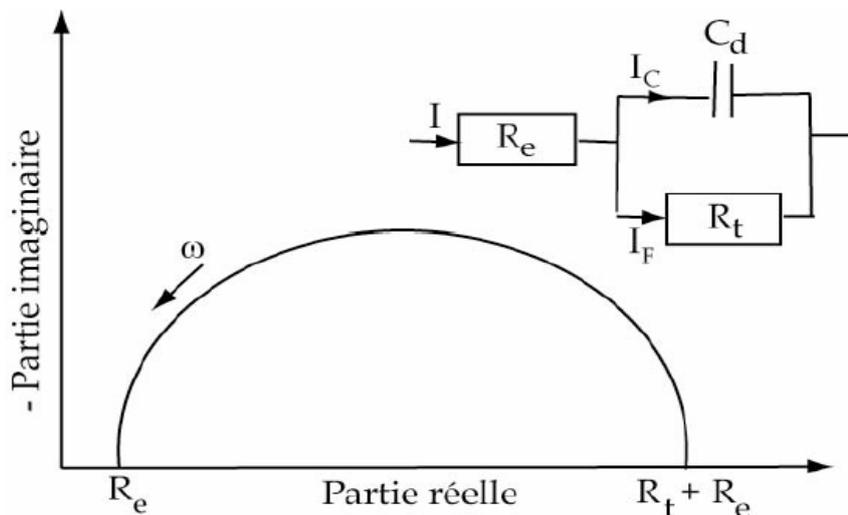


Figure II.6. Impédance de Z de transfert de charge et son schéma électrique équivalent.

La capacité de double couche (C_{dc}) est déterminée à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = 1/2\pi R_t f_m \quad (\text{II.10})$$

Aux fréquences inférieures, la contribution de Z_w appelée impédance de « Warburg » qui traduit la contribution du processus diffusionnel, devient non négligeable dans la relation exprimant l'impédance totale $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t + Z_w}{1 + j\omega C_{dc} R_t + j\omega C_{dc} Z_w} \quad (\text{II.11})$$

$$Z_w = R_t + \lambda / \sqrt{j\omega} \quad (\text{II.12})$$

Le circuit équivalent correspondant décrit une interface électrochimique simple : R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_t la résistance de transfert de charge en série avec l'impédance de Warburg Z_w , le tout en parallèle avec la capacité de double couche C_{dc} (fig. II.7). Le diagramme de ce système peut être représenté de deux manières différentes [7,8]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

Un autre phénomène est observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [9]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure

d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C_{dc} est donnée par l'équation :

$$Z_c(\omega) = -\frac{1}{j\omega C_{dc}} \text{ avec } C_{dc} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{II.13})$$

Où C_{dc} est la capacité, ε la constante diélectrique relative de film, ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$), A surface active et d l'épaisseur du film.

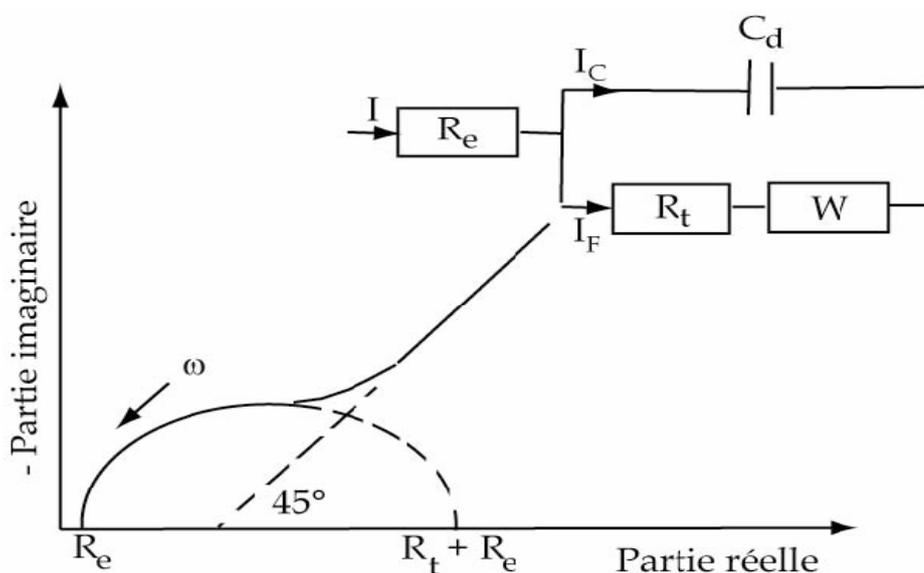


Figure II.7. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

- **Hétérogénéités de surface**

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [10]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (fig. II.8) [11]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une

constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur n [12]. Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [13,14].

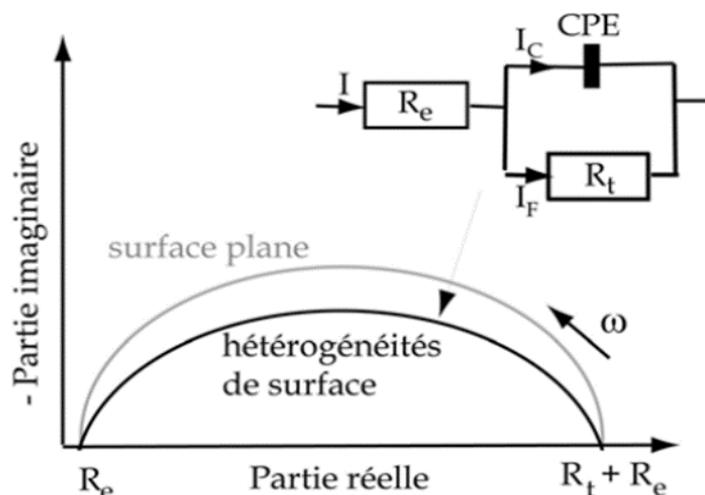


Figure II. 8. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [13].

- **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (fig. II.9) [15].

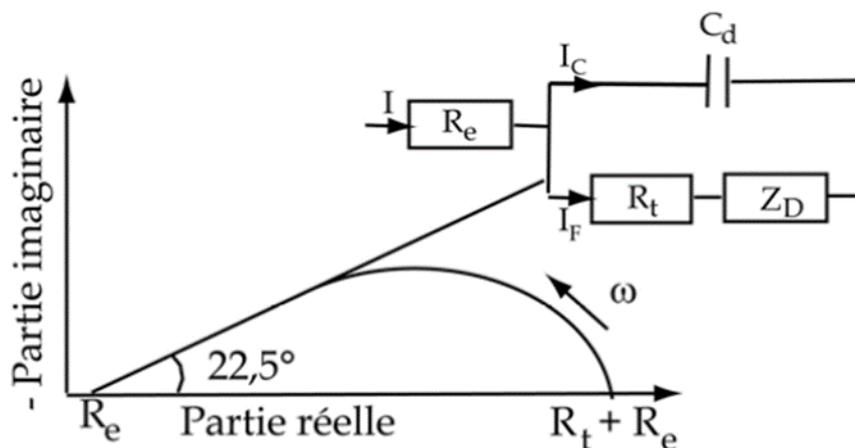


Figure II.9. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée ZD [16].

Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [17]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

- **Etape d'adsorption**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (fig. II.10). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

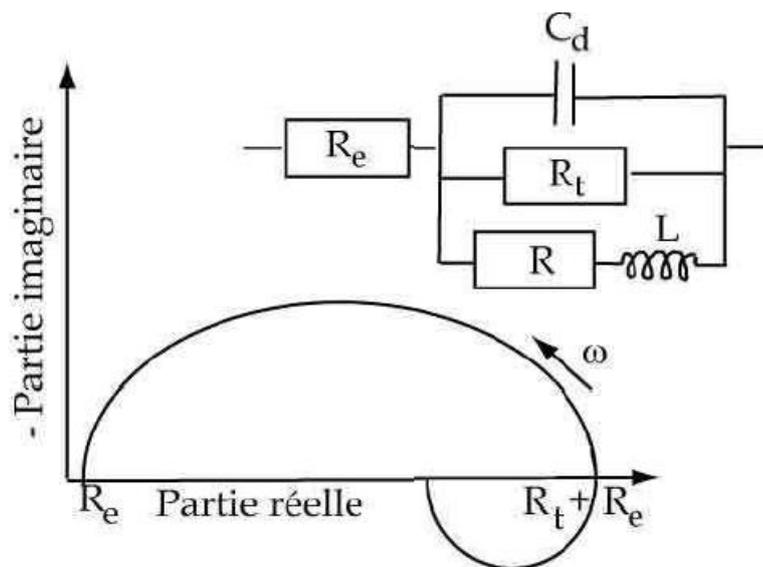


Figure. II.10. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion [18].

II.4. Dispositifs expérimentaux

Pour les mesures électrochimiques, deux montages ont été utilisés :

Le premier est constitué d'un système d'asservissement potentiostat/galvanostat de type TACUSSEL PGP 201 gouverné par un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster. Les mesures des tests de corrosion et d'inhibition, ont été réalisées sur ce système qui permet d'effectuer les différentes expériences en maintien galvanostatique, potentiostatique ou en cyclage de potentiel.

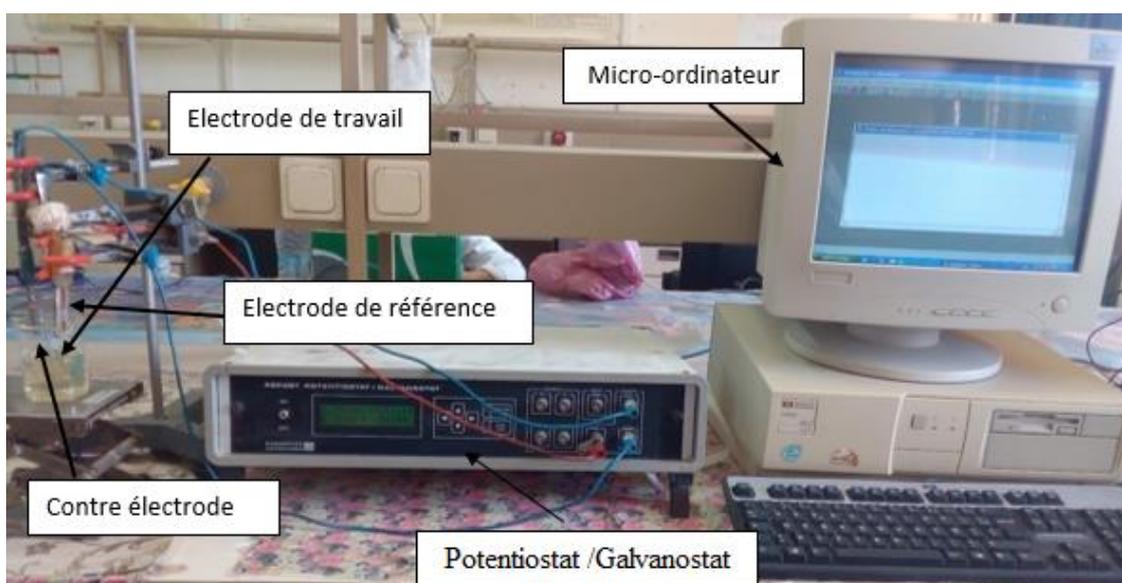


Figure .II.11. Dispositif expérimentales de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

Le seconde est constitué d'un seul appareil de mesure de marque AUTOLAB intégrant à la fois un potentiostat/galvanostat, commandé par le logiciel GPES et un analyseur de fonction de transfert commandé par le logiciel FRA pour les mesures d'impédance (fig. II.12).

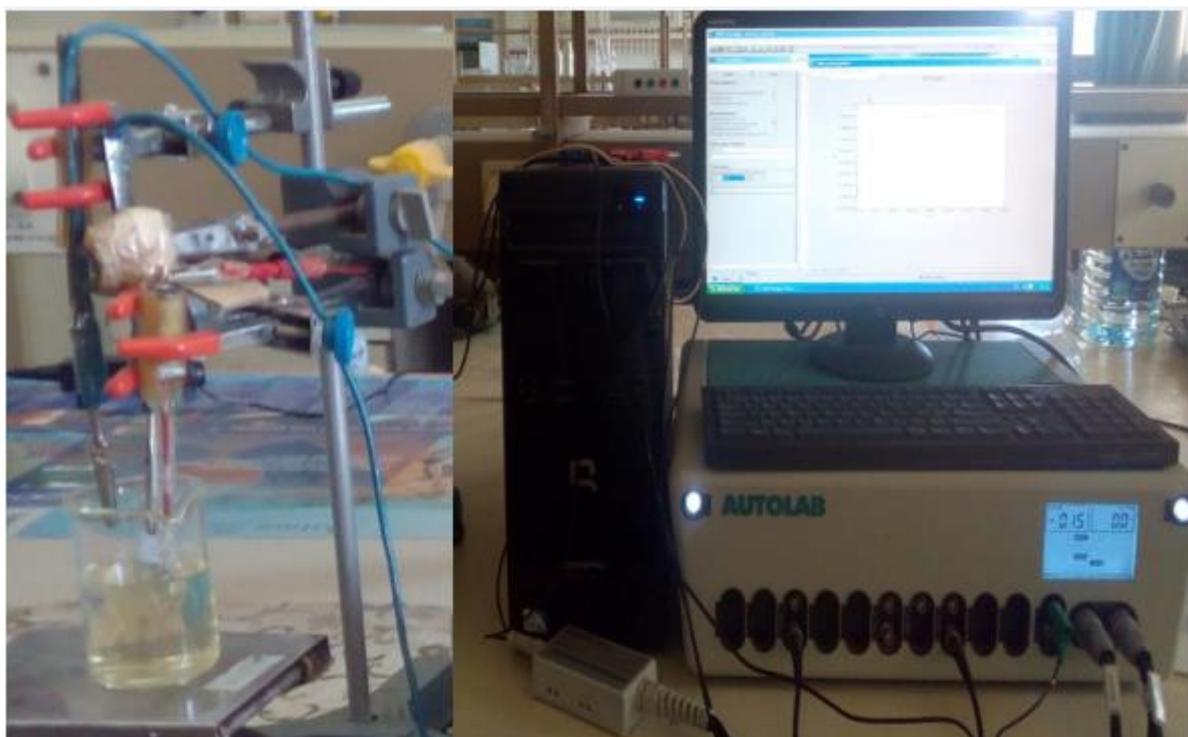


Figure II.12. Dispositif expérimental AUTOLAB de mesure de l'impédance électrochimique.

Références bibliographiques

- [1] M. Lebrini, «synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université de Lille, France (2005).
- [2] K. Rahmouni, «Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce», Thèse de doctorat, Université Paris VI, France (2005).
- [3] V. G. Levich, «Physicochemical hydrodynamics», prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA, (1962).
- [4] B. Mezhoud, «Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers», Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie (2011).
- [5] J. B. Jorcin « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages : Al-Cu », Thèse de doctorat, institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [6] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, « Electrochemical Corrosion Testing », ASTM STP 727, (1981).
- [7] D. Landolt « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [8] C. Gabrielli «Identification of electrochemical processes by frequency response analysis », Solarton Schulmberger Technical report 004/83 (1984).
- [9] S. Amokrane, J. P. Badiali, Modern aspect of electrochemistry, Chapitre « Analysis of the capacitance of the metal-solution interface » Numéro 22. Plenum press. New York (1992).
- [10] Brug G.J., Vandeneeden A.L.G., Sluytersrehabach M. et Sluyters J.H., Journal of Electroanalytical Chemistry, 176 (1984) 275.
- [11] Landolt D., « Traité des Matériaux », publié par Presses polytechniques et Universitaires romandes (1993b).
- [12] de Levie R, Journal of Electroanalytical Chemistry, 261 (1989)1.
- [13] Zoltowski P., Journal of Electroanalytical Chemistry, 443 (1998) 149

[14] B.A. Boukamp den Otter M.W. et Bouwmeester H.J.M., Journal of Solid State Electrochemistry, 8 (2004) 592.

[15] Gassa L.M., Vilche J.R., Ebert M., Juttner K. et Lorenz W.J., Journal of Applied Electrochemistry, 20 (1990) 677.

[16] Barcia O.E., D'Elia E., Frateur I., Mattos O.R., Pebere N. et Tribollet B., Electrochim. Acta, 47 (2002) 2109.

[17] de Levie R., Electrochim. Acta, 9 (1964) 1231.

[18] M. Bouaoud, « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable », Mémoire de magister, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, Algérie (2014).

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique de l'efficacité de l'extrait de la plante d'Ortie, du nom scientifique « *Urtica dioica. L.* », obtenu par la méthode à reflux dans l'eau, en vue de l'inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide chlorhydrique (HCl).

Nous avons choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1-Etude gravimétrique

Les mesures de la perte de poids sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrochimique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons de zinc utilisés sont : 2cm x1cm x0,1 cm. Les expériences sont conduites dans des solutions non désaérées de HCl 0,01M ; 0,025 M et 0,05 M, contenant différentes concentrations en inhibiteur, pour un temps d'exposition égale à 30 jours à la température ambiante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation (III.1) est la moyenne de trois essais effectués dans la même condition pour chaque concentration.

$$\eta(\%) = \left[\frac{w-w_i}{w} \right] \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où w et w_i sont les valeurs de la perte de poids de zinc après immersion sans et avec inhibiteur, respectivement.

Dans le but de vérifier les effets de la concentration de l'acide chlorhydrique et la durée d'immersion sur la corrosion de zinc, une série d'expériences a été menée en utilisant trois concentrations de HCl : 0,01M ; 0,025M et 0,05M. La figure III.1 représente la variation de la perte de poids du zinc dans ces milieux. Cette figure fait ressortir que la pente de la courbe de la variation de la perte de poids du zinc en fonction du temps d'immersion augmente avec la concentration de l'acide. Ceci signifie que la perte de poids du zinc est bien forte dans des milieux les plus acides, traduisant une augmentation de l'agressivité du milieu. Ces résultats donnent une indication importante sur le degré de corrosion de zinc dans ces milieux. Sur le plan pratique, c'est une estimation assez valable qui peut donner un aperçu sur la durée de vie du matériau.

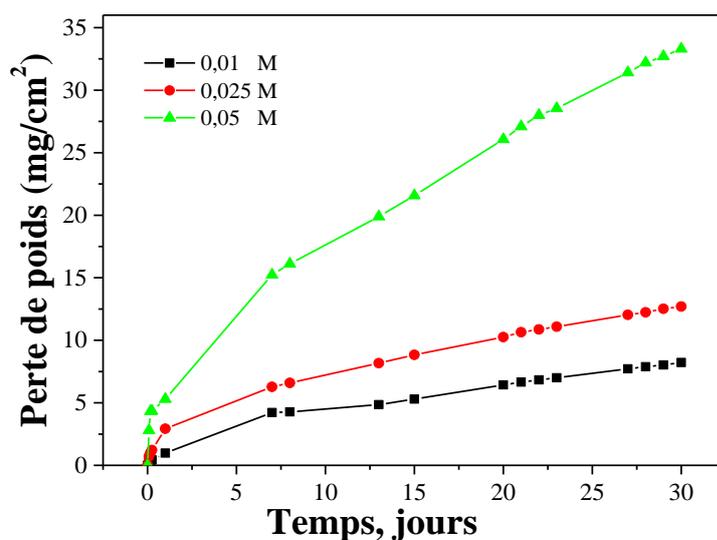


Figure .III.1. Variation de la perte de poids (W) pendant la corrosion de zinc dans HCl à différentes concentrations.

L'ensemble des résultats obtenus de la perte de poids et du rendement (pourcentage de l'efficacité inhibitrice) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait d'ortie dans les solutions de HCl 0,01M ; 0,025M et 0,05M, est présenté sur les figures III.2, III.3 et III.4, respectivement.

L'analyse des résultats enregistrés, pour les trois concentrations de HCl, montre clairement que l'extrait d'ortie possède des propriétés inhibitrices satisfaisantes de la corrosion de zinc dans les trois milieux. Deux concentrations en inhibiteur de 1,2 g/l et 1,8 g/l sont testées. Nous remarquons que la perte de poids du zinc diminue en présence de l'inhibiteur pour les différentes périodes d'immersion dans les trois milieux. Cependant, l'efficacité de la protection se voit diminuée pour des temps d'immersion très courts ($t < 1$ jours), puis s'accroît lorsque le temps d'immersion est prolongé. Cette évolution nous laisse penser que cet inhibiteur agit efficacement à des temps d'immersion élevés. Aussi, le taux d'inhibition ne semble pas être affecté par l'agressivité du milieu. En effet, l'efficacité inhibitrice enregistrée après 30 jours d'immersion en présence de 1,8 g/L de l'extrait d'ortie, est de l'ordre de 65,57 ; 46,77 et 63,36% dans les solutions de HCl 0,01M ; 0,025M et 0,05M, respectivement. Le comportement d'inhibition peut résulter du fait que le taux de recouvrement de la surface augmente avec la concentration en inhibiteur, ainsi la surface du métal est séparée du milieu corrosif.

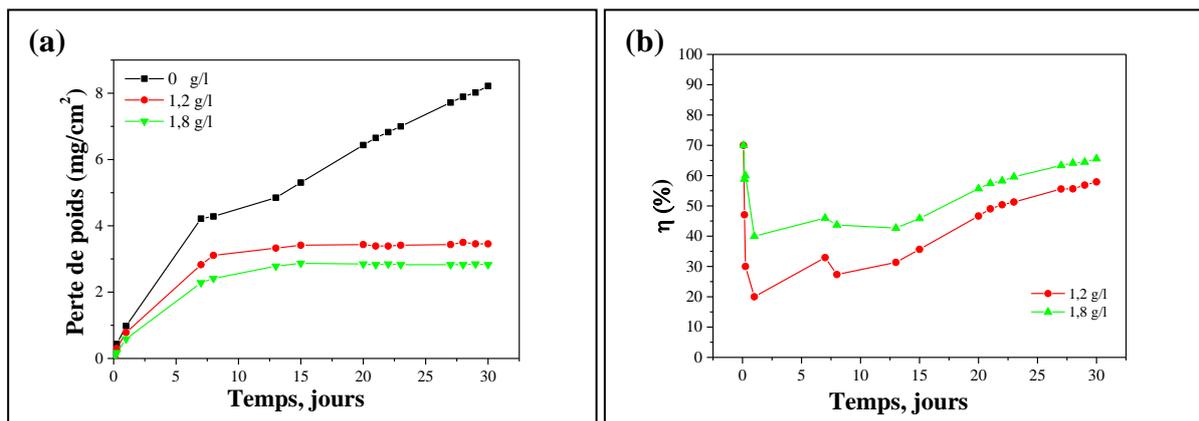


Figure III.2. Variations : (a) de la perte de poids (W) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de zinc dans HCl 0,01M en fonction de la concentration en inhibiteur.

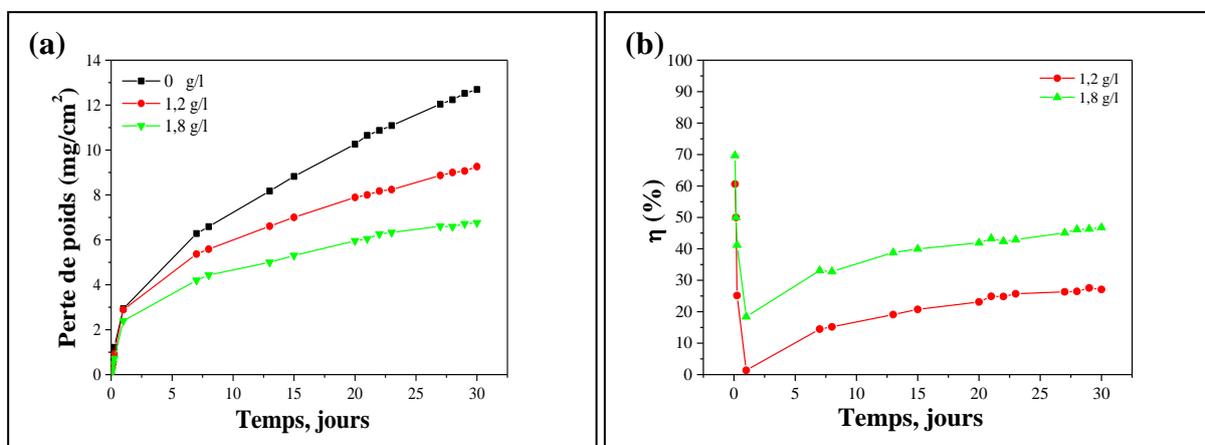


Figure III.3. Variations : (a) de la perte de poids (W) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de zinc dans HCl 0,025M en fonction de la concentration en inhibiteur.

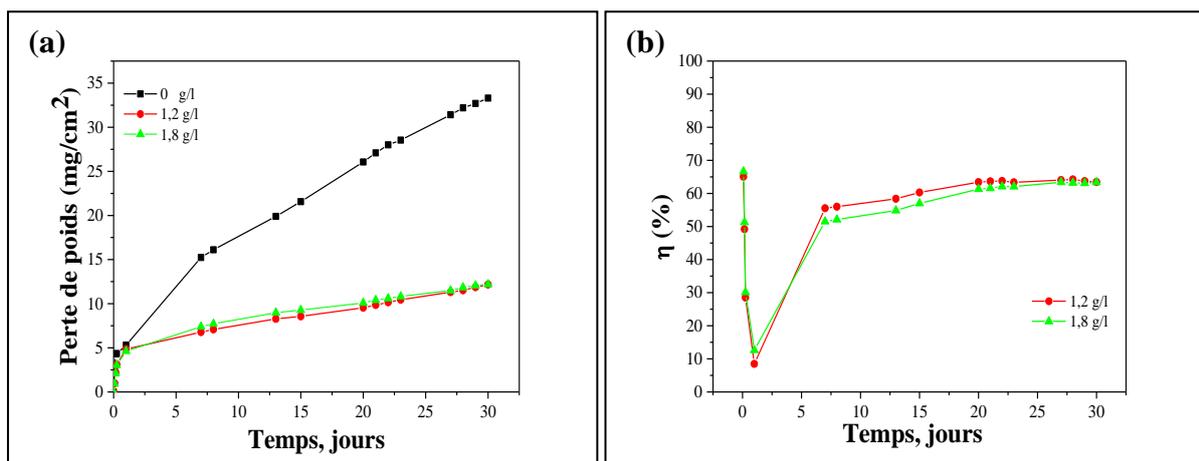


Figure III.4. Variations : (a) de la perte de poids (W) et (b) de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de zinc dans HCl 0,05M en fonction de la concentration en inhibiteur.

III.2-Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par la perte de poids, ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) 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 des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

III.2.1-Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps (chronopotentiométries)

Avant d'étudier de manière approfondie le comportement à la corrosion de zinc, il est intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps dans des solutions non désaérées de HCl de concentrations : 0,01 ; 0,025 et 0,05M contenant diverses quantités d'inhibiteur. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution. Les courbes obtenues pour une durée d'immersion de 3 heures et pour les différentes concentrations en inhibiteurs sont reportées sur les figures III.5, III.6 et III.7. A titre de comparaison, les courbes obtenues dans les milieux d'étude sans inhibiteur sont également présentées.

➤ **Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,01M :**

Les courbes chronopotentiométriques enregistrées évoluent vers des valeurs 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 -607 mV_{ECS} après un temps d'immersion de 3h.

La présence d'inhibiteur dans la solution agressive 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. Nous enregistrons des paliers de potentiels plus négatifs presque confondus quand les concentrations en inhibiteur sont de l'ordre de 1,2 ; 1,8 et 2,4 g/l, ce qui traduit dans ce cas la formation d'une couche protectrice en inhibiteurs. Quand la concentration en inhibiteur est d'ordre 3 g/l, la valeur en potentiel est plus négative.

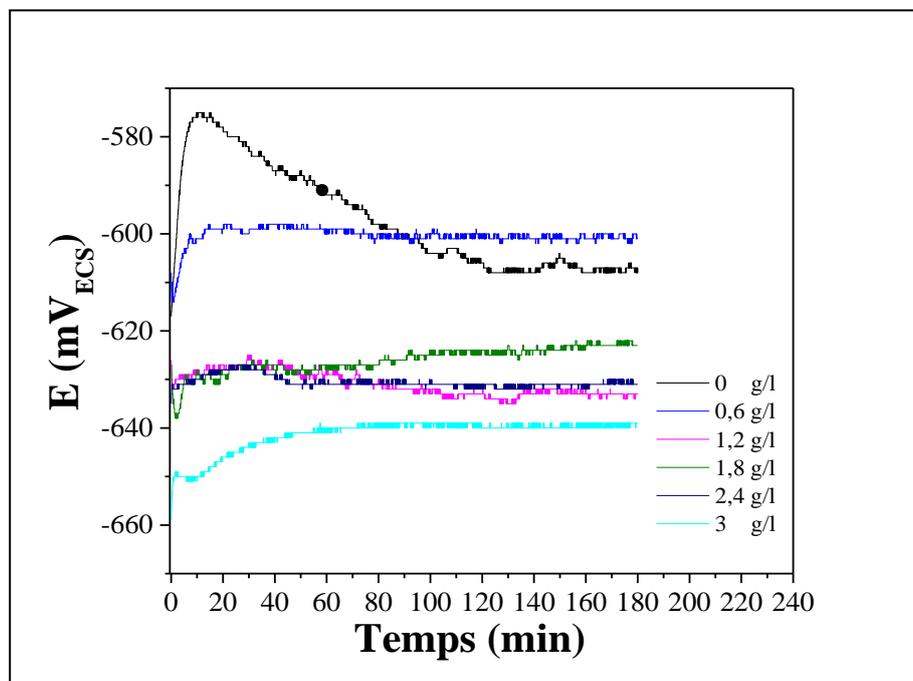


Figure III.5. Evolution du potentiel de corrosion de zinc en fonction de temps dans la solution non désaérée de HCl 0,01M à différentes concentration en inhibiteur.

➤ **Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,025M :**

L'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la formation de produits de corrosion sur la surface de l'électrode de travail, le potentiel se stabilise à la valeur proche de $-609 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ après 3h d'expérience.

Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur vert, on observe un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur est importante. Quand la concentration en inhibiteur est de l'ordre 1,2 g/l, le potentiel de corrosion atteint une valeur plus positive qui est de l'ordre de $-565 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ au bout de 3h d'immersion. L'évolution du potentiel libre, dans ce cas, traduit la formation d'une couche protectrice. Le film de l'inhibiteur formé à la surface dans ces conditions serait de nature à protéger efficacement le zinc. Les mesures des potentiels de corrosion semblent indiquer que l'effet inhibiteur s'accroît avec la concentration en inhibiteur. Nous notons néanmoins, que pour les concentrations supérieures à 1,2 g/l en inhibiteur, le potentiel du palier décroît de nouveau. Nous pensons que la concentration 1,2 g/l en inhibiteur est la concentration seuil de protection.

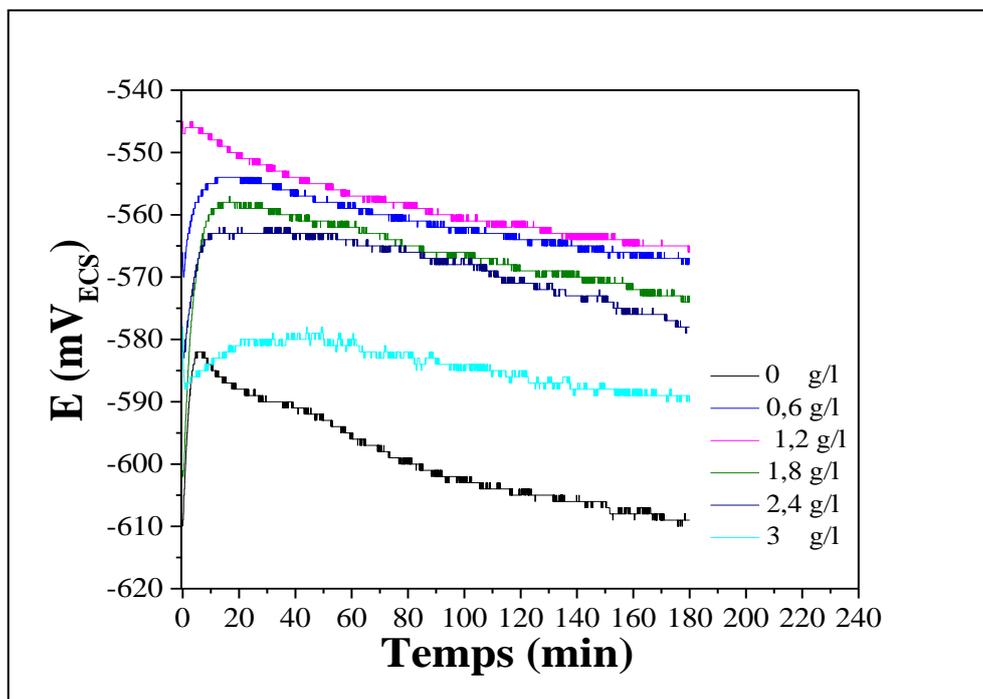


Figure .III.6. Evolution du potentiel de corrosion de zinc en fonction de temps dans HCl 0,025M à différentes concentration en inhibiteur.

➤ **Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,05M :**

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la formation de produit de corrosion sur la surface de l'électrode de travail. Le potentiel se stabilise à une valeur proche de $-604 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ après 3h d'immersion.

Lorsque les essais sont conduits en présence de différentes concentrations en inhibiteur, on observe un anoblissement du potentiel de corrosion avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, traduisant par une augmentation de la surtension anodique. D'après ce résultat, nous pouvons conclure que notre inhibiteur est plutôt d'une action de tendance anodique. Nous enregistrons des paliers de potentiels presque confondus quand les concentrations de l'inhibiteur sont de 0,6 et 1,2 g/l, ce qui traduit dans ce cas la formation d'une couche protectrice. Nous observons aussi, des paliers de potentiels plus positifs (presque confondue) quand les concentrations en inhibiteurs sont de l'ordre 1,8 ; 2,4 et 3 g/l à une valeur proche de $-552 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ après 3h d'immersion.

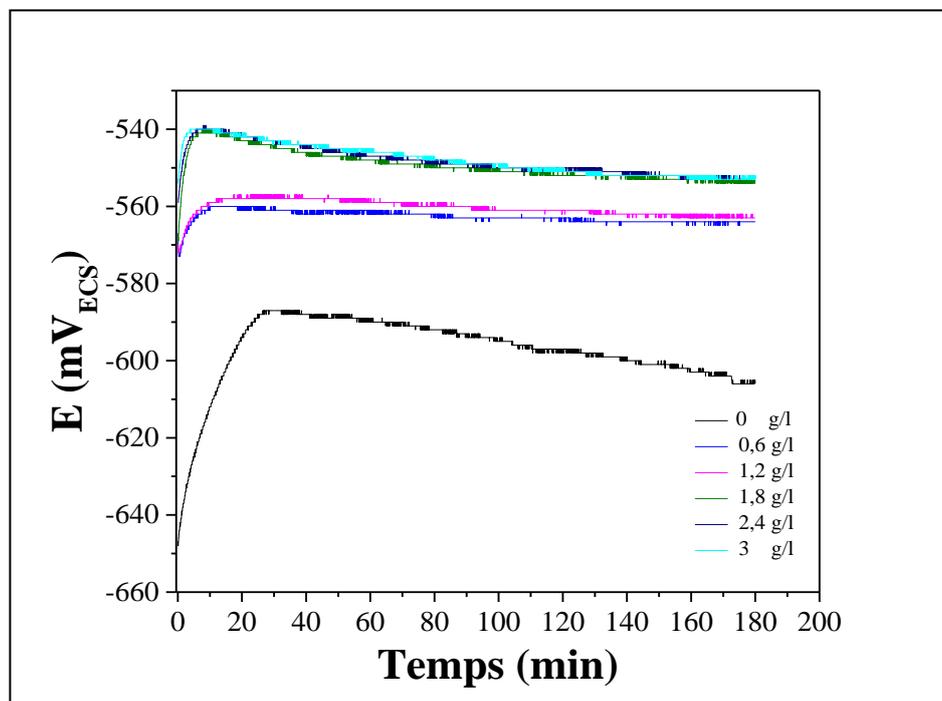


Figure .III.7. Evolution du potentiel de corrosion de zinc en fonction de temps dans la solution non désaérée de HCl 0,05M à différentes concentration en inhibiteur.

III.2.2- Courbes de polarisation (voltampérométrie)

Le comportement électrochimique de notre électrode dans ces milieux traduit par les courbes i - E , sont tracées avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les tracés cathodiques ou de plus en plus positifs concernant les tracés anodiques.

Ces tests ont été effectués sur une électrode de zinc dans le milieu corrosif aéré de HCl à différentes concentrations : 0,01 ; 0,025 et 0,05M, en absence et en présence de l'inhibiteur vert : l'extrait de la plante d'Ortie.

a) Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,01M :

Les courbes de polarisation cathodique et anodique, enregistrées après 20 min d'immersion dans le milieu d'étude en absence et en présence d'inhibiteur sont illustrées sur la figure III. 8 (a) et (b), respectivement.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur vert induit une diminution importante des densités de courant de réduction de proton par rapport à la solution sans inhibiteur. 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 cet inhibiteur sur les zones cathodiques.

On constate que l'ajout de l'inhibiteur, dans le milieu corrosif, fait déplacer le potentiel de corrosion de l'électrode de zinc vers des valeurs plus négatives, en polarisation cathodique et anodique. Ce phénomène est également vérifié par les mesures chronopotentiométriques (figure.III.2.1).

Dans le domaine anodique (figure III.8 (b)), contrairement aux faibles concentrations en inhibiteur et à des potentiels supérieurs à 200 mV_{ECS}, les concentrations élevées (2,4 et 3 g/l) donnent des densités de courants supérieures à celles obtenues sans inhibiteur. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption des molécules de l'inhibiteur vert adsorbé à la surface de l'électrode de zinc [1].

L'influence de l'inhibiteur sur la courbe courant-tension se traduit par la diminution importante de la densité de courant anodique avec l'augmentation de la concentration de cet inhibiteur. Cette diminution de courant atteint la valeur la plus faible quand la teneur en inhibiteur est de 1,2 g/l.

Ces résultats montrent clairement que les courants cathodiques et anodiques sont affectés par l'ajout de l'inhibiteur. Par conséquent, l'action de cet inhibiteur, dans le milieu corrosif de HCl 0,01M, est de type mixte avec une prédominance cathodique [2, 3].

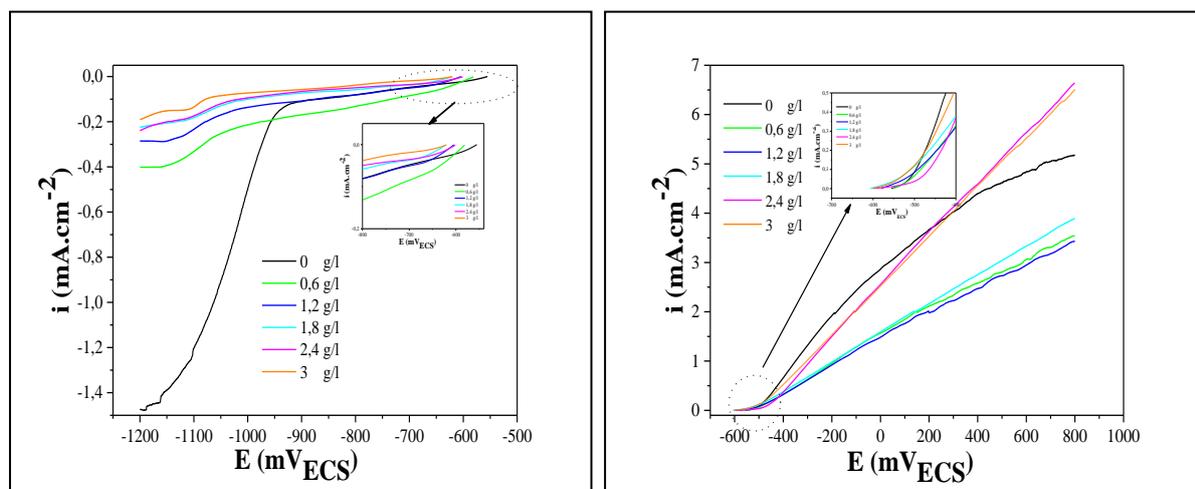


Figure .III.8. Courbe de polarisation cathodique (a) et anodique (b) de zinc dans HCl 0,01M à différentes concentrations en inhibiteur.

L'exploitation des courbes de Tafel (figure III.9) permet d'accéder aux différents paramètres électrochimiques de la corrosion de zinc dans le milieu de HCl 0.01M, 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 (η) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu HCl 0,01M sont reportées dans le tableau III.1.

L'efficacité inhibitrice η est déterminée par la relation suivante :

$$\eta (\%) = \left[1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (\text{III.1})$$

où i_{corr}^0 et i_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution corrosive de HCl en absence et en présence de l'inhibiteur. Ces courants ont été déterminés par l'intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par application de la relation de Stern-Geary [4] :

$$R_p = \frac{(b_a b_c)}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{III.2})$$

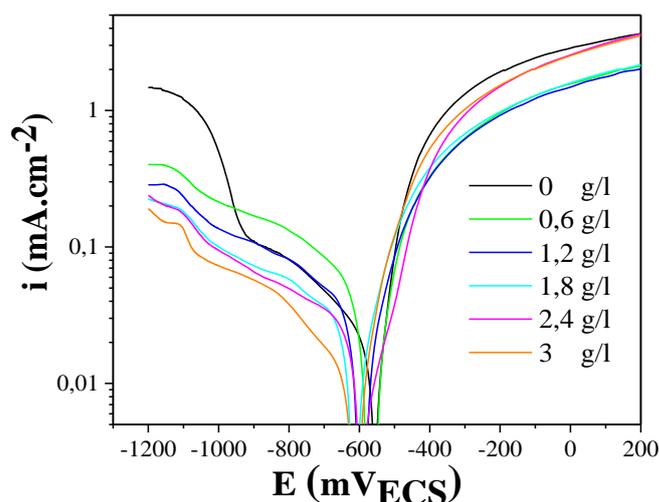


Figure III.9. Tracés de Tafel relative au zinc dans HCl 0,01M à différentes concentrations en inhibiteur.

Tableau III.1. Paramètres de la corrosion de zinc dans le milieu agressif HCl 0,01 M contenant les différentes concentrations en inhibiteur de l'extrait d'Ortie, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration d'Ortie (g/l)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (mV _{ECS})	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p (ohm.cm ²)	η (%)
0	0,0207	-553,08	81,4	386,79	1412,47	-
0,6	0,0196	-561,63	127,9	171,69	1625,94	5,31
1,2	0,0166	-590,7	113,2	195,28	1876,90	19,81
1,8	0,0152	-608,48	130,98	197,68	2253,46	26,57
2,4	0,0144	-593,77	136,79	209,65	2499,37	30,43
3	0,008	-611,22	101,92	206,56	3709,04	61,35

Les résultats obtenus révèlent 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 (η) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 61,35% pour 3 g/l en inhibiteur.

Les valeurs des pentes de Tafel cathodique (b_c) varient légèrement par rapport au témoin (HCl 0,01M). Ceci indique que ce composé agit seulement par simple blocage des sites actifs de la surface du zinc sans modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène.

Ces résultats de polarisation viennent confirmer le caractère inhibiteur de la corrosion de l'extrait de la plante d'ortie obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

b) Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,025M :

Les courbes représentées en figure III.10, enregistrées après 20 min d'immersion, dans le milieu corrosif de HCl 0,025M, donnent le comportement cathodique (a) et anodique (b) de zinc en absence et en présence de l'inhibiteur vert.

Dans le domaine cathodique et en présence de l'inhibiteur, on enregistre une importante diminution des densités de courant par rapport à la solution sans inhibiteur. Pour les différentes concentrations ajoutées, l'inhibiteur agit d'une manière efficace. Cette diminution est proportionnelle à la teneur en inhibiteur et traduit l'action cathodique de l'inhibiteur, qui peut être attribuée à l'adsorption des molécules de cet inhibiteur sur les zones cathodiques.

Aussi, dans le domaine anodique, les densités de courant diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. Il en est de même pour les vitesses de corrosion.

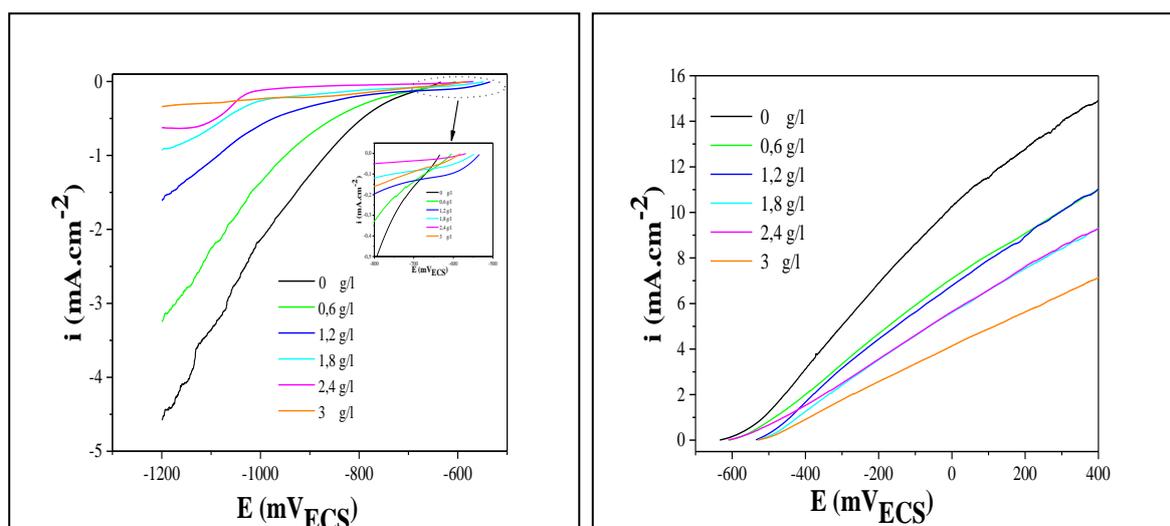


Figure .III.10. Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) du zinc dans HCl 0,025M à différentes concentrations en inhibiteur.

A partir du suivi des comportements voltampérométriques cathodique et anodique, (figure III.10 (a et b)) de zinc, on présente sur la (figure III.11) les variations semi-logarithmiques des valeurs de la densité de courant en fonction des tensions appliquées (représentation de Tafel). Dans le milieu de HCl 0,025M, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de zinc se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout de l'inhibiteur vert au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pentes des droites de tafel (b_c) (tableau III.2). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition de l'inhibiteur vert [1].

Les différents paramètres électrochimiques déduits des tracés de Tafel sont reportés dans le tableau III.2.

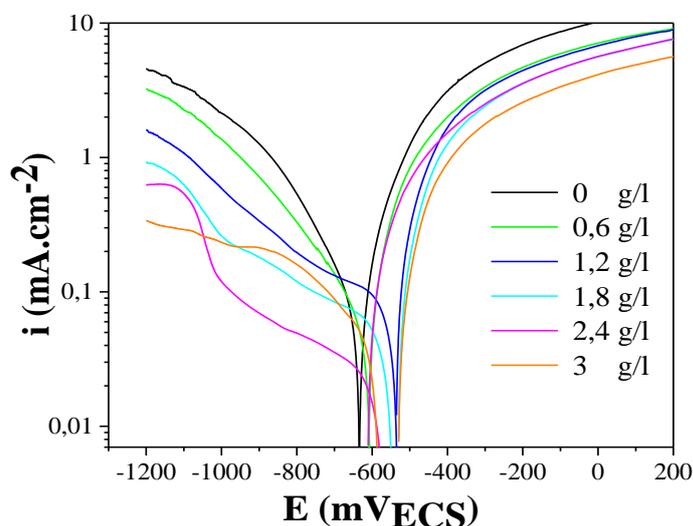


Figure III.11. Tracés de Tafel relative au zinc dans HCl 0,025M à différentes concentrations en inhibiteur.

Tableau III.2. Paramètres de la corrosion de zinc dans le milieu agressif HCl 0,025 M contenant les différentes concentrations en inhibiteur d'Ortie, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration d'Ortie (g/l)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	E_{corr} (mVECS)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p (ohm.cm ²)	η (%)
0	0,107	-628,66	116,28	238,71	317,72	-
0,6	0,059	-608,48	110,81	253,08	567,92	44,86
1,2	0,052	-535,64	61,23	229,82	404,25	51,4
1,8	0,034	-547,26	58,14	235,64	596,34	68,22
2,4	0,023	-602,67	46,86	529,41	813,8	78,5
3	0,021	-555,81	72,5	227,09	1137,79	80,37

D'après les résultats obtenus dans le tableau III.2, nous pouvons conclure que :

- La densité de courant de corrosion diminue alors que la résistance de polarisation augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur.
- L'efficacité d'inhibition η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur.
- Nous remarquons que le potentiel de corrosion se déplace anodiquement (valeur plus noble) quand la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente et cet anoblissement est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de zinc [5]. Ceci confirme les résultats obtenus par les courbes du suivi de la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps (§ III.1.2.1). En se basant sur ces résultats, on peut dire que l'action de cet inhibiteur est de type mixte, avec une prédominance anodique.

c) Dans le milieu corrosif aéré de HCl 0,05M :

D'après la figure III.12, nous remarquons que l'action inhibitrice de l'extrait de la plante d'ortie demeure efficace avec l'accroissement de la concentration de HCl (0,05M). En effet, les densités de courant cathodique et anodique sont sensiblement affectées par addition de l'inhibiteur vert.

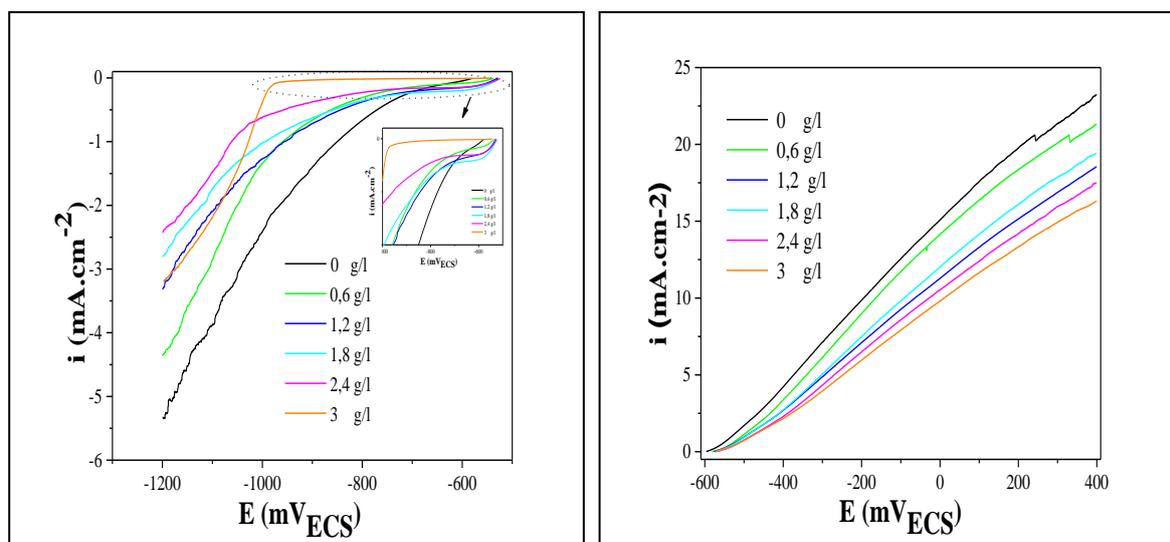


Figure .III.12. Courbes de polarisation cathodique (a) et anodique (b) du zinc dans HCl 0,05M à différentes concentrations en inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques déduits à partir des courbes de Tafel (figure III.13) sont regroupés dans le tableau III.3.

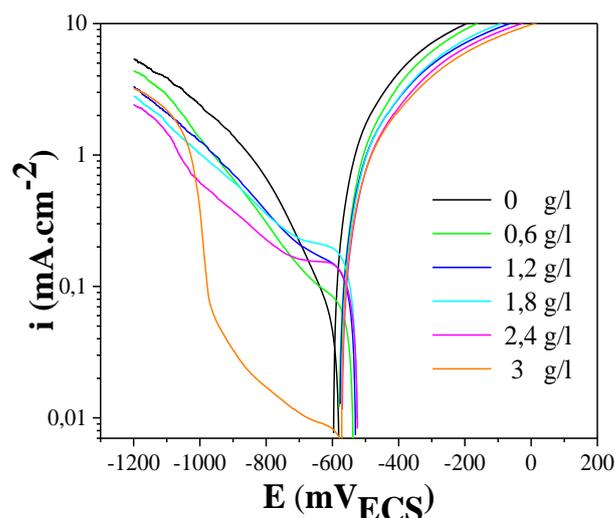


Figure .III.13. Courbe de Tafel relative au zinc dans HCl 0,05M à différentes concentration en inhibiteurs.

Tableau .III.3. Paramètres de la corrosion de zinc dans le milieu agressif HCl 0,05M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration d'Ortie (g/l)	i_{corr} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV_{ECS})	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	R_p ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	η (%)
0	0,129	-599,04	80,02	272,51	208,48	-
0,6	0,059	-555,18	34,25	323,82	228,25	54,26
1,2	0,089	-547,26	49,59	386,8	214,73	31,01
1,8	0,096	-547,26	46,51	422,03	189,73	25,58
2,4	0,082	-558,89	72,58	485,9	334,82	36,43
3	0,007	-587,96	49,59	526,68	2815,07	94,57

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs de i_{corr} obtenues après ajout de l'inhibiteur sont inférieures comparés à celles trouvées sans inhibiteur.

L'efficacité de protection contre la corrosion maximale de 94,57% est obtenue pour une concentration maximale en inhibiteur de 3 g/l.

III.2.3- Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La technique d'impédance électrochimique permet de caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes.

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion du zinc 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 de 100 kHz à 10 mHz.

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme de Nyquist. L'analyse du spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables des diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- La résistance de l'impédance R .
- La capacité d'impédance Z_c .
- L'inductance d'impédance Z_L .

Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance, nous accédons à la résistance de l'électrolyte (R_e), à la résistance de transfert de charge (R_t) et à la capacité de la double couche (C_{dl}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. R_e est calculée à partir de l'intersection aux hautes fréquences sur l'axe des réels. R_t est calculée à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels.

La capacité de double couche (C_{dl}) est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale (f_{max}). Les valeurs de C_{dl} sont calculées en utilisant l'équation III.3 [6-12] :

$$C_{dl} = \frac{1}{(2\pi f_{max})} \times \frac{1}{R_t} \quad \text{(III.3)}$$

Les diagrammes d'impédance du zinc, en représentation de Nyquist, tracés dans le milieu corrosif de HCl à différentes concentrations (0,01M, 0,025M et 0,05M) après 20 min de maintien, en l'absence d'inhibiteur sont donnés sur la figure III.14. Dans ces cas, ils sont constitués d'une seule constante de temps qui peut être attribuée au transfert de charge. 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 (zinc). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés et de la formation des couches poreuses [13-20].

La forme semi-circulaire de ces diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un schéma du circuit électrique équivalent (CEE) simple, dit de Randles, afin d'obtenir les paramètres caractéristiques du système : la résistance de l'électrolyte (R_e) mise en série avec la résistance de polarisation (R_t) en parallèle avec une capacité de double couche (C_{dl}) (figure III.14 (b)).

Le diamètre des boucles de ces diagrammes d'impédance croît avec la diminution de la concentration en acide. Ce type d'évolution est généralement interprété comme une accélération de transfert de charge sur la surface de zinc dans les milieux plus acides.

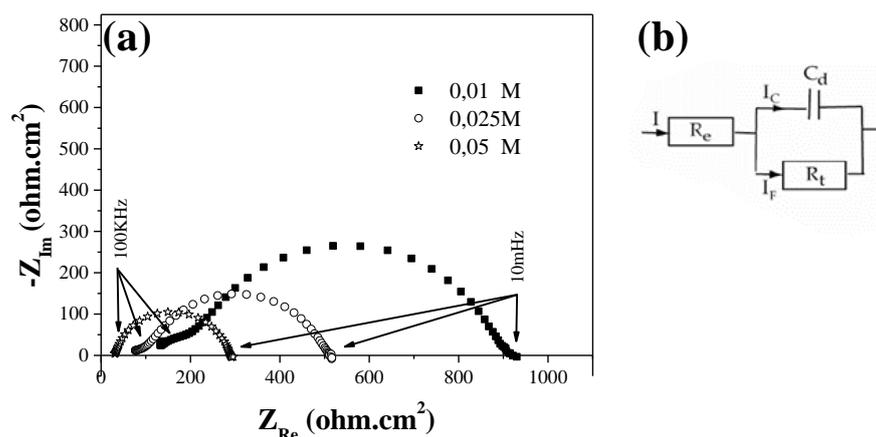
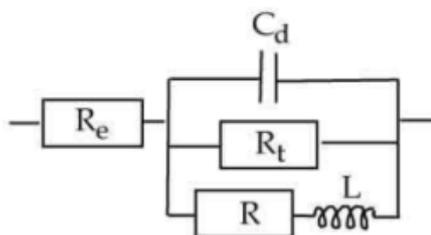


Figure .III.14. (a) Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations de HCl à E_{corr} . (b) Circuit électrique équivalent proposé.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion enregistrés, après 20 min d'immersion dans les milieux de HCl à différentes concentrations (0,01M, 0,025M et 0,05M), et en présence de différentes concentrations en inhibiteur vert sont représentés respectivement dans les figures III.15 III.16 et III.17. Ils sont constitués d'une boucle capacitive, caractéristique de la relaxation de la double couche en parallèle avec le transfert de charge, suivi d'une boucle inductive à basse fréquence, traduisant la relaxation des molécules d'inhibiteur adsorbées.

La forme de ces diagrammes permet de proposer un CEE composé du circuit de Randles en parallèle avec une résistance R et une inductance L , caractéristiques de la boucle inductive présentée dans la figure ci-dessous :



Lorsque la concentration de l'inhibiteur vert passe de 0,6 à 3g/L dans les milieux corrosifs, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue en absence de l'inhibiteur est plus faible que celles obtenues en sa présence. Ce résultat traduit l'influence de cet inhibiteur vert sur le processus à l'interface zinc/milieu acide.

Il est à noter que dans le milieu corrosif de HCl 0,025M et en présence de 3 g/L en inhibiteur vert, la taille de la boucle capacitive décroît. Ceci est peut être attribué à la désorption de l'inhibiteur. Ce résultat confirme les conclusions tirées des études de la chronopotentiométrie précédentes, c'est-à-dire que la concentration 1,2 g/l en inhibiteur est la concentration seuil de protection dans ce milieu.

En comparant ces diagrammes, nous constatons que le diamètre des boucles inductives croît avec l'accroissement de la concentration de HCl. A la lumière de ces résultats, nous concluons que les solutions de fortes acidités favorisent l'adsorption de l'inhibiteur vert.

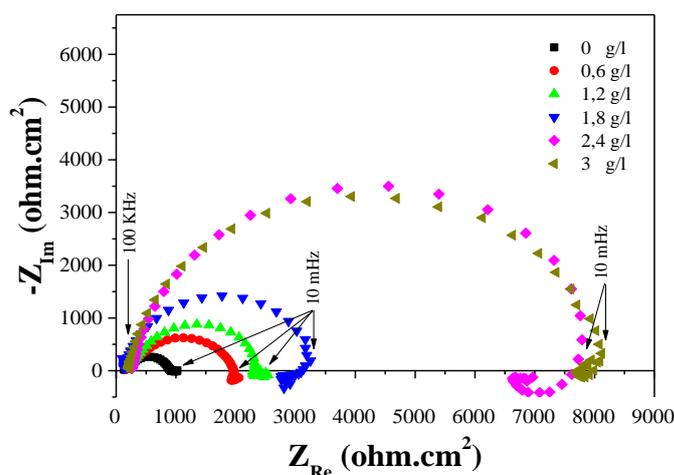


Figure .III.15. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteurs dans HCl 0,01M.

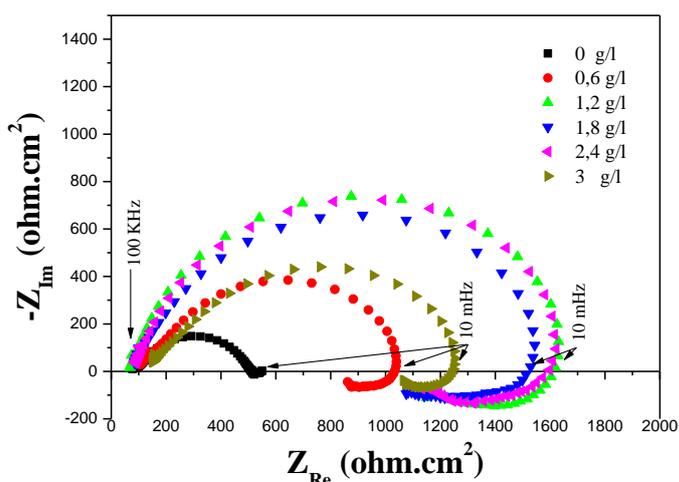


Figure .III.16. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteurs dans HCl 0,025M.

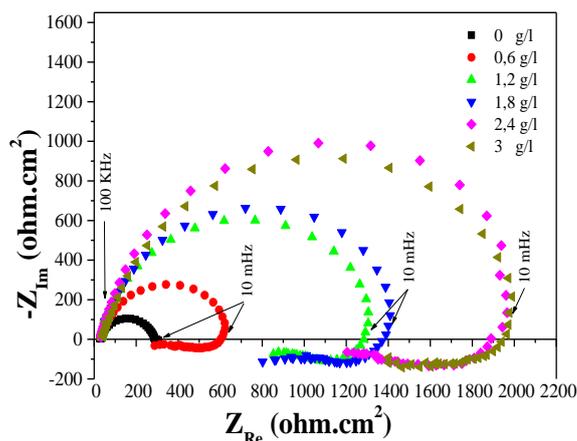


Figure III.17. Diagramme d'impédance de Nyquist obtenus pour différentes concentrations en inhibiteurs dans HCl 0,05M.

La valeur du taux de recouvrement θ est évaluée par les capacités de double couche mesurées à partir de la relation suivante :

$$\theta = \frac{C_{dl} - C_{dl}^{inh}}{C_{dl}} \quad (\text{III.4})$$

Où C_{dl} et C_{dl}^{inh} sont les capacités de double couche par unité de surface en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Ainsi l'efficacité inhibitrice de corrosion de zinc est calculée à partir de la relation suivante :

$$\eta (\%) = \theta * 100 \quad (\text{III.5})$$

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations de HCl en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant le circuit équivalent sont réunies dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

Tableau III.4. Paramètres de la corrosion de zinc, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif de HCl 0,01 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie.

Concentration d'Ortie (g/l)	R_t (ohm.cm ²)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η (%)
0	728,83	13,09	-
0,6	1811,69	1,89	85,56
1,2	2195,98	1,56	88,08
1,8	3151,85	0,84	93,58
2,4	7512,66	0,76	94,19
3	7913,69	0,72	94,5

Tableau .III.5. Paramètres de la corrosion de zinc, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif de HCl 0,025 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie.

Concentration d'Ortie (g/l)	R_t (ohm.cm ²)	C_{dl} (μF .cm ⁻²)	η (%)
0	409,96	13,99	-
0,6	950,67	2,16	84,56
1,2	1558,44	1,02	92,71
1,8	1461,47	0,84	94
2,4	1528,57	0,81	94,21
3	1137,22	1,8	87,13

Tableau III.6. Paramètres de la corrosion de zinc, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif de HCl 0,05 M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur d'Ortie.

Concentration d'Ortie (g/l)	R_t (ohm.cm ²)	C_{dl} (μF .cm ⁻²)	η (%)
0	278,87	20,52	-
0,6	626,74	1,179	94,25
1,2	1307,25	0,943	95,4
1,8	1385,29	0,689	96,64
2,4	1926,37	0,639	96,88
3	1946,83	0,817	96,02

D'après ces tableaux, nous constatons que, lorsque la concentration en inhibiteur augmente dans les milieux corrosifs (HCl 0,01M), la résistance de transfert de charge (R_t) augmente alors que la valeur de la capacité de double couche (C_{dl}) diminue. Cette évolution est associée à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de zinc [6].

Les variations de la résistance de transfert (R_t) et de la capacité de double couche (C_{dl}) en fonction de la concentration en inhibiteur, dans les trois concentrations d'acide, sont représentées graphiquement dans la figure III.18.

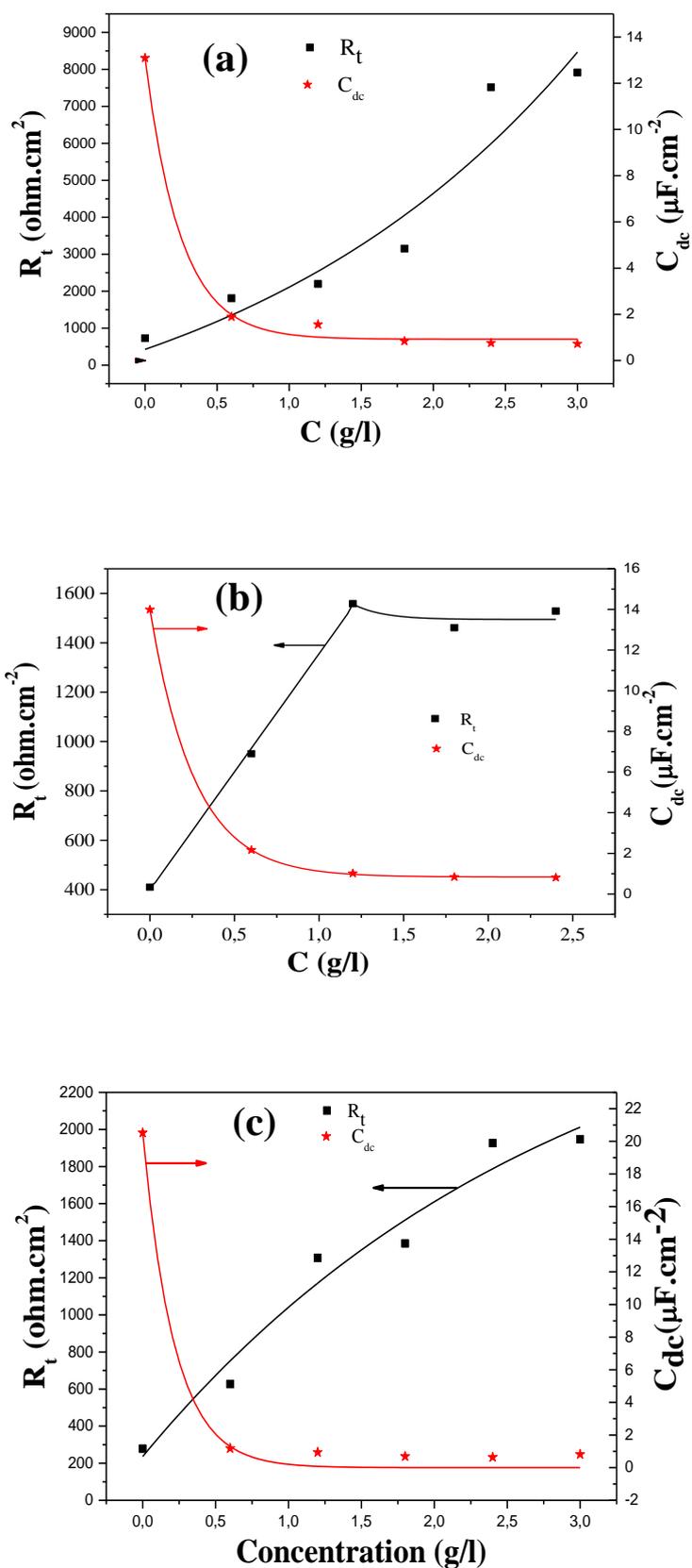


Figure .III.18. Variations de la capacité de double couche et de la résistance de transfert en fonction de la concentration en inhibiteur dans les trois milieux de HCl : **(a)** 0,01 M, **(b)** 0,025M et **(c)** 0,05M.

La diminution de la capacité de double couche peut être interprétée par le phénomène d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode. 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 d'autres ions initialement adsorbés sur l'électrode par les molécules de l'inhibiteur qui prennent leur place en formant un film protecteur généralement moins conducteur.

Un tel résultat a été confirmé par une autre étude notamment la protection de l'acier en milieu HCl 0,5M par utilisation de l'extrait de la plante d'ortie comme inhibiteur [21].

III.3-Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin [1] afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur, obtenues à partir des mesures d'impédance électrochimique (équation III.4), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur vert. Ainsi, selon la valeur des facteurs de corrélation R^2 (figures III.19, III.20 et III.21).

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

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{III.6})$$

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 θ . Afin d'en tenir compte, l'isotherme de Temkin suppose que l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} décroît linéairement en fonction du θ .

Cela donne une relation de type :

$$\exp(-2a\theta)=K \quad (\text{III.7})$$

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

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta)KC \quad (\text{III.8})$$

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 l'électrolyte.

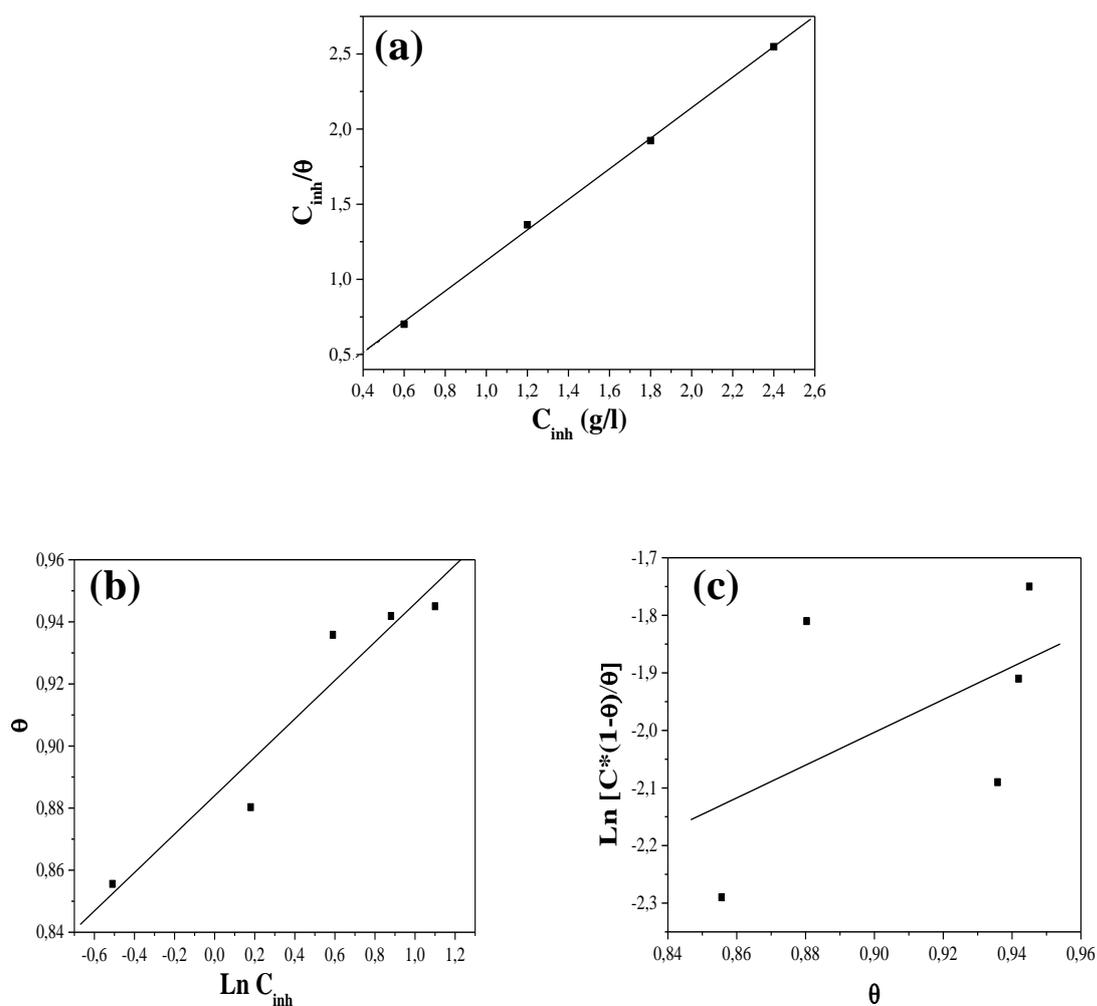


Figure.III.19. Isothermes d'adsorption selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin du zinc dans 0,01M en présence d'inhibiteur vert.

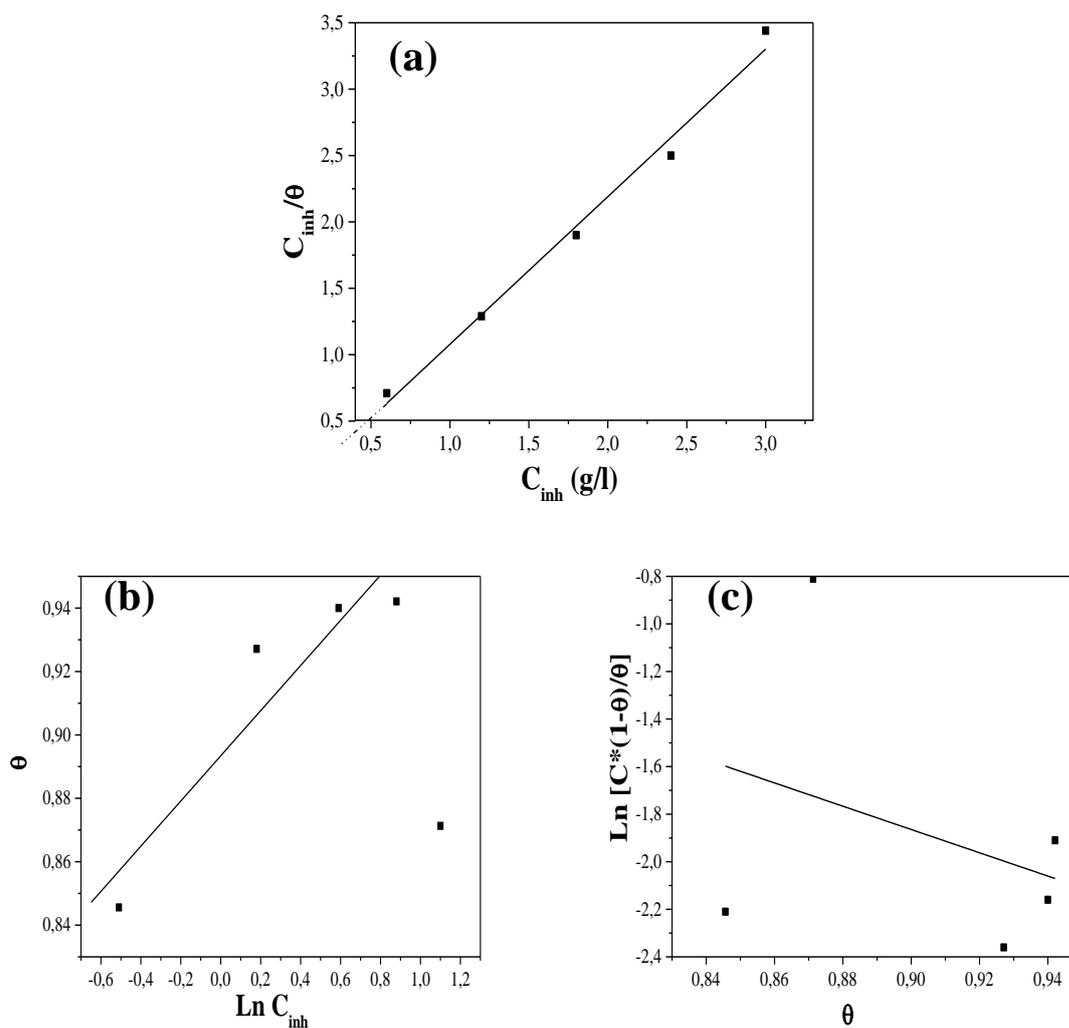


Figure.III.20. Isothermes d'adsorption selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin du zinc dans 0,025M en présence d'inhibiteur.

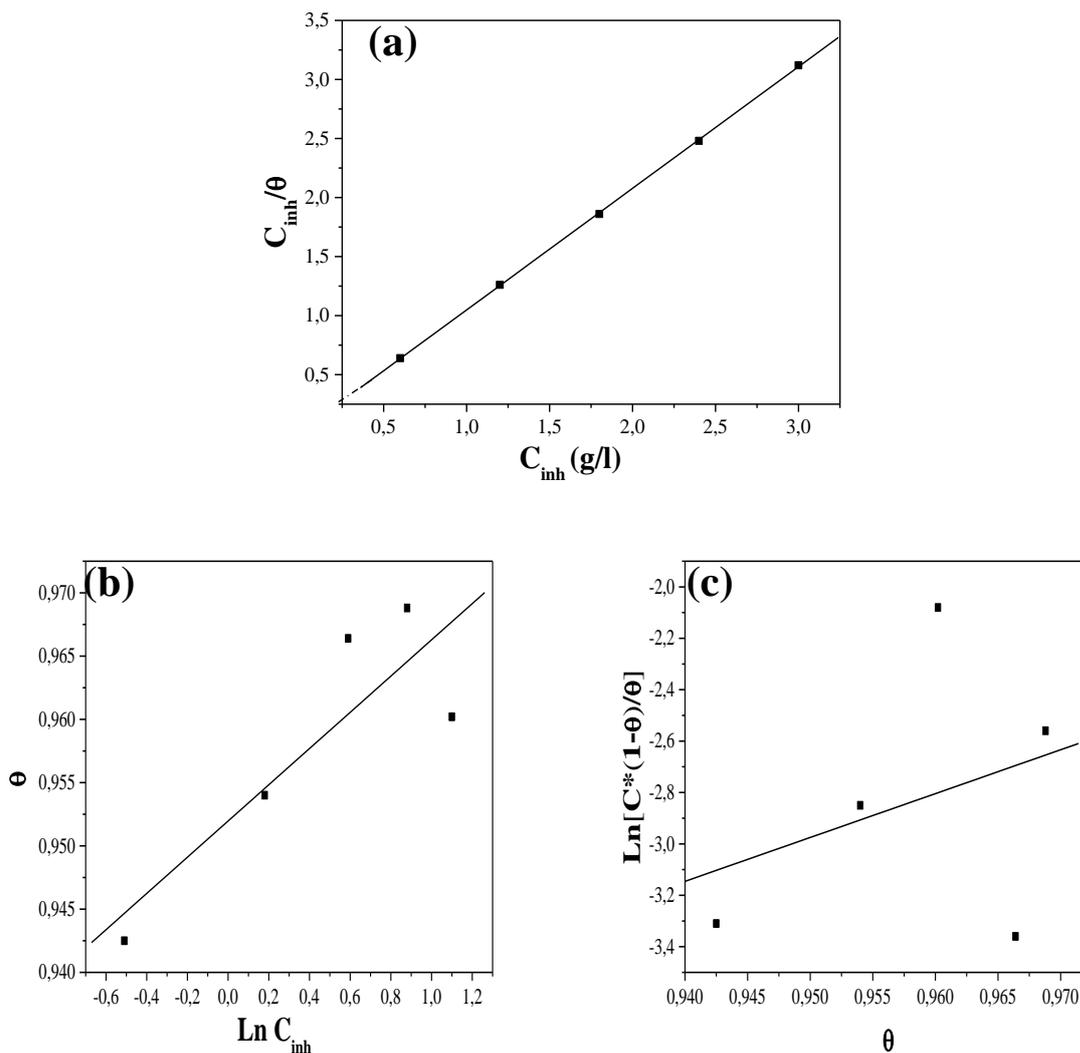


Figure .III.21. Isothermes d'adsorption selon le modèle (a) de Langmuir, (b) de Temkin et (c) de Frumkin du zinc dans 0,05 M en présence d'inhibiteur.

Les courbes $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur vert, pour toutes les concentrations de HCl, sont linéaires avec un coefficient de corrélation R^2 très proche de 1. Ceci montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de zinc en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ainsi, la constante d'équilibre (K) peut être calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire $\frac{C}{\theta}$, K est reliée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}^0 par l'équation [22] :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{III.9})$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mole.L^{-1}). L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) peut donc être calculée.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines de -20 KJ.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 KJ.mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique). Dans notre cas, les valeurs calculées de ΔG_{ads}^0 dans les solutions corrosives de HCl 0,01M ; 0,025 M et 0,05M, sont respectivement égales à $-11,54$; $-12,11$ et $-13,07 \text{ KJ.mol}^{-1}$, indiquant que notre inhibiteur est physisorbé sur la surface du métal. Le même phénomène est observé dans le cas de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans la solution de HCl 0,5M en présence de l'extrait de la plante d'ortie comme inhibiteur vert [21].

III.4- Effet du temps d'immersion

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée dans cette partie aussi pour étudier l'effet du temps d'immersion sur le comportement de zinc en milieux corrosifs de HCl 0,01M ; 0,025M et 0,05M en absence et en présence de 1,2 g/L de l'inhibiteur. Le choix de la concentration 1,2 g/l de l'inhibiteur vert est justifié par le fait qu'à cette concentration, nous atteignons presque la valeur de l'efficacité maximale d'inhibition. Les résultats obtenus ont montré que le temps d'immersion a une grande influence sur la taille et la forme des spectres d'impédance, et donc sur l'efficacité inhibitrice (figures III.22, III.23 et III.24). Dans l'encadré de la figure III.24, un agrandissement des spectres est proposé, afin de discerner, en particulier, les diagrammes obtenus à des temps d'immersion élevés.

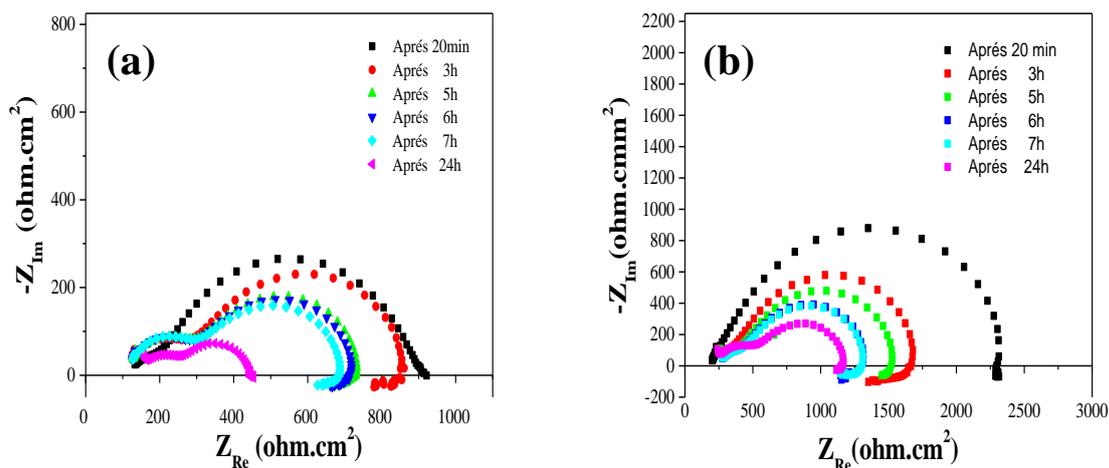


Figure .III.22. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,01M (a) en absence et (b) en présence de 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

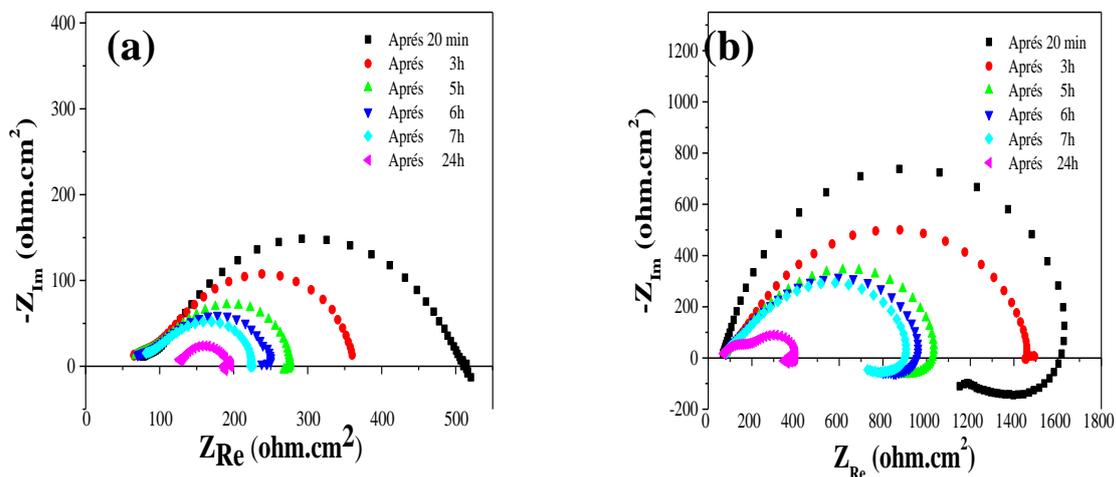


Figure .III.23. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,025M (a) en absence et (b) en présence de 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

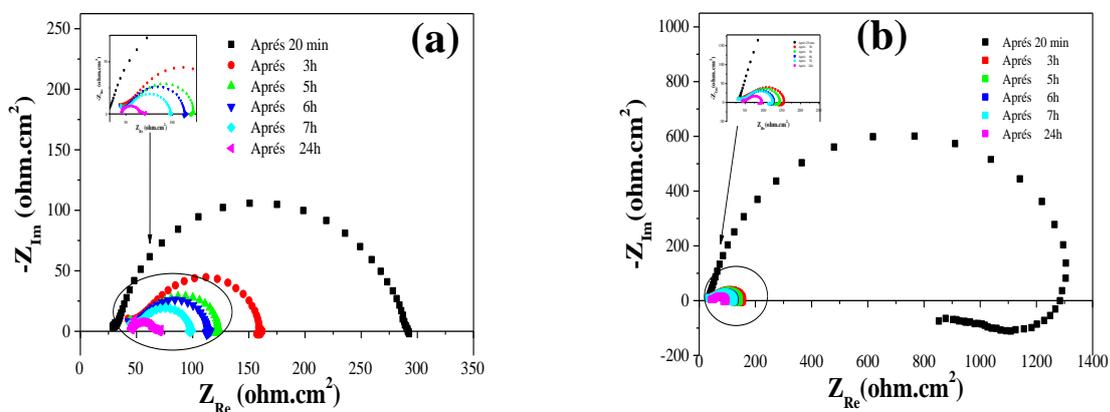


Figure .III.24. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,05M (a) en absence et (b) en présence de 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

L'analyse des spectres obtenus, en présence de l'inhibiteur, à différents temps d'immersion montre que les spectres d'impédance sur le diagramme de Nyquist fait apparaître deux boucles : une boucle capacitive suivie d'une boucle inductive à basse fréquence. A l'exception, pour des temps d'immersion plus lents (24 heures) et dans les milieux de HCl 0,01M et 0,025M, les diagrammes enregistrés sont composés de trois constantes de temps. La boucle aux hautes fréquences est constituée de deux constantes de temps relativement bien séparées. La boucle aux très hautes fréquences peut être attribuée à la contribution d'un film d'inhibiteur et de produits de corrosion (R_f), et celle de moyennes fréquences, au transfert de charge à l'interface (R_t).

De même que pour les diagrammes obtenus sans inhibiteur dans les milieux corrosifs de HCl 0,025M et 0,05M, les diagrammes d'impédance enregistrés se caractérisent par une seule constante de temps. Alors que dans la solution corrosive diluée (0,01M), les diagrammes enregistrés sont composés de deux constantes de temps relativement bien séparées à des temps d'immersion plus élevés. La boucle aux hautes fréquences peut être attribuée à la contribution d'un film de produits de corrosion (R_f), et celle aux basses fréquences, au transfert de charge à l'interface (R_t).

Dans ces conditions, il est difficile d'attribuer un transfert de charge pur, nous proposons une résistance de polarisation (R_p) (ce qui inclut la résistance de transfert de charge R_t et la résistance R_f du film formé) en fonction du temps d'immersion. R_p est donnée par l'équation suivante :

$$R_p = R_t + R_f \quad (\text{III.10})$$

La taille des boucles diminue avec l'augmentation du temps d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur. Ainsi, comme on peut le constater sur la figure III.25, la résistance de polarisation R_p décroît avec l'augmentation du temps d'immersion et reste relativement constante après 6 heures d'immersion. Cependant, les résistances de polarisation obtenues avec l'inhibiteur restent plus élevées que celles obtenues en son absence. Ce qui montre que l'inhibiteur vert joue toujours son rôle dans le milieu agressif.

Il est à signaler, que les temps d'immersion pris en considération ($t \leq 24$ heures) ne sont pas suffisants pour permettre à l'inhibiteur de s'adsorber sur la surface du métal. Effectivement, cette évolution a déjà été vérifiée précédemment dans le cas des mesures de perte de poids. En effet, les résultats de perte de poids ont montré que l'efficacité de la protection se voit diminuer pour des temps d'immersion très courts ($t < 24$ heures), puis s'accroît lorsque le temps d'immersion est prolongé. Pour cela, nous avons tracé un diagramme d'impédance de l'électrode de zinc immergée pendant 7 jours, dans le milieu de HCL 0,05 M, en présence de

1,2 g/l d'inhibiteur. Le résultat obtenu (figure .III.26) montre clairement que le diamètre de la boucle augmente lorsque le temps d'immersion est prolongé jusqu'à 7 jours. En conclusion, ces résultats confirment de plus que cet inhibiteur agit efficacement à des temps d'immersion plus élevés.

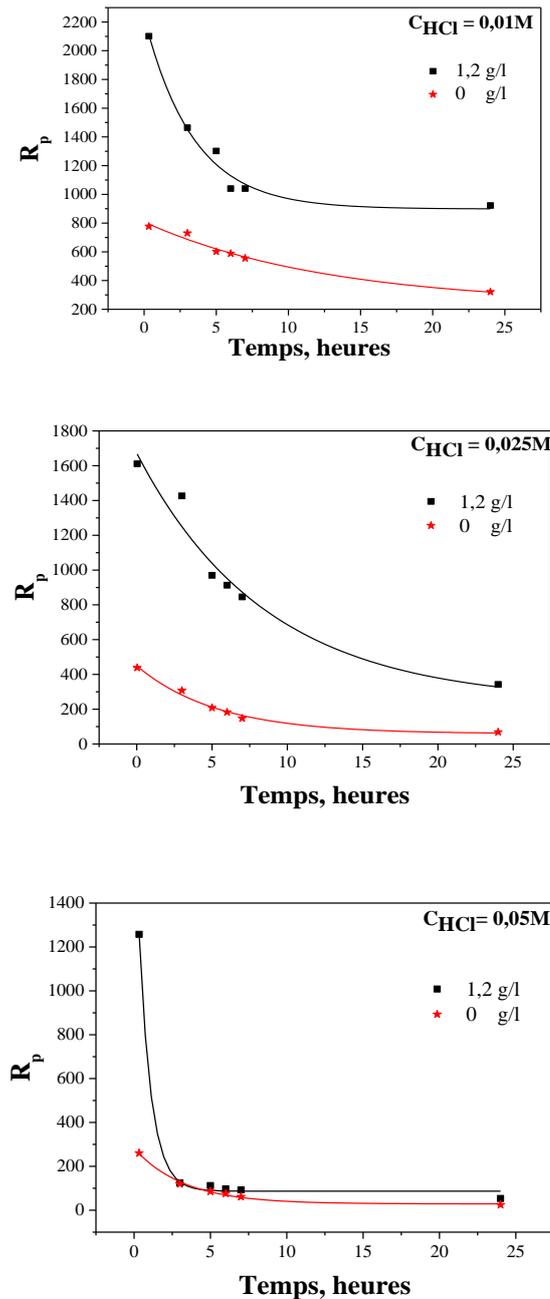


Figure III.25. Variation de R_p en fonction du temps d'immersion dans les solutions corrosives à différentes concentrations de HCl 1,2 g/L en inhibiteur vert (valeurs déduites des figures III.22, III.23 et III.24).

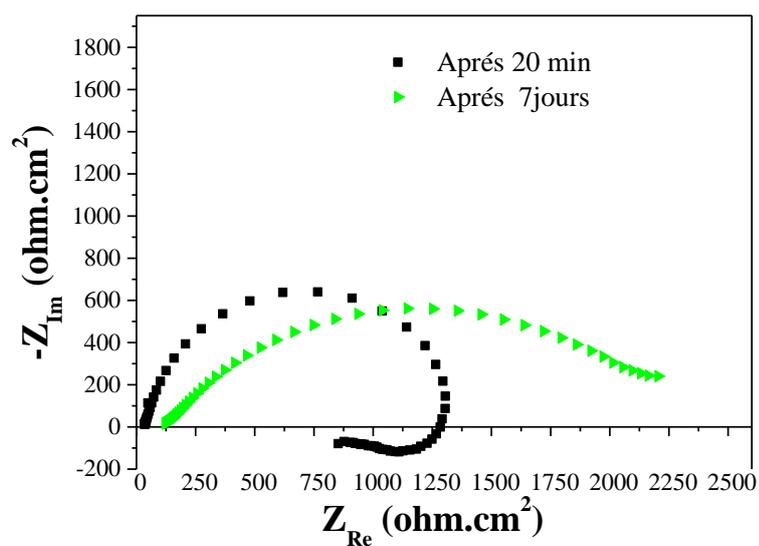


Figure III.26. Diagrammes de Nyquist de zinc obtenus à différents temps d'immersion dans une solution HCl 0,05M + 1,2 g/L d'inhibiteur vert.

Références bibliographiques

- [1] F. Bentiss, «Hétérocycles Pentaatomique : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes » Habilitation à diriger des recherches, Université de Lille, France (2006).
- [2] M. A. Migahad, Prog. Org. Coat. 5491(2005)98
- [3] J. M. abdel-kader, A. A. EL-Warraky, A. M. Abdel-Aziz, Br. Corros. J. 33 (2) (1998) 139.
- [4] K. E. Heusler, G. H. Cartledge, J. Electrochem. Soc. 108(1961)732.
- [5] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, J. Electrochem. Soc. **129** (1982) 1186.
- [6] H. Bhandri, R. Srivastav, V. Choudhary, S. K. Dhawan, Thin Solid Films, 519 (2010) 1031.
- [7] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzaden Appl. Surf. Sci. 239 (2005) 154.
- [8] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. G. Hosseini, Corros. Sci. 50 (2008) 3363.
- [9] L. Dong, L. Yuanhua, D. Yigang, Z. Dezhi, Anti-corrosion Methods and Materials, 58(2011)205.
- [10] S. S. Abd El Rehim, H. H. Hassan, M. A. Amin, Corros. Sci. 46 (2004) 5.
- [11] L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet, R. Wiart, Electrochim. Acta. 43(1998) 3159.
- [12] C. Gabrielli, M. Keddani, H. Takenouti, Matériaux & Techniques 95 (2007) 385.
- [13] K. O. Orubite, N. C. Oforika, Mat. Lett. 58 (2004) 1768.
- [14] A. D. Mercier «Proceedings of the 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors » Ann. Univ. Ferrara (Italie) (1980) p.553.
- [15] I. Radojčić, K. Berković, S. Kovač, J. Vorkapić-Furač, Corros. Sci. 50(2008)1498.
- [16] F. S. de Souza, A. Spinelli, Corros. Sci. 51 (2009) 642.
- [17] O. K. Abiola, J. O. E. Otaigbe Corros. Sci. 51(2009) 2790.
- [18] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, S. J. Hashemi, Corros. Sci. 51(2009) 1935.
- [19] B. M. Lawrencet, The International Journal of Aromatherapy, 10 (2000) 82.
- [20] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua, R. Kherrat, Revue des Energies Renouvelables, 11(1008) 357.

[21] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel, B. Saidani, *Pigment & Resin Technology* 43/3 (2014) 127–138.

[22] A. Yurt, A. Balaban, S. U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, *Mat. Chem. Phys.* 85 (2004) 420.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique à trois différentes concentrations : 0,01M, 0,025M et 0,05M par l'extrait de la plante d'ortie biodégradable et respectueuse de l'environnement.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie 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).

En milieu HCl, les résultats obtenus ont montré que ces extraits inhibent de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de zinc. En effet, le suivi du potentiel d'abandon de zinc en fonction du temps d'immersion a révélé que l'ajout de l'extrait de la plante d'ortie, dans la solution de HCl 0,025M et 0,05M fait varier le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives, alors que dans la solution de HCl 0,01M, les potentiels de corrosion se déplacent dans le sens négatif.

L'étude voltampérométrique a montré que la présence de l'extrait de la plante d'ortie dans les milieux de HCl plus concentrés (0,025M et 0,05M) affecte les courants cathodiques et anodiques et fait varier le potentiel anodiquement, tandis que dans la solution diluée (0,01M en HCl), l'extrait fait varier le potentiel cathodiquement. Ce résultat nous laisse penser que l'extrait de la plante d'ortie suit un mécanisme d'action mixte à tendance anodique dans le milieu acide concentré, et il est plutôt un inhibiteur mixte à tendance cathodique dans le milieu acide dilué.

Les mesures par impédance électrochimique ont révélé que la capacité de double couche décroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur vert. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante d'Ortie due à l'adsorption de celui-ci sur la surface de zinc. Les tracés des taux de recouvrement en fonction de la concentration de l'inhibiteur vert obéissent à l'isotherme de

Langmuir. Ainsi, les énergies libres ont été calculées et les valeurs obtenues sont typiques à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de zinc.

L'étude de l'influence du temps d'immersion sur les performances inhibitrices de l'inhibiteur vert a été réalisée par les mesures d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation du temps d'immersion affecte l'efficacité inhibitrice. La diminution du pouvoir protecteur peut être corrélée à une évolution importante de la cinétique de dissolution de zinc pour des temps d'immersion très courts ($t \leq 24$ heures). Par contre pour des temps d'immersion prolongés (allant jusqu'à 7 jours), l'efficacité inhibitrice est améliorée.

Ce résultat est également confirmé par l'étude gravimétrique. Cette dernière a révélé aussi une efficacité importante pour la protection de zinc par notre inhibiteur et ce pour des temps d'immersion allant jusqu'à 30 jours, confirmant ainsi les résultats électrochimiques obtenus.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude en associant, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX). Afin de vérifier l'efficacité de cet extrait vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de zinc, quelques paramètres seront également à étudier, tel que la température.

Résumé

L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Or, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement pour la protection des métaux.

Ce travail décrit un ensemble d'études que nous avons développé dans le domaine de l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie. Il traite de la mise au point d'une méthode d'extraction des composés de la plante, de leur utilisation comme inhibiteur de corrosion en milieux acides et leur mode de fonctionnement. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie 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). Les résultats obtenus ont montré que cet extrait inhibe de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de zinc.

Mots clés : zinc, corrosion, inhibiteurs de corrosion, extraits de plantes, Ortie, acide chlorhydrique.