

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des Molécules et matériaux inorganique

Par :
BENMEBAREK Aicha Syria

THEME

**Évaluation du pouvoir inhibiteur d'une
substance naturelle vis-à-vis de la corrosion d'un
alliage de fer en milieu acide**

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

<i>Mr. SAIDAT Boubakeur</i>	M.C.A	<i>Président</i>
<i>Mr. HAMDI Ahmed</i>	M.A.A	<i>Examineur</i>
<i>Mr. SEBIANE Sofiane</i>	M.A.B	<i>Examineur</i>
<i>Mr. FERHAT Mahmoud</i>	M.C.B	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Ce travail a été réalisé en deux parties, la première concernant l'extraction de la substance naturelle et sa caractérisation effectuée au niveau des Laboratoires de recherche de Chimie et de Physicochimie des Matériaux. La deuxième partie portant sur l'évaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait naturel, réalisée au sein du Laboratoire de Mécanique.

*En premier lieu, Je tiens à remercier très vivement Monsieur **Mahmoud FERHAT**, pour m'avoir proposé ce travail, l'avoir dirigé et suivi son déroulement ainsi que pour son entière disponibilité, ses orientations et ses conseils. Son esprit de synthèse et son savoir restent pour moi un exemple à suivre.*

*Je remercie Monsieur **SAIDAT Boubakeur**, directeur de laboratoire de physicochimie, de m'avoir accueillie au sein de son labo et de m'avoir honoré en acceptant de juger ce travail et de présider le jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **HAMDI Ahmed** et Monsieur **SEBIANE Sofiane** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Ma reconnaissance et mes vifs remerciements vont à Monsieur **YOUSFI Mohamed**, directeur de Laboratoire de chimie, pour ses précieux conseils et pour nous avoir fourni la substance naturelle.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **BENCHATTI Ahmed**, directeur du Laboratoire de mécanique, de m'avoir accueillie et d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la caractérisation électrochimique.*

*Un très grand merci à Madame **BOUSSOUSSA Hadjer** pour son aimable aide et les conseils scientifiques qu'elle m'a apportés au laboratoire de recherche pour la partie extraction.*

*Je tiens à remercier également **BOUDAUD Asma** pour ses conseils avisés concernant l'interprétation des FTIR.*

*Un grand merci à Monsieur **Mohammed Ali DJERIDANE** Ingénieur au Laboratoire DML- SONATRACHE de Laghouat pour la fourniture et la préparation de l'électrode de travail.*

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I- Mise au point bibliographique	
Introduction	3
I- Caractéristiques des pipelines	3
II- Diagrammes d'équilibres thermodynamiques	4
III- Corrosion et protection	5
III-1. Généralités : Protection par les inhibiteurs de corrosion	5
III-1-1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs	6
III-1-2. Les classes d'inhibiteurs	6
III-1-2-1. Classement selon la nature de l'inhibiteur.	6
III-1-2-2. Classement par réaction partielle.	7
III-1-2-3. Classement par leurs mécanismes d'interface et principe d'action.	9
VI- Les substances naturelles utilisées comme inhibiteurs de corrosion	10
VI-1. Inhibiteurs à base des huiles	12
VI-2. Inhibiteurs à base d'extraits	13
Chapitre II- méthodes d'étude	
I- Méthodes d'analyses électrochimique	15
I-1. Méthode stationnaire	15
I-1-1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	15
I-1-2. Courbes de polarisation	16
I-1-3. Méthode de Tafel	17
II- Les techniques d'études chimiques	21
II-1. Extraction les composés phénoliques	21
II-1-1. Extraction par soxhlet	21
II-1-2. Extraction par macération	22
II-2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
III- Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	23
III-1. Les isothermes d'adsorption	23
III-1-1. Isotherme de Langmuir	24
IV- Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	26

Chapitre III - la partie expérimentale

I- Appareillages	27
II-Techniques expérimentales d'étude de la corrosion	29
II-1. Les Electrodes	29
II-2. Solutions électrolytiques	33
II-3. Dispositif expérimental	33
III. La matière végétale	35
III-1. Préparation de l'extrait	38
III-1-1. Extraction par Macération	39
III-1-2. Extraction par Soxhlet	43
III-1-3. Identification des extraits par FTIR	46

Chapitre IV- Résultats et discussion

I. Etude du comportement électrochimique de l'acier X-70 en milieu H ₂ SO ₄ 1N à 25°C	50
I-1. Mesures électrochimiques	48
I-1-1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$	48
I-1-2. Effet de la température	50
I-1-3. Calcul des paramètres thermodynamiques	54
II. Étude de l'effet d'inhibition des par la substance naturelle vis-à-vis de la corrosion de l'acier X-70 en milieu H ₂ SO ₄ 1N	57
II-1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$	57
II-2. Isotherme d'adsorption	60
II.3. Effet de la température	63
II-3-1. Calcul des paramètres thermodynamiques	65
III- Identification de l'extrait par la Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier	68
Conclusion	70
Références bibliographiques	72

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme de stabilité thermodynamique du fer à 25°C.	4
Figure I.2 : Modes d'action électrochimique des inhibiteurs.	8
Figure I.3 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec la réaction électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieux acide.	8
Figure I.4 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	9
Figure II.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.	17
Figure II.2 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.	19
Figure II.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	19
Figure II.4 : Détermination de la résistance de polarisation.	20
Figure II.5 : Schéma de l'extracteur Soxhlet.	22
Figure III.1 : polisseuse.	27
Figure III.2 : spectromètre infrarouge.	28
Figure III.3 : tronçonneuse.	28
Figure III.4 : Potentiostat.	29
Figure III.5: Schéma d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS).	30
Figure III.6 : Cordon de soudure (A) ; l'échantillon avant le découpage (B).	31
Figure III.7 : Les échantillons utilisés comme électrodes de travail.	32
FigureIII. 8: l'électrode de travail.	32
Figure III.9: Dispositif Expérimental de la technique Potentiostatique.	34
Figure III.10 : photo de Pistachier de l'atlas.	35
Figure III.11: photos des galles développées sur les feuilles de <i>Pistacia atlantica</i> à un stade précoce (A) et (B).	37
Figure III.12 : photo des galles de pistachier de l'Atlas récoltées à un stade de développement avancé.	38
FigureIII.13 : les les galles du pstachier de l'Atlas en poudre fine.	39
Figure III.14 : montage de l'extraction par macération.	40
Figure III.15 : Organigramme de l'extraction à froid par macération.	41
Figure III.16 : montage de l'extracteur soxhlet.	43

Figure III.17 : Organigramme de l'extraction par Soxhlet.	44
Figure II.18: Les spectres FTIR obtenus dans des différents solvants de la substance naturelle.	47
Figure IV.1 : Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ de l'acier X-70 dans le H_2SO_4 1N.	49
Figure IV.2: Coubes de polarisation pour l'acier X-70 dans la solution H_2SO_4 à différentes températures.	51
Figure IV.3 : Courbes de variations du courant de corrosion et la résistance de polarisation en fonction de la température.	53
Figure IV.4: Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier X-70 pour H_2SO_4 1N.	55
Figure IV.5 : Variation de $\log (i_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N.	56
Figure IV.6 : Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ de l'acier X-70 dans le H_2SO_4 1N à différents concentrations de l'inhibiteur.	58
Figure IV.7 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N en présence de l'inhibiteur.	62
Figure IV.8: Coubes de polarisation pour l'acier X-70 dans la solution H_2SO_4 à différentes températures en présence d'inhibiteur.	64
Figure IV.8: Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier X-70 pour H_2SO_4 1N à $C= 227$ mg/L l'inhibiteur.	66
Figure IV.9 : Variation de $\text{Log} (i_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N en présence de l'inhibiteur.	66
Figure IV.10 : Spectres FTIR du produit de corrosion en présence de la substance naturelle (A) ; substance naturelle pure (B).	69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : des études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles essentielles dans le milieu HCl.	13
Tableau III.1 : La composition chimique de l'acier X-70.	30
Tableau III.2 : les produits utilisés pour l'extraction.	38
Tableau III.3 : représente les abréviations de nos extraits	39
Tableau III.4 : les masses des extraits obtenus par macération	42
Tableau III.5 : La teneur, l'aspect et la couleur des extraits obtenus à partir d'une extraction (Acétone/eau).	42
Tableau III.6 : masses des extraits obtenus.	45
Tableau III.7 : La teneur, l'aspect et la couleur des extraits obtenus à partir d'une extraction par Soxhlet.	45
Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques à l'acier X-70 dans le milieu H ₂ SO ₄ 1N	49
Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier X-70 dans H ₂ SO ₄ 1N à différentes températures	52
Tableau IV.3 : les valeurs du courant cathodique à E= -700 (mV/ ECS).	52
Tableau IV.4 : les valeurs du courant cathodique à E= -200 (mV/ ECS)	52
Tableau IV.5 : Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H ₂ SO ₄ 1N.	56
Tableau IV.6 : concentration de l'inhibiteur.	57
Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 dans H ₂ SO ₄ 1N sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.	59
Tableau IV.8 : les valeurs du courant cathodique à E= -700 (mV/ ECS) en présence de l'inhibiteur.	59
Tableau IV.9 : l'isotherme d'adsorption pour l'extrait <i>des galles du pistachier d'atlas</i> en milieu H ₂ SO ₄ 1N de l'acier X-70	63
Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linière de l'acier X-70 dans H ₂ SO ₄ 1N en présence d'inhibiteur à différentes températures.	65
Tableau IV.11 : Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H ₂ SO ₄ 1N en l'absence de l'extrait de la substance naturelle	67

Liste des abréviations

ΔG_{ads}^0 : Enthalpie libre d'adsorption

ΔH_{ads}^0 : Enthalpie d'activation

ΔS_{ads}^0 : Entropie d'activation

A : Facteur pré-exponentiel

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur

DML : Direction Maintenance Laghouat

E_a : Energie d'activation

ECS : Electrode au calomel saturé

h : Constante de Plank

i_{cor} : Densité de courant de corrosion

K : Constante d'adsorption

MB : Métal de base

N : Nombre d'Avogadro

pH : Potentiel d'hydrogène

R : Constante des gaz parfaits

R_p : Resistance à la polarisation

S.N : substance naturelle

T : Température absolue

ZAT : Zone affecté thermiquement

ZF : Zone fondue

a : Pente anodique de Tafel

c : Pente cathodique de Tafel

ρ : Taux de recouvrement

Introduction Générale

Les produits chimiques font partie intégrante de notre mode de vie moderne. Nous pouvons les trouver dans nos maisons, nos jardins, nos écoles, nos vêtements, l'air que nous respirons, notre nourriture, nos téléphones portables, nos ordinateurs, nos voitures, etc. Ainsi, tous les jours nous sommes exposés à un réel cocktail chimique ! Bien que les produits chimiques facilitent notre vie quotidienne, certains ont un impact sur notre santé et engendrent des souffrances qui peuvent être évitées. D'où la nécessité de trouver des nouvelles ressources renouvelables à la place des produits fossiles. La flore est l'une de ces ressources qui offre une bonne alternative. Les substances naturelles qui constituent cette ressource, leur exploration est loin d'être terminée, puisqu'on considère qu'environ 15% seulement des plantes ont été étudiées à la fois sur les plans chimique et biologique.

Dans le but de préserver les écosystèmes, la tendance est aujourd'hui davantage à l'emploi de composés inhibiteurs plus écologiquement acceptables. Durant les deux dernières décennies, les chercheurs ont concentré leurs efforts à développer des inhibiteurs de corrosion présentant une faible toxicité pour l'environnement. Cependant, à notre connaissance, aucune solution verte n'a encore été commercialisée et utilisée à grande échelle.

La présente étude vise à valoriser une substance naturelle en vue de l'utiliser comme inhibiteur de corrosion.

Des extraits de matières végétales contiennent une grande variété de composés organiques. La plupart d'entre eux contiennent des hétéroatomes tels que P, N, S, et O. Un grand nombre d'études scientifiques ont été consacrées à l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par des produits naturels [1].

L'approche entamée pour le présent travail, consiste en premier lieu à la préparation de l'extrait naturel à partir *des galles du pistachier de l'Atlas* ; différents procédés d'extraction sont utilisés. L'acier choisi pour cette étude est découpé au niveau de la zone de soudure d'un pipeline fourni par DML de Laghouat de la nuance

X-70. Pour ce faire les techniques électrochimiques classiques et la caractérisation chimique par FTIR sont utilisées.

Les galles sont des tumeurs produites sur les feuilles de pistachier de l'Atlas suite à des piqûres de parasites, principalement des pucerons. La galle du pistachier amène la feuille à subir une transformation pour contenir les œufs de son parasite. Les galles de pistachier de l'Atlas sont connues pour leur richesse en phénols et leur activité antioxydante et antimicrobienne [2].

Ce manuscrit a été divisé en quatre chapitres ; Le premier chapitre donne un aperçu sur les méthodes de protection contre la corrosion. Une synthèse des travaux les plus importants relatifs à l'utilisation d'extraits naturels comme inhibiteurs de corrosion est exposée.

Le second chapitre présente les méthodes d'études utilisées lors de ce projet telle que ; les techniques électrochimiques et de caractérisation chimiques.

Le troisième chapitre traite de préparation de la substance naturelle, les différentes méthodes d'extraction seront présentées, Les opérations (découpage, soudage et enrobage) effectués sur l'acier étudié font partie de ce chapitre, ainsi que de sa caractérisations électrochimique.

Le quatrième chapitre comporte deux volets ; le premier porte sur l'étude de l'acier X-70 en milieu acide sulfurique. Les méthodes électrochimiques ont contribué à l'estimation de la vitesse de corrosion en milieu H_2SO_4 1N à 25°C. Le deuxième volet traitera de l'inhibition de la corrosion de l'acier par la substance naturelle (extrait *des galles du pistachier d'Atlas*). Une étude cinétique et thermodynamique a permis de déterminer les différentes grandeurs thermodynamiques et proposer un mécanisme d'adsorption de la substance naturelle, via la formation d'un film de surface.

Une conclusion générale et des perspectives closent ce mémoire.

*Chapitre I-Mise au point
bibliographique*

Introduction

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant.

Dans les activités de production et de transport des hydrocarbures, on rencontre pratiquement différentes formes de corrosion qui touche le pipeline. Cette dernière est liée soit à la présence de certaines substances qui accompagnent les hydrocarbures, soit aux conditions de fonctionnement ou aux choix des matériaux.

I- Caractéristiques des pipelines

Le pipeline est une canalisation particulière qui contribue aux enjeux économiques d'un pays. Les pipelines jouent un rôle extrêmement important dans le monde entier comme un moyen de transport de gaz et de liquide à longue distance.

Un pipeline se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm. La profondeur d'enfouissement dans le sol varie de 0,6 à 1 mètre selon son ancienneté et ses lieux de passages. La réalisation d'un pipeline met en jeu des investissements considérables, et elle est soumise à une réglementation de construction et d'exploitation précise.

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines. En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production, ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X52, X60, X65, X80, X70, ...etc [3].

L'élément de base des aciers au carbone est le fer ; ce dernier possède plusieurs états de stabilité thermodynamique qui conditionnent son comportement vis-à-vis de l'environnement. Le diagramme E-pH est un outil très utile à la prévision du comportement d'un métal.

II- Diagrammes d'équilibres thermodynamiques

En milieu acide ($\text{pH} < 4$) ; la présence de Fe^{2+} est élevée ; l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.

En milieu presque neutre ($4 < \text{pH} < 10$) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous-jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.

En milieu basique ($\text{pH} > 10$) le fer se passive surtout en présence d'oxygène et la vitesse de corrosion diminue. Le professeur Pourbaix a établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tensions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 25°C . [4]. Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (Figure I.1)

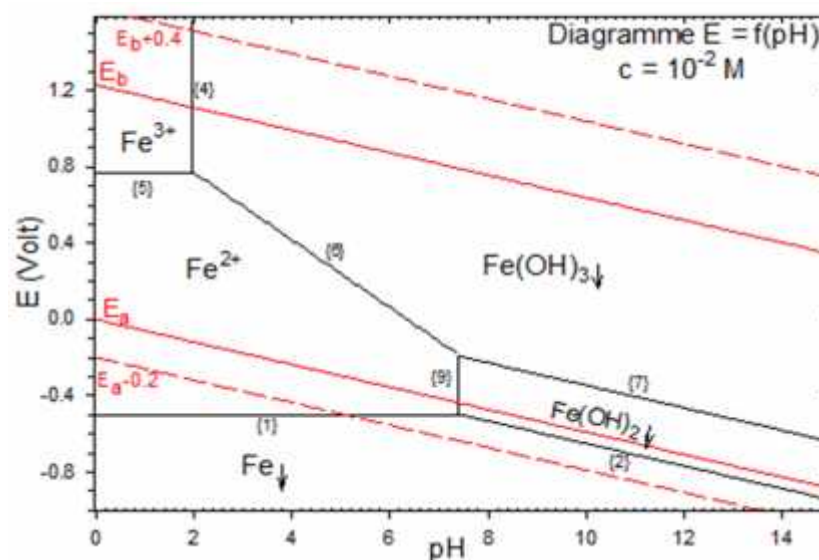


Figure I.1. Diagramme de stabilité thermodynamique du fer à 25°C

III - Corrosion et protection

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction chimique avec leur environnement. Le terme corrosion est parfois également appliqué à la dégradation des plastiques, du béton, du bois et, mais se réfère généralement à des métaux. Le métal le plus utilisé est le fer (habituellement que l'acier). La corrosion peut causer des dommages désastreux aux structures métalliques et d'alliages à causé des conséquences économiques en termes de réparation, de remplacement, les pertes de produit, la sécurité et la pollution environnementale. En raison de ces effets néfastes, la corrosion est un phénomène indésirable qui devrait être évité [5].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion) [6].

Parmi les nombreux procédés de contrôle de la corrosion et de prévention, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est très populaire [7].

Il y a plusieurs façons de prévenir la corrosion et les taux auxquels elle peut se propager en vue d'améliorer la durée de vie des matériaux métalliques et des alliages. L'utilisation d'inhibiteurs présente la première ligne de défense contre la corrosion aqueuse [8].

III-1. Généralités : Protection par les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif ralentit le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu. Les inhibiteurs sont ajoutés à de nombreux systèmes à savoir les systèmes de refroidissement, les unités de raffinage, des produits chimiques, le pétrole et la production de gaz, unités chaudière etc.

III-1-1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs

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

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles [9].

III-1-2. Les classes d'inhibiteurs

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

III-1-2-1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs organiques

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

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- la radicale amine (-NH₂).
- le radical mercapto (-SH).
- le radical hydroxyle (-OH).
- le radical carboxyle (-COOH) [10].

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

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type (XO_4^{n-}) tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement (Ca^{2+}) et (Zn^{2+}) et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH⁻). Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

III-1-2-2. Classement par réaction partielle

- Les inhibiteurs anodiques**, généralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction anodique d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques produits sur les sites anodiques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion.
- Les inhibiteurs cathodiques**, ralentissent la vitesse de la réaction cathodique de l'oxydant (oxygène, ou H⁺ de l'eau). Ces inhibiteurs causent la diminution du potentiel de corrosion.
- Les inhibiteurs dits mixtes**, agissent à la fois sur la réaction anodique et cathodique. Ils modifient peu le potentiel de corrosion [11]. (Figure I.2 et I.3)

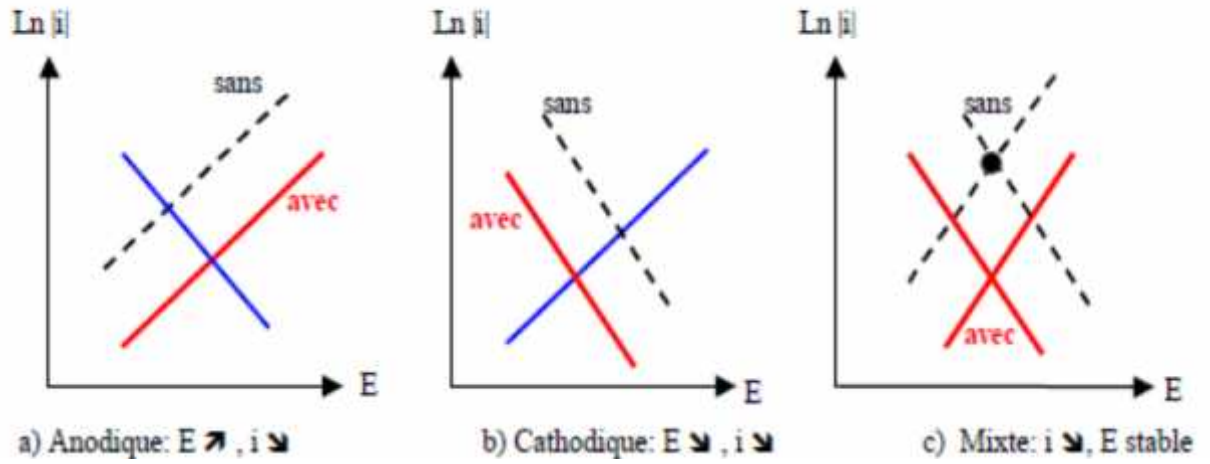


Figure I.2 : Modes d'action électrochimique des inhibiteurs

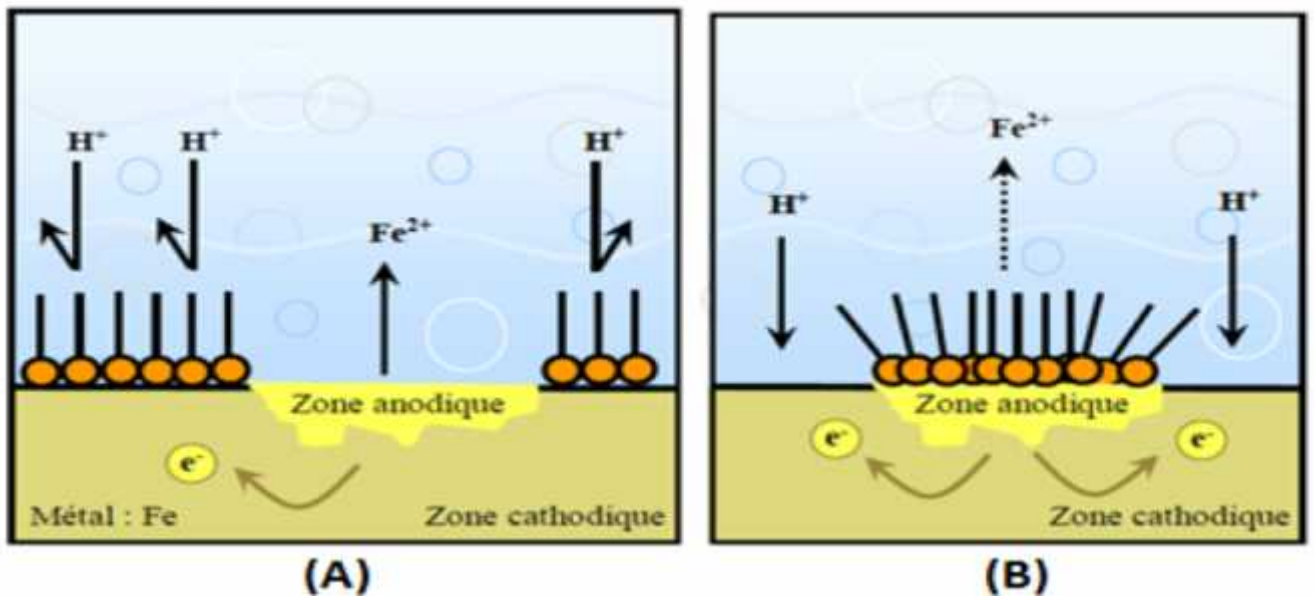


Figure I.3 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec la réaction électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

III-1-2.3. Classement par leurs mécanismes d'interface et principes d'action

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase".

Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal (Figure I.4) alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

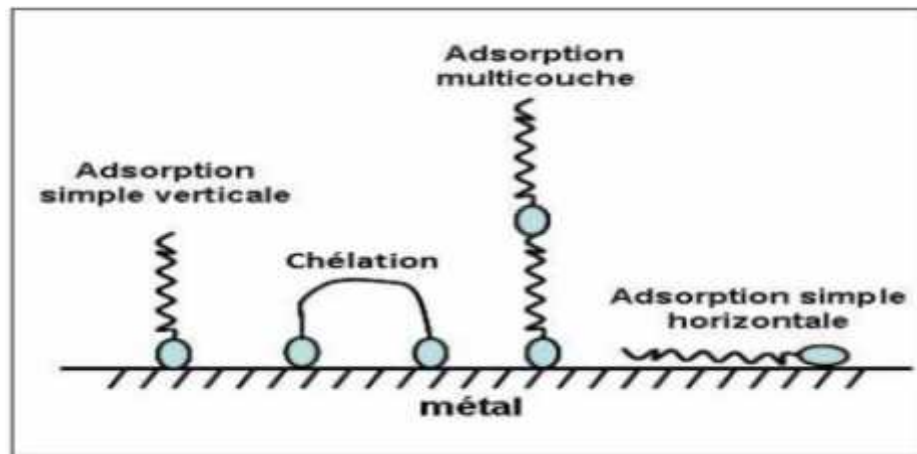


Figure I.4 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité [12].

➤ Les inhibiteurs d'adsorption.

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

L'adsorption physique : on distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres

Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. L'inhibiteur au comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface [13].

IV- Les substances naturelles utilisées comme inhibiteurs de corrosion

Au cours des dernières années, en raison de l'intérêt croissant et l'attention du monde vers la protection de l'environnement et les effets nocifs de l'utilisation des produits chimiques sur l'équilibre écologique, l'approche traditionnelle sur les inhibiteurs de corrosion a progressivement changé.

Les plantes sont des sources de composés naturels, dont certains ayant des structures moléculaires complexes et ayant différentes natures, chimiques, biologiques et physiques. Les composés naturels sont principalement utilisés, car ils sont acceptables pour l'environnement, rentable et disponible. Ces avantages sont en raison de l'utilisation de leurs extraits comme inhibiteurs de corrosion [14].

Du point de vue économique et environnemental, les extraits de plantes présentent une excellente alternative pour lutter contre la corrosion ; en raison de leur disponibilité et de leur biodégradabilité.

L'efficacité inhibitrice des extraits de plantes peut être testée par divers procédés tels que la polarisation galvanostatique, mesures de perte de masse, et des techniques de caractérisation de surface. La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais majorité d'entre eux sont hautement toxiques. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents aux organes vitaux ; tels que le rein ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [15].

Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts ; ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [16].

Les produits naturels ont été largement étudiés comme inhibiteurs de corrosion dans les mélanges de produits extraits de sources naturelles ; telles que les plantes ou les produits essentiellement purs issus d'animaux ou de plantes (*i.e.* des vitamines et des acides aminés).

Ces extraits peuvent être obtenus de manière simple et des procédés de purification ne sont pas nécessaires. Les extraits sont généralement obtenus à partir de solvants à bas prix et qui sont largement disponibles, à un faible coût et avec une faible toxicité.

Les extraits contiennent une variété de produits naturels tels que des huiles essentielles, des tanins, des pigments, des stéroïdes, des terpènes, des flavonoïdes, parmi d'autres substances actives connues utilisées comme inhibiteurs de corrosion. Avec des applications potentielles dans l'industrie pétrolière concernant l'inhibition de la corrosion de l'acier [17].

La littérature est très riche en travaux destinés à l'utilisation des substances naturelles comme inhibiteur de corrosion ; nous distinguerons deux modes de classification que nous développerons dans la suite du paragraphe.

Dans les dernières années, un groupe de chercheur Umoren et Obot a publié plusieurs articles sur les évaluations des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion, à titre d'exemples des extraits étudiés [18], *Phyllanthus amarus*, *Pachylobus edulis*, *Raphia hookeri*, *Ipomoea involcrata* et *Prunier mombin L.*

IV-1. Inhibiteurs à base des huiles

L'huile des graines de *Prickly Pear (Opuntia Ficus –indica L.)* a été utilisée par Ben Hmamou et col[19]., pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus montrent que c'est un inhibiteur mixte dont l'efficacité peut atteindre 90% pour une concentration de 5 g/l à 298 °K. Cet effet peut diminuer (80%) à une température plus élevée (328 °K). En changeant d'inhibiteur et en restant dans les mêmes conditions opératoires, Ben Hmamou et coll. ont obtenu une efficacité de 90% pour 2 g/l en utilisant l'huile essentielle de la *chamomille (Chamomilla recutita)*, tout en constatant que cette efficacité est indépendante de la température.

Afia et col [17]. Ont utilisé l'huile d'argan pour tester son effet sur la corrosion du même type d'acier et dans le même milieu, l'efficacité inhibitrice était de 81% pour une concentration de 3g/l à 298 K qui diminue quand la température passe à 328K, il a été montré que cet inhibiteur est de type mixte. L'utilisation de l'huile essentielle de *Mentha Spicata L.* par Znini et col [20]. a révélé une efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) atteignant 97% pour 2 g/l d'inhibiteur à 298 °K, la diminution de cette efficacité est observée aux températures de 303 à 333 °K, cet inhibiteur est aussi de type mixte. D'autres études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles et les huiles essentielles dans le milieu HCl sont rapportées dans le tableau suivant.

Tableau I.1 : Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion par les huiles essentielles en milieu HCl

<i>Source de l'inhibiteur</i>	<i>Concentration du milieu</i>	<i>Type de métal</i>	<i>Efficacité inhibitrice</i>	<i>T° (K)</i>	<i>Remarque</i>
<i>huile de Pennyroyal (Menthapulegium)</i>	1M	Acier	80 % pour 2,76 g/l	298	Cathodique [20].
<i>huile essentielle de l'Artemisia</i>	0,5M	Tinplate	81 % pour 0,5 g/l	298	
<i>huile de l'Artemisia</i>	1M	Acier	87 % pour 19 g/dm ³	343	Cathodique [22].
<i>Huile de jojoba</i>	1M	Fer	100 % pour 0,515 g/l	298	Cathodique [23].
<i>Huile de Clove</i>	0,5M	Fer	98 % pour 5 g/l	298	
<i>huile essentielle de fenel (Foeniculum Vulgare)</i>	1M	Acier au carbone	76 % pour 3 ml/l	298	Mixte [24].

IV-2. Inhibiteurs à base d'extraits

L'extrait éthanolique des feuilles de *Ananas Sativum* est l'une des solutions pour inhiber la corrosion de l'aluminium type AA 1060 dans un milieu HCl (0,1M). Ainsi, Ating et col [25]. Ont obtenus une efficacité inhibitrice qui peut atteindre 96,09%.

Obot et col [26], ont choisi l'extrait des feuilles de *Chlomolaena odorata L.* comme inhibiteur en milieu HCl (2M), les résultats obtenu montrent une efficacité de

92,16% à 30°C, efficacité qui diminue jusqu'à 77,43% à 60°C. Le pouvoir d'inhibition de la corrosion par des feuilles du *Jasminum nudiflorum Lindl.* A été prouvé par Deng et coll. en milieu HCl (1M), l'efficacité obtenue était de 93,6 % pour 1g/l d'inhibiteur à 20°C [27].

D'autres inhibiteurs ont prouvé leurs efficacités, notamment ceux utilisés par Abiola et col [28], qui ont travaillé avec l'extrait de *Delonix Regia*. El-Etre [29], avec l'extrait de l'*Opuntia* et Matsatar et col [30], avec l'extrait de *Nipah*, en milieu HCl (2M). Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide chlorhydrique. Toutefois, c'est l'acier et ces alliages qui ont retenu le plus l'attention des chercheurs à cause de leur large utilisation dans l'industrie [31].

L'application d'extraits de *henné*, *le thym*, et *Bgugaine inriine* a été étudiée pour leur activité anticorrosion [32]. L'effet de l'addition de *Bgugaine* sur la corrosion de l'acier dans HCl est breveté. Saleh et al. Étudié la peau de *la grenade* et *Betterave* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans un milieu acide [33].

Chapitre II-
Méthodes d'étude

Ce chapitre présente un exposé de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans cette étude.

Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes/électrolytes. Les techniques d'études chimiques permettent d'extraire, des différentes espèces issues *des galles du pistachier d'Atlas*.

I- Méthodes d'analyses électrochimiques

I-1. Méthode stationnaire

I-1-1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potentiel) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps [34].

I-1-2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (figure II.1), est constitué d'un montage classique à trois électrodes relié à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [35].

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge.
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière.
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

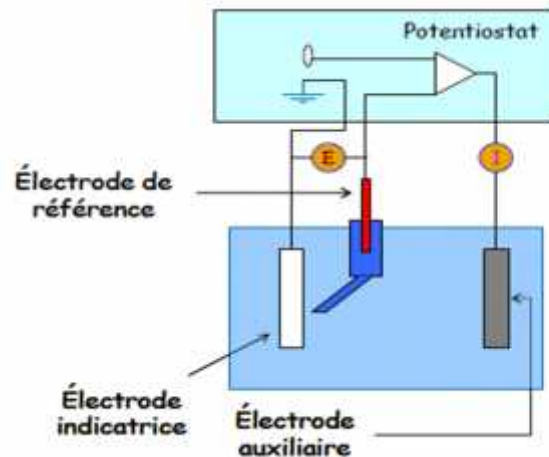


Figure II.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode

I-1-3. Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode ($\eta = (E - E_{\text{corr}})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{-2.303}{\alpha n F} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{(1-\alpha)nF} \eta\right) \right] \quad (\text{éq.II.1})$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, α et β les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et β le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la

relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure II.2 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_a}{\frac{RT}{\alpha nF}} \quad (\text{éq. II. 2})$$

$$\log I = a + \frac{\eta_c}{\frac{RT}{1 - \alpha nF}} \quad (\text{éq. II. 3})$$

Où **a** est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} (Figure II.3) [36].

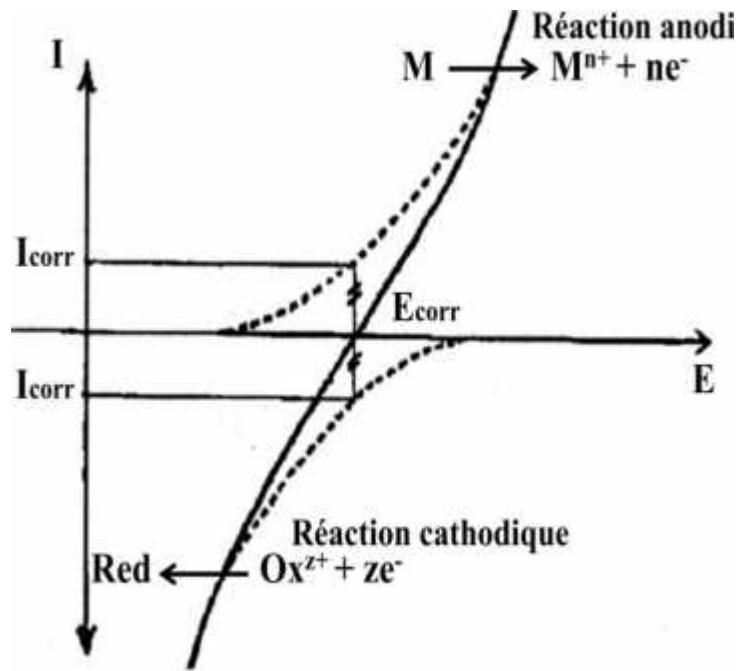


Figure II.2 : Courbe Intensité-potential en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Au potentiel de corrosion $E = 0$, le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}}{nFA} \quad (\text{éq.II.4})$$

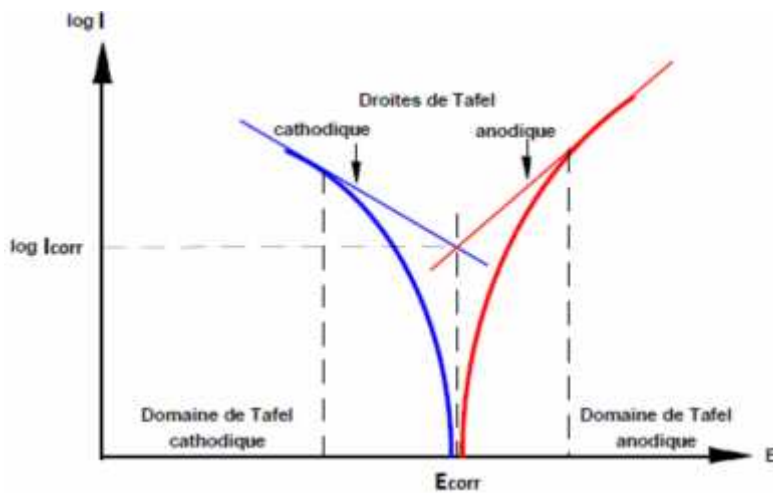


Figure II.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

I-1-3-1. Résistance de polarisation linéaire

Connue également sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation, cette méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée R_p à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique et du côté cathodique de E_{corr} . La pente est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle est homogène, en dimension, à une résistance [37].

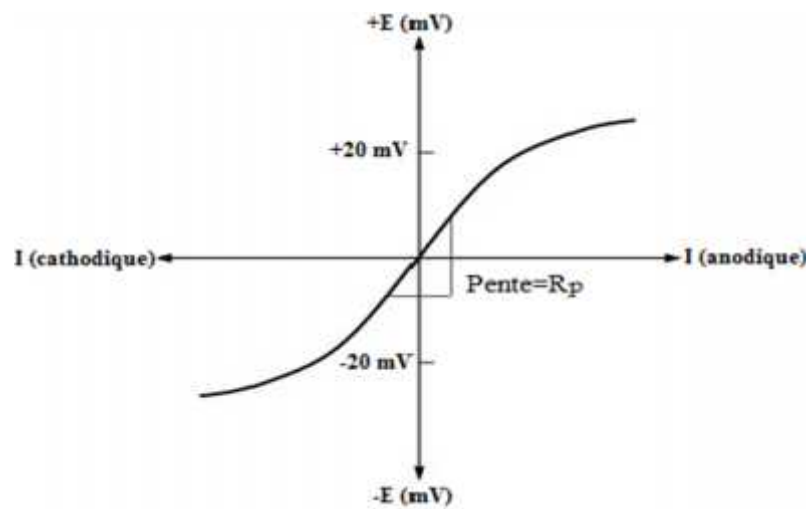


Figure II.4 : Détermination de la résistance de polarisation

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary":

$$R_p = \frac{E}{i} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + \beta_c) i_{cor}} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{éq. II.5})$$

Où β_a et β_c sont des pentes de Tafel anodique et cathodique

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)zF} \quad (\text{éq. II. 6})$$

Où T température ($^{\circ}\text{K}$), R constante des gaz parfaits, $8,314 \text{ J/mol.K}$, coefficient de transfert de charges anodique ($0 < \alpha < 1$), F constante de Faraday, 96500 C/mol , z nombre de moles des électrons échangés, Si i_a et i_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de V_{corr} sont alors possibles [37].

II- Techniques d'études chimiques

II-1. Extraction les composés phénoliques

L'extraction par solvant consiste à laisser un végétal au contact du solvant froid ou chaud afin que certains de ses constituants s'y dissolvent.

II-1-1.Extraction par soxhlet

Cet appareil permet une extraction en continu. L'échantillon est placé dans une cartouche poreuse et extrait pendant plusieurs heures par un solvant. Les échantillons semi-solides ou liquides visqueux doivent être mélangés avec un support solide [38]. Le schéma d'un appareil Soxhlet est représenté sur la Figure II.5 est composé d'un corps en verre, dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (une matière pénétrable pour le solvant), d'un tube siphon et d'un tube de distillation. Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon contenant le solvant d'extraction. Le ballon est chauffé afin de pouvoir faire bouillir son contenu. La cartouche contenant le solide à extraire est insérée dans l'extracteur, au dessus duquel est placé un réfrigérant servant à liquéfier les vapeurs du solvant [39].

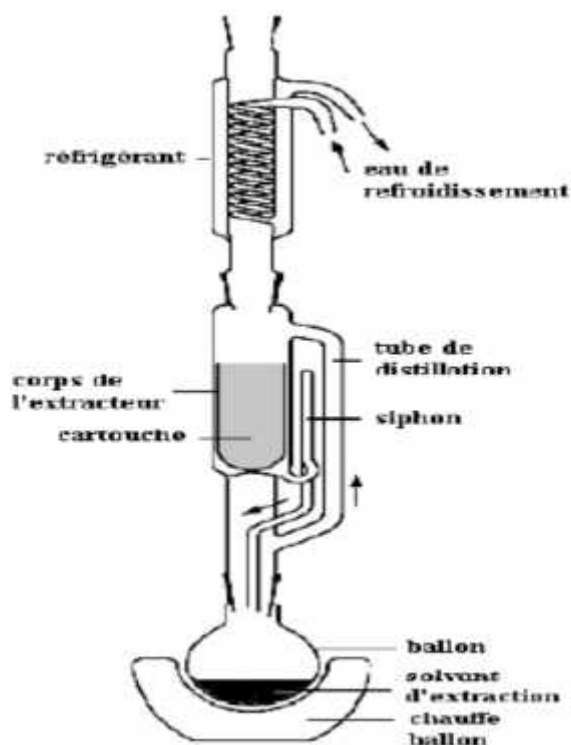


Figure II.5 : Schéma de l'extracteur Soxhlet.

II-1-2. Extraction par macération

Elle Consiste à mettre une plante dans un solvant généralement froid pendant quelques heures à quelques semaines pour récupérer les arômes et les espèces colorées.

II-2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF ou encore FTIR est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement infrarouge, la plupart des substances chimiques absorbent de manière sélective certaines longueurs d'onde du spectre. L'absorption est caractéristique des liaisons chimiques qui constituent le

composé. Cette méthode d'analyse structurale révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule et correspond à des changements énergétiques affectant essentiellement les états de vibration des liaisons entre atomes. Le résultat d'une analyse se traduit par un spectre infrarouge qui se compose de plusieurs bandes d'absorption. Dans l'infrarouge moyen ($4000- 400 \text{ cm}^{-1}$). Parmi les modes de vibration des molécules, il y a les vibrations d'élongation et les vibrations de déformation.

L'interprétation d'un spectre se fait à partir de 3 facteurs: la position des bandes, les intensités relatives et leur forme. Une bande d'absorption est repérée par sa position exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}) qui est l'inverse de la longueur d'onde. Elle dépend de la nature des atomes, de la force de liaison et de l'environnement du groupe considéré. L'intensité est fonction de la polarité du groupement (et de la nature des atomes liés) et enfin, la forme des bandes d'absorption dépend de l'état physique du composé [40].

III- Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur de corrosion

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par plusieurs types isothermes d'adsorption telle que : Langmuir, Temkin, Frumkin... etc. Les isothermes les plus usuelles sont celle de Langmuir et Temkin, nous nous limiterons qu'à ces deux isothermes.

III-1. Les isothermes d'adsorption

Une autre façon de mettre en évidence la relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce dans la phase liquide ou gazeuse avec la quantité d'inhibiteur sur surface s'appelle l'isotherme d'adsorption. La quantité d'espèce «i» adsorbé sur la surface est exprimée par le recouvrement (θ) de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0

$$\theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (\text{éq. II. 7})$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est partiellement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux

L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en générale en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C_i , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme :

$$i = f(C_i) \quad (\text{éq. II.8})$$

Les concentrations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles d'isotherme d'adsorptions. Le plus connu est le modèle de Langmuir, qui sert en générale de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phases aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

III-1-1. Isotherme de Langmuir

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions latérales entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce «i» considérée est proportionnelle à sa concentration (en inhibiteur) C_{inh} en solution et la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$ il vient :

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{éq. II.9})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{éq. II.10})$$

A l'équilibre les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (\text{éq. II.11})$$

Soit :

$$\frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} = \theta \quad (\text{éq. II. 12})$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad (\text{éq. II. 13})$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh} \quad (\text{éq. II. 14})$$

Où

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (\text{éq. II. 15})$$

III-1-2. Isotherme de type Temkin

Temkin suppose que le métal est ensemble de sites thermodynamiques équivalents et qu'il a une indépendance entre eux. Pour cela Temkin propose une énergie libre d'adsorption égale à :

$$G_{ads}^0 = G_0^0 - fRT\theta \quad (\text{éq. II. 16})$$

- G_{ads}^0 est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement complet de la surface.
- G_0^0 est l'énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement nul de la surface.

- f est une constante d'hétérogénéité énergétique de la surface [41].

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$KC_{inh} = \frac{\exp f\theta - 1}{1 - \exp[-f(1 - \theta)]} \quad (\text{éq. II. 17})$$

Où :

$$f = \frac{1}{RT} \times \frac{\delta G_{ads}^0}{\delta \theta} \quad (\text{éq. II. 18})$$

pour les valeurs de f (i.e., $K.C_{inh} \gg 1$ et $k.C_{inh} \exp(-f) \ll 1$) l'équation de Temkin est :

$$KC_{inh} = \exp f\theta \quad (\text{éq. II. 19})$$

Cette dernière équation être exprimée sous la forme linéaire :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (\text{éq. II. 20})$$

IV- Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

$$E\% = \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100 \quad (\text{éq. II. 21})$$

Le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé : où u_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et u la mesure en présence d'inhibiteur [42].

Chapitre III-
Partie expérimentale

I- Appareillages

- Polisseuse de type struers (figure III.1) qui permet de faire un Polissage manuel ou en machines (polisseuse automatiques) avec des vibrateurs ou des centrifugeuses satellitaires - avec des disques de différents matériaux tournant à grande vitesse.



Figure III.1 : polisseuse (laboratoire de mécanique)

- Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du type IR-TF modèle 600 (Figure III.2). Ce spectromètre est relié à un PC par l'intermédiaire port d'USB pour le contrôle automatique de transmission de données. Il est précisé par domaine spectral : $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, résolution meilleure : 0.85 cm^{-1} , Précision de Wavenumber : $\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$, Système de données : Ordinateur compatible.



Figure III.2 : spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux)

- Tronçonneuse au niveau du laboratoire (DML) de type Buehler ABAASIMET 2 (figure III.3).



Figure III.3 : tronçonneuse (DML-LAGHOUAT)

- Un potentiostat est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électrochimiques. Qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur (figure III.4).



Figure III.4 : Potentiostat-galvanostat PGP201 (laboratoire mécanique)

II- Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

II-1. Les Electrodes

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (Figure III.5) (ECS) schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$ est dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. Avant chaque essai, l'électrode de référence est saturée à l'aide d'une solution de KCl.

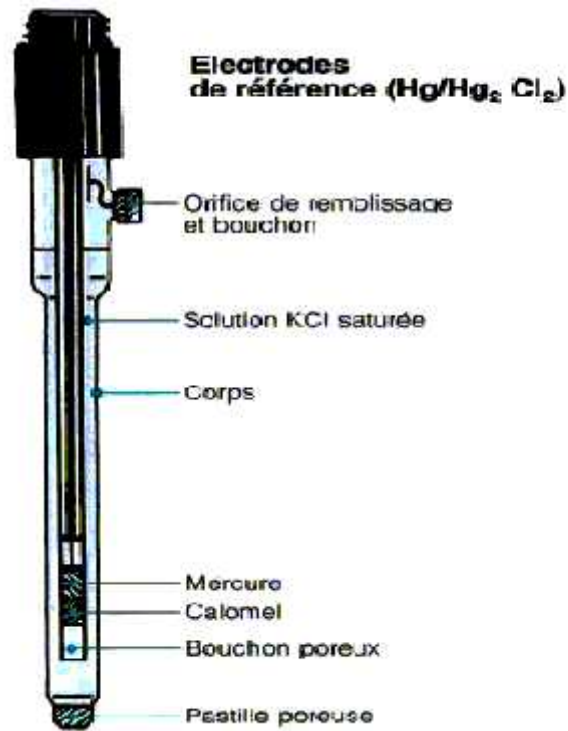


Figure III.5: Schéma d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS)

- **Contre électrode**

L'électrode auxiliaire est en platine, il permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés Potentiodynamique.

- **l'électrode de travail**

Le type du matériau teste est un acier **X-70** dont la composition chimique est mentionnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : La composition chimique de l'acier **X-70** [43].

<i>Elément</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
<i>Pourcentage massique</i>	0.093	0.18	1.53	0.024	0.004

Pour l'étude électrochimique, le matériau « X-70 » a subit des étapes de préparation des échantillons à tester.

Le découpage du cordon de soudure : a été effectué au niveau du laboratoire (DML) avec une tronçonneuse : coupe longitudinale joint de soudure zone affectée thermiquement (ZAT) (Figure III.6 (B)).

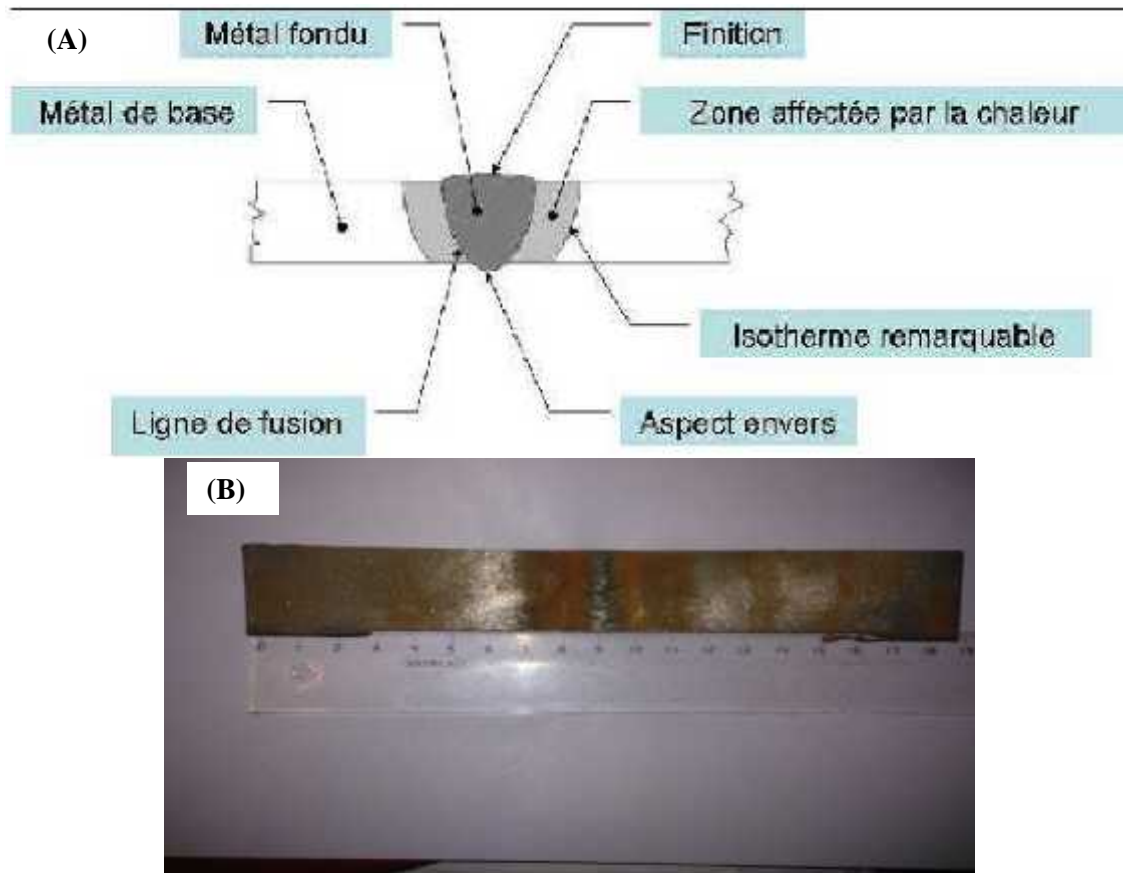


Figure III.6 : schéma Cordon de soudure (A) ; photo d'une portion du pipeline X-70 (B)

L'acier est, ensuite découpé en deux selon une coupe transversale pour obtenir deux échantillons, afin d'avoir une meilleure reproductibilité des résultats (Figure III.7).



Figure III.7 : échantillon utilisé comme électrodes de travail

Pour avoir une électrode, on soude à l'étain un fil de cuivre isolé sur une face de l'échantillon puis l'enrobage est réalisé en résine à froid afin découvrir que la partie opposée à la soudure ils permettent d'obtenir des échantillons de taille standard pour faciliter le polissage, en particulier pour les petits échantillons. Après l'opération d'enrobage, nous obtenons un cylindre de résine durci, qui entoure nos échantillons figure (III.8).



Figure III. 8 : Echantillon enrobé

Avant l'étude électrochimique l'électrode de travail est polie à l'aide d'une polisseuse automatique avec du papier abrasif (1200 μ) et rincée à l'eau distillée.

II-2. Solutions électrolytiques

Cette étude est réalisée dans un milieu acide sulfurique naturellement aéré, avec deux types de solution électrolyte différents

- Une solution initiale d'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) préparée au laboratoire par : prélèvement de 27 ml de la solution commerciale d'acide sulfurique ($M= 98,08$ g/mol, Pureté 97% et $d=1.84$). Le volume ainsi prélevé est mis dans une fiole jaugée (1 L), puis le volume est complété avec de l'eau distillée, ainsi une solution 0.5 M d'acide sulfurique est obtenue. La température des essais est égale à $25^\circ C$.
- L'autre solution est une solution inhibitrice qui contient une solution d'acide sulfurique avec un volume de l'extrait de la substance naturelle comme inhibiteur. Pour la préparation de la solution inhibitrice, une solution initiale d'acide sulfurique avec un volume précis de l'extrait des galls du pistachier de l'Atlas sous une agitation magnétique à l'aide d'un barreau aimanté.

II-3. Dispositif expérimental

Les études de polarisation ont été effectuées dans une cellule double parois en verre pyrex décontenance 500 ml. La double paroi permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté avec trois électrodes comprenant l'acier (X-70) comme électrode de travail, une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de référence au calomel saturé.

Les électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques sont immergées dans une solution électrolytique (H_2SO_4 1N) en absence (blanc) et en présence de l'extrait des galls du pistachier de l'Atlas, et connectées à un Potentiostat modèle (PGP 201), relié à un ordinateur PC qui permet l'acquisition des données (Figure III. 9).

Les données sont traitées grâce au logiciel (Volta Maser4). Les courbes de polarisation Potentiodynamique anodiques et cathodiques, sont enregistrées à une

vitesse de balayage de 1 mV /min, après 20 min d'immersion de l'électrode dans la solution. Les pentes de Tafel cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) et les densités de courant de corrosion sont obtenues graphiquement par l'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique extrapolées au potentiel de corrosion.



Figure III.9 : Dispositif Expérimental de la technique Potentiostatique

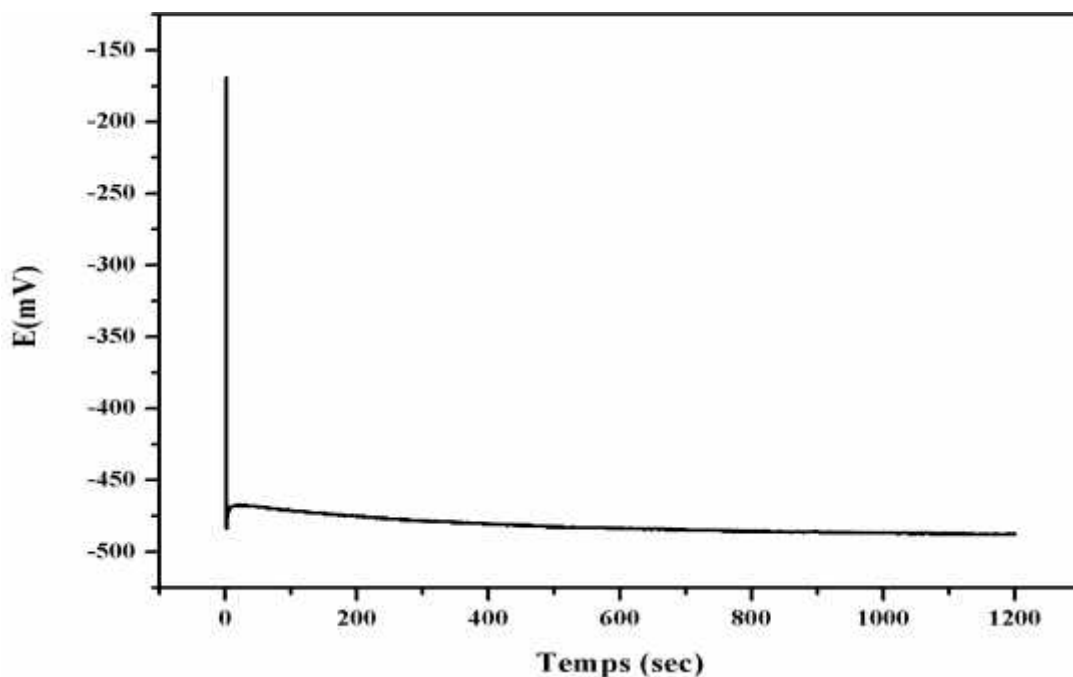


Figure III.10 : Variation de potentiel libre en fonction du temps en milieu H_2SO_4 à $25C^\circ$ pour l'acier X-70.

III- La matière végétale

La substance naturelle est extraite à partir des galles de pistachier de l'Atlas provenant de la région d'El-Ghicha-Laghouat.

Pistacia atlantica (Figure III.10) est une espèce endémique de l'Afrique du Nord [44] qui se développe sous l'étage bioclimatique aride et accessoirement sous l'étage semi-aride [45]. En Algérie, elle se régénère et se développe aussi bien dans les dayas, les lits d'oueds que dans les endroits les plus arides où peu d'espèces d'arbres peuvent s'établir et se développer.



Figure III.11 : photo de Pistachier de l'atlas

Les galles développées sur les feuilles de *Pistacia atlantica* (figure III.11 et III.12) appelées **aff's** en Algérie, et selon [46], **qwawas** au Maroc, sont source de tannins [47]. La galle s'utilise au Maroc en poudre mélangée au henné, dans les soins de la chevelure. Les feuilles du pistachier, sont utilisées dans la région de Boussaâda et Laghouat (Algérie) pour raffermir et pour traiter la peau de chèvre servant à garder l'eau au frais (Elguerba).

La classification botanique de *Pistacia atlantica* est comme suit [48].

- Règne : Planta.
- Embranchement : Spermaphytes.
- Sous-embranchement : Angiospermes.
- Classe : Dicotylédones.
- Sous classe : Dialypétales.
- Ordre : Térébinthales.
- Famille : Anacardiées.
- Sous famille : Rhoidées (Anacardiées).
- Genre : *Pistacia*
- Espèce : *Pistacia atlantica*



Figure III.12: photos des galles développées sur les feuilles de *Pistacia atlantica* à un stade précoce (A) et (B) -région d'El-Ghicha, Laghouat- .



Figure III.13 : photo des galls de pistachier de l'Atlas récoltées à un stade de développement avancé.

III-1. Préparation de l'extrait :

Les propriétés des produits utilisés pour l'extraction de la substance naturelle à partir des galls du pistachier de l'Atlas sont portées sur le tableau III.2.

Tableau III.2 : les produits utilisés pour l'extraction.

Produits	Propriétés
Acétone (C ₃ H ₆ O)	M=58.08g/mol, 99% , d=0.79
Dichlorométhane(CH ₂ Cl ₂)	M=84.93g/mol
Ether de pétrole	
Méthanol (CH ₄ O)	M=32.04g/mol, 99%
Diméthylsulfoxyde (C ₂ H ₆ SO)	
Sodium anhydre (Na ₂ SO ₄)	M=142.04g/mol,99.9%
Acétate d'éthyle (C ₄ H ₈ O ₂)	M=88.11g/mol,99.4%,d=0.898-0.900

L'extraction a été faite selon deux méthodes : macération à froid et extraction par la méthode Soxhlet. Le tableau nous donne les abréviations de nos extraits obtenus.

Tableau III.3 : représente les abréviations de nos extraits

Méthode de l'extraction	Solvant de l'extraction	
<i>macération</i>	acétone	EX. M. Acétone
	<i>Ether de pétrole</i>	EX. M. P.E
	<i>Acétate d'éthyle</i>	EX .M. A.E
<i>Extracteur soxhlet</i>	Ether de pétrole	EX.S. P.E
	Dichlorométhane	EX.S. DCM
	Acétone	EX.S. Acétone
	Méthanol	EX.S. Méthanol

III-1-1. Extraction par Macération

Les galls du pistachier de l'Atlas ont été nettoyés, séchés pendant trois jours à l'étuve (40 C°), et (Figure III.13).



Figure III.14 : les galls du pistachier de l'Atlas en poudre fine

10g de la substance naturelle a été macérée deux fois avec le solvant d'extraction (acétone / eau distillé ; (V : V /7 :3)) dans un erlenmeyer (2000 mL)

figure III.14 sous agitation, avec renouvellement du solvant chaque 24 heures à température ambiante.



Figure III.15 : montage de l'extraction par macération

Après filtration du mélange avec le papier filtre puis élimination de l'acétone par évaporateur rotatif. La solution a été soumise à une extraction liquide- liquide en utilisant des solvants de polarité croissante.

En premier lieu, l'éther de pétrole (50mL) a permis d'avoir deux phases : *phase organique et phase aqueuse*. La phase aqueuse obtenue est soumise à son tour à une extraction liquide-liquide par l'acétate d'éthyle (50mL) plusieurs fois jusqu'à ce que le dernier extrait soit incolore. Les phases organiques obtenues d'acétate d'éthyle et de l'éther de pétrole ont été séchées avec le sulfate du sodium anhydre (Na_2SO_4) pour éliminer les traces d'eau et filtrées afin d'éliminer les cristaux. Les extraits obtenus sont évaporés et séchés à l'air libre, puis l'ajout d'un volume de 5mL de méthanol pour l'extrait obtenu à partir d'acétate d'éthyle et l'extrait de la phase aqueuse, et 5mL de diméthylsulfoxyde sont ajoutés à l'extrait obtenu à partir d'éther de pétrole. Les différentes étapes de macération sont illustrées sur l'organigramme suivant, figure III.15.

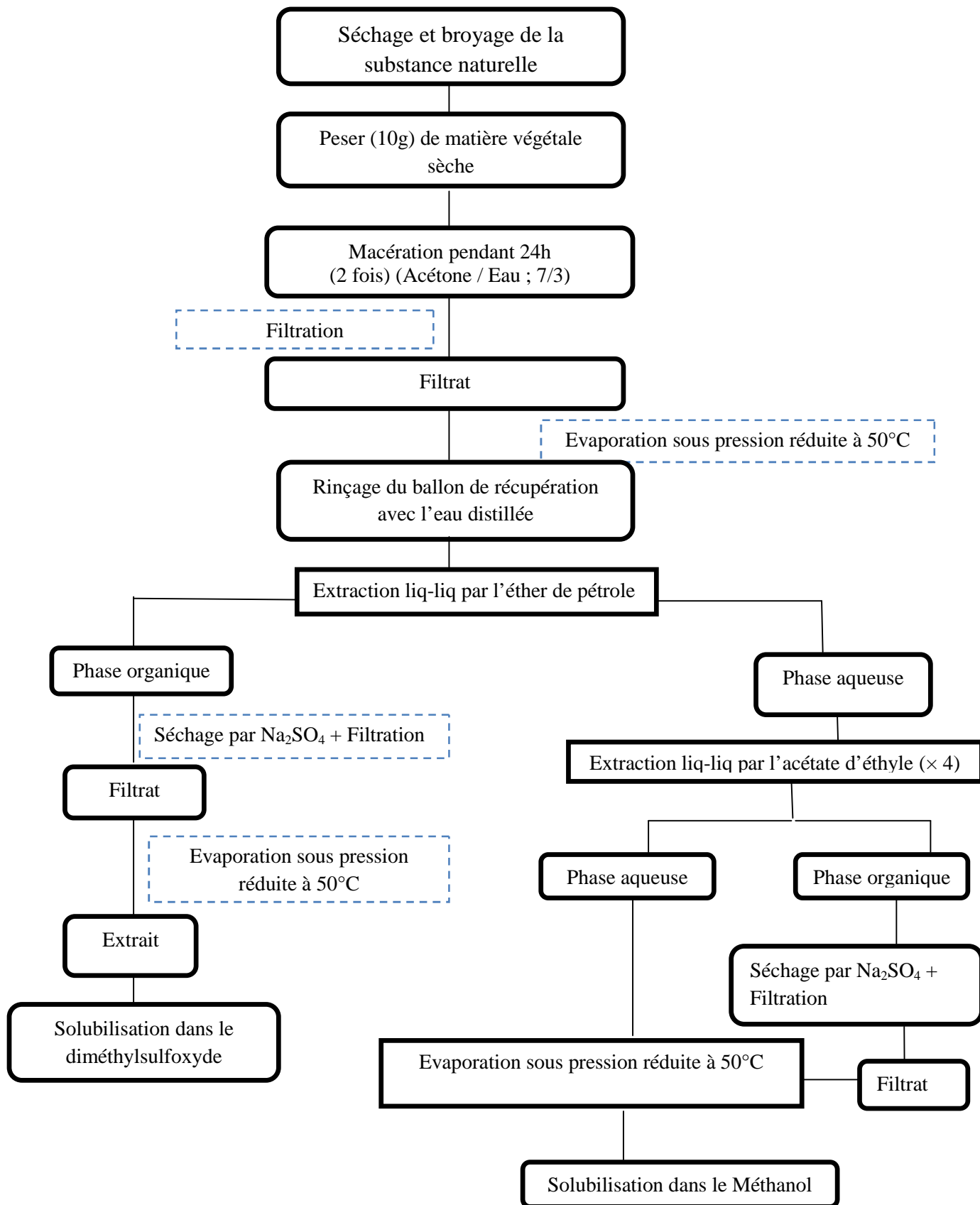


Figure III.16 : Organigramme de l'extraction à froid par macération

➤ **Détermination du rendement d'extraction par macération:**

Les rendements d'extraction ont été déterminés à partir de la formule suivante :

$$R\% = \frac{\text{masse d'extrait}}{\text{masse de la matière végétale}} \times 100$$

Avec : *masse de la matière végétale* = 10g

Les masses des différents extraits obtenus sont portés sur le tableau III.4.

Tableau III.4 : les masses des extraits obtenus par macération

<i>La plante</i>	<i>Solvant d'extraction</i>	<i>Flacon vide</i>	<i>Avec l'extrait</i>	<i>La masse de l'extrait en (g)</i>
	<i>Ether de pétrole</i>	17.07	17.10	0.02
	<i>Acétate d'éthyle</i>	21.22	21.50	0.28
	<i>Acétone</i>	20.98	21.31	0.33

Le tableau III.5 résume les rendements calculés pour les trois solvants utilisés, l'analyse des valeurs révèle que le rendement le plus élevé est obtenu avec l'acétone.

Tableau III.5 : La teneur, l'aspect et la couleur des extraits obtenus à partir d'une extraction (Acétone/eau).

<i>L'extrait</i>	<i>Aspects et couleur</i>	<i>R(%)</i>
<i>EX(P.E)</i>	Visqueux transparent	0.28
<i>EX(A.E)</i>	Visqueux miel	2.74
<i>EX(Acétone)</i>	Visqueux marron	3.3

III-1-2. Extraction par Soxhlet

60.37g de poudre de galls du pistachier de l'atlas ont été placés dans une cartouche à cellulose dans le corps de l'extracteur de Soxhlet fixé sur le ballon contenant le solvant, ce dernier est chauffé au reflux pendant 5 à 6 heures figure III.16.

Les quatre solvants, l'éther de pétrole, le dichlorométhane, l'acétone et le méthanol ont été utilisés dans cette méthode.

Après l'achèvement de l'extraction, le solvant est éliminé en utilisant un évaporateur rotatif à 50°C. Les extraits obtenus sont laissés à sécher à l'air libre.

Par la suite, les extraits obtenus par l'acétone et le méthanol sont solubilisés par l'ajout de 5mL de méthanol et ceux obtenus par l'éther de pétrole et le dichlorométhane par l'ajout de 5mL de diméthylsulfoxyde, tous les extraits sont conservés à 4°C. Les différentes étapes suivies pour cette extraction sont illustrées sur l'organigramme suivant.



Figure III.17: montage de l'extracteur soxhlet

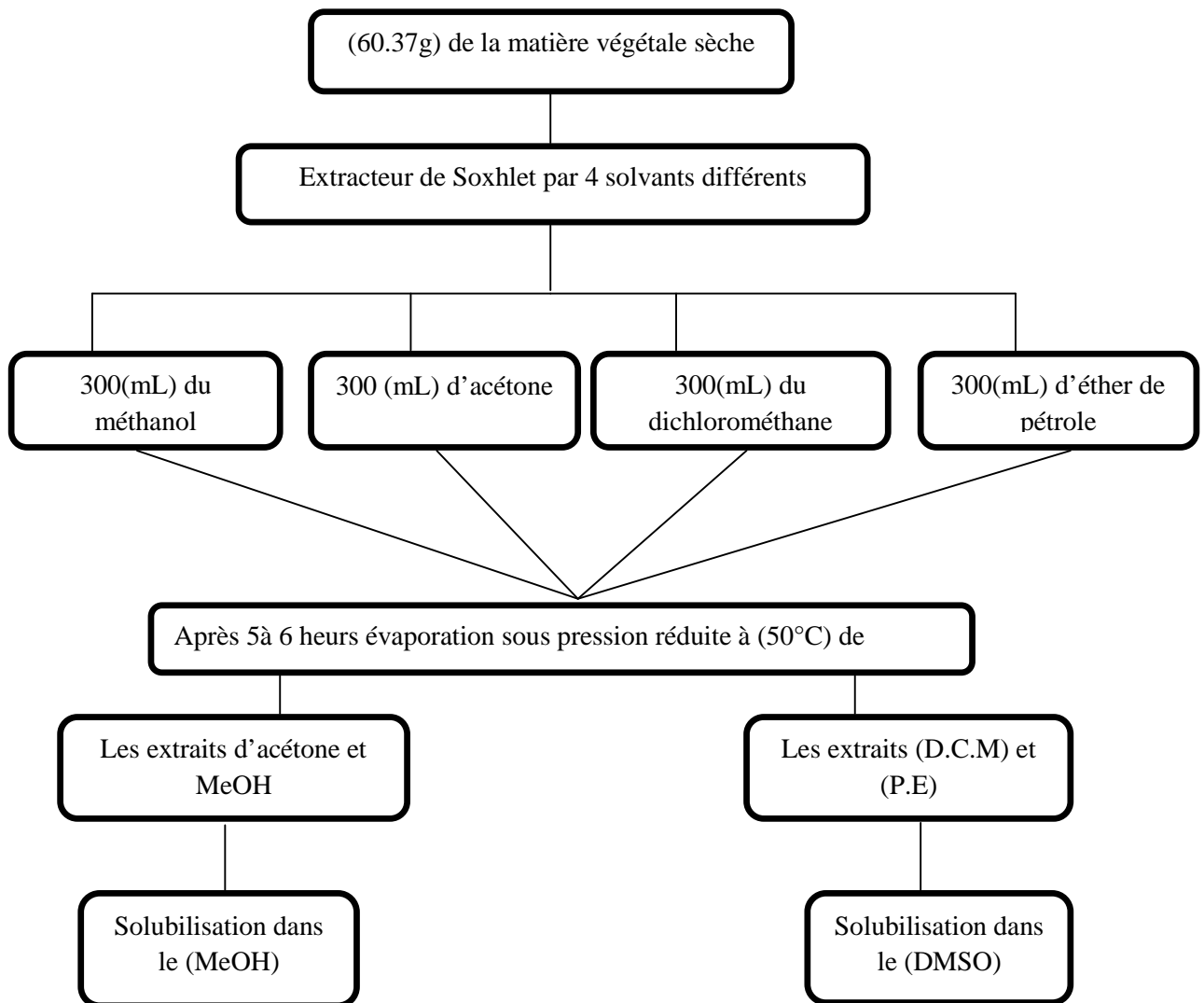


Figure III.18 : Organigramme de l'extraction par Soxhlet

➤ **Détermination de rendement d'extraction :**

Les rendements d'extraction ont été déterminés selon la formule suivante :

$$R\% = \frac{\text{masse d'extrait}}{\text{masse de la matière végétale}} \times 100$$

Avec : la masse de la matière végétale = 60.37g

Les masses des différents extraits sont portés sur le tableau III.6.

Tableau III.6 : masses des extraits obtenus.

La plante	Solvant d'extraction	Flacon vide	Avec l'extrait	La masse de l'extrait masse en (g)
	Ether de pétrole	16.66	19.16	2.50
	Dichlorométhane	17.23	17.94	0.70
	Acétone	16.44	16.97	0.53
	Méthanol	38.28	49.66	11.38

Le tableau III.7 résume les rendements calculés pour les quatre solvants utilisés dans l'extracteur de Soxhlet. L'analyse des valeurs révèle que le rendement le plus élevé est obtenu avec le méthanol.

Tableau III.7 : La teneur, l'aspect et la couleur des extraits obtenus à partir d'une extraction par Soxhlet.

L'extrait	Aspects et couleur	R(%)
EX(P.E)	Visqueux moutarde	4.14
EX(DCM)	Visqueux vert olive	1.16
EX(Acétone)	Visqueux marron	0.87
EX(Méthanol)	Visqueux marron foncé	18.87

D'après les résultats des deux méthodes d'extraction utilisées, nous remarquons que les teneurs des extraits obtenus par macération varient de 0.28 à 3.3% alors que ceux obtenus par l'extracteur de Soxhlet de 0.87% à 18.87%. Les valeurs les plus élevées sont donc, retrouvées pour l'extraction par Soxhlet. Ceci, pourrait être expliqué par la nature des composés phénoliques de notre matière végétale.

III-1-3. Identification des extraits par FTIR

Une fois les différents extraits obtenus, nous avons tenté d'analyser ces substances par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin d'identifier les différentes fonctions chimiques. La figure III.18 représente les différents spectres obtenus.

D'après [2] quarante trois (43) composés différents ont été identifiés dont l' α -pinène, le β -pinène et le sabinène, comme composés majoritaires, avec une activité antioxydante faible.

Les spectres obtenus dans des différents solvants de la substance naturelle, présentent la même allure globale mais avec une différence dans l'intensité des pics; ainsi le spectre de l'extrait au solvant méthanol présente les pics les plus intenses comparativement aux autres solvants, ce qui confirme le taux maximal obtenu lors de l'extraction.

La présence d'une vibration observée dans la région de $2250\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ indique la présence de la molécule d'eau et le pic dans la région $1100\text{(cm}^{-1}\text{)}$ contient le cycle aromatique et entre $1500\text{-}1600\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ représentent généralement C=C (stretching), dans la région $1400\text{-}1500\text{(cm}^{-1}\text{)}$ est généralement attribuée à la déformation de C-H, dans la région $1775\text{-}1720\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ c'est désigné la présence du l'ester C=O. Tous les extraits montrent des pics dans la région $2950\text{-}2500\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ Ceux-ci représentent généralement l'alcane C-H, à $3400\text{(cm}^{-1}\text{)}$ est présent avec une bande large qui représente le groupe -OH.

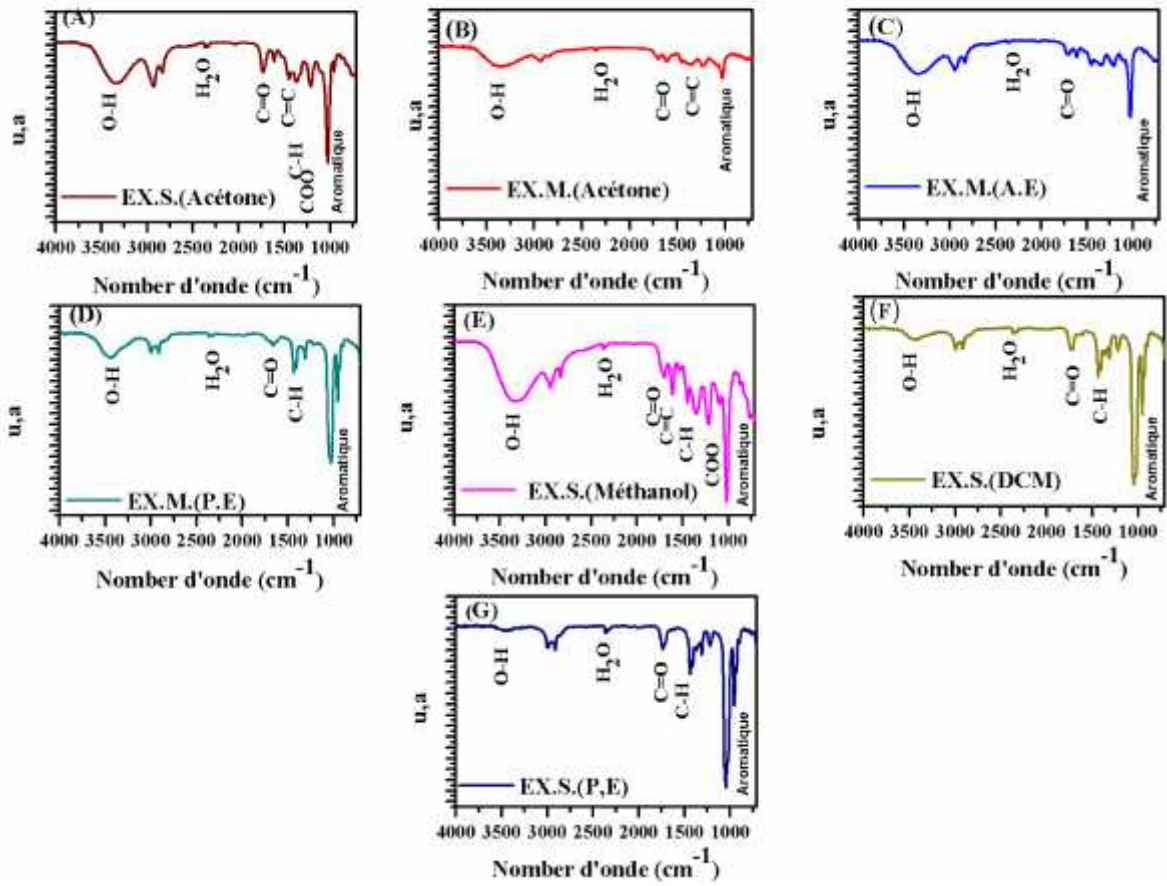


Figure II.19: Les spectres FTIR obtenus dans des différents solvants de la substance naturelle

Chapitre IV-
Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'évaluation électrochimique de l'extrait de la substance naturelle contre la corrosion de l'acier X70 en milieu H_2SO_4 1N.

I- Etude du comportement électrochimique de l'acier X-70 en milieu H_2SO_4 1N à 25°C

I- 1. Mesures électrochimiques

I- 1-1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$

Avant d'étudier le comportement du métal plongé dans un milieu inhibé, il est nécessaire de bien connaître le comportement électrochimique de l'interface métal/milieu agressif. Des essais électrochimiques ont été donc réalisés en milieu acide sulfurique 1N à 25°C et avec une agitation permanente de la solution à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de rotation du barreau aimantée de 100 tr/min; l'agitation est un facteur qui favorise les échanges des espèces entre le matériau et la solution en permettant d'homogénéiser la solution électrolytique.

Après le tracé du potentiel libre, l'électrode de travail est polarisée dans une plage de potentiel choisie de part et d'autre du potentiel à circuit ouvert ; conformément à la condition de Tafel. On impose, en programmant le logiciel, un balayage Potentiostatique autour du potentiel de corrosion à une vitesse de 1 mV/sec. La plage de potentiels choisie est comprise dans l'intervalle [-800,0] mV/ECS. La courbe obtenue est représentée sur la Figure IV.1.

Le tableau IV.1 regroupe les paramètres cinétiques calculés à partir des droites de Tafel, pour l'acier X-70 plongé dans l'électrolyte acide sulfurique 1N à la température fixe de 25 °C.

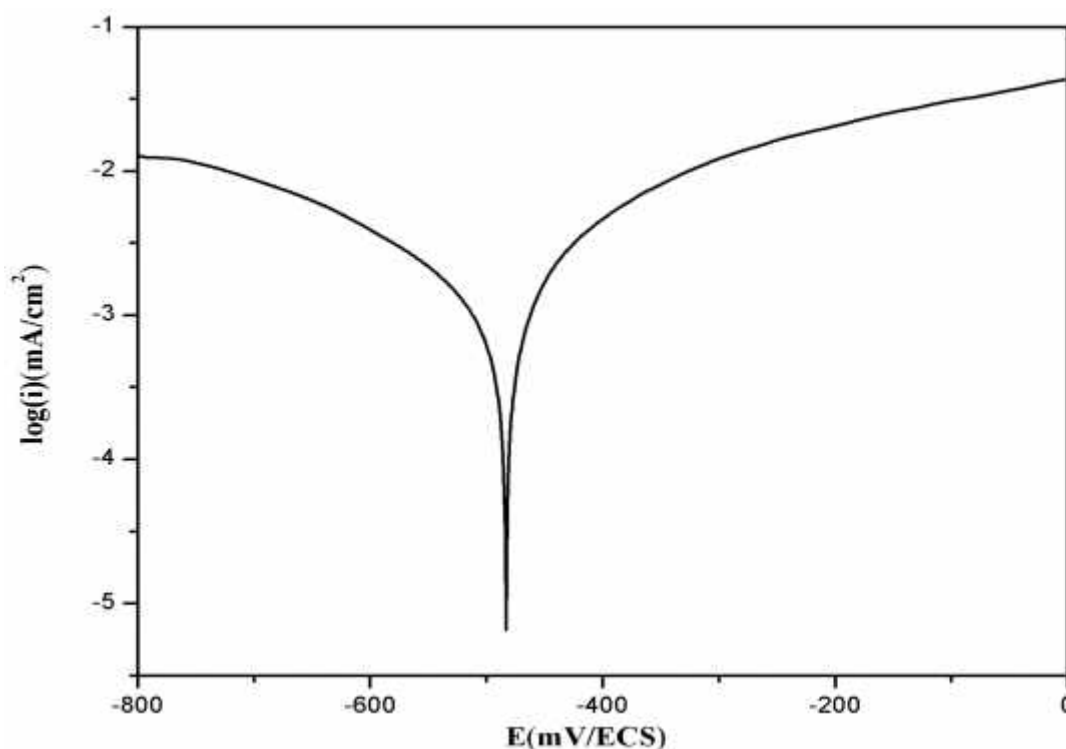


Figure IV.1 : Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ de l'acier X-70 dans le H_2SO_4 1N.

Le domaine anodique qui s'étale dans une plage de potentiel de [-483 à 0] mV/ECS exhibe un accroissement continu du courant en fonction du potentiel correspondant à une oxydation progressive du fer, élément de base de l'acier X-70, selon la réaction suivante :

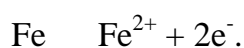
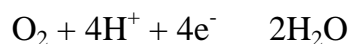


Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques à l'acier X-70 dans le milieu H_2SO_4 1N.

E_{corr} (mV/ECS)	a (mV/dec)	$-c$ (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
-483	125.1	206.9	1.0739	24.30

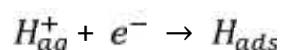
Le domaine cathodique s'étend dans un intervalle de [-800 à -483] mV/ECS, qui est observable vers les potentiels les plus électrochimiques négatifs représente la réduction

d'un oxydant de la solution, et puisque le milieu est un acide naturellement aéré, deux réactions de réduction sont probables l'une aux fortes surtensions attribuée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous selon la réaction suivante :



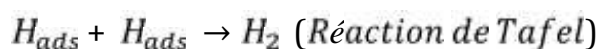
Aux faibles surtensions, domaine tafélien, la réaction de réduction de l'hydrogène produit par l'acide, on admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives.

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

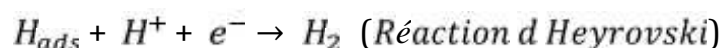


L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

Soit purement chimique :



Soit électrochimique :



Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme majoritairement d'activation pure [50].

I- 1-2. Effet de la température

Dans le but de déterminer les grandeurs thermodynamiques, nous avons étudié l'effet de la température sur les paramètres cinétiques. Différentes températures de travail ont été choisies, ainsi les températures sont ; 25, 35, 45, 55 et 65°C. Les

courbes de polarisation obtenues dans un milieu H_2SO_4 1N dans la gamme de température citée ci-dessus sont présentées dans la figure IV.2.

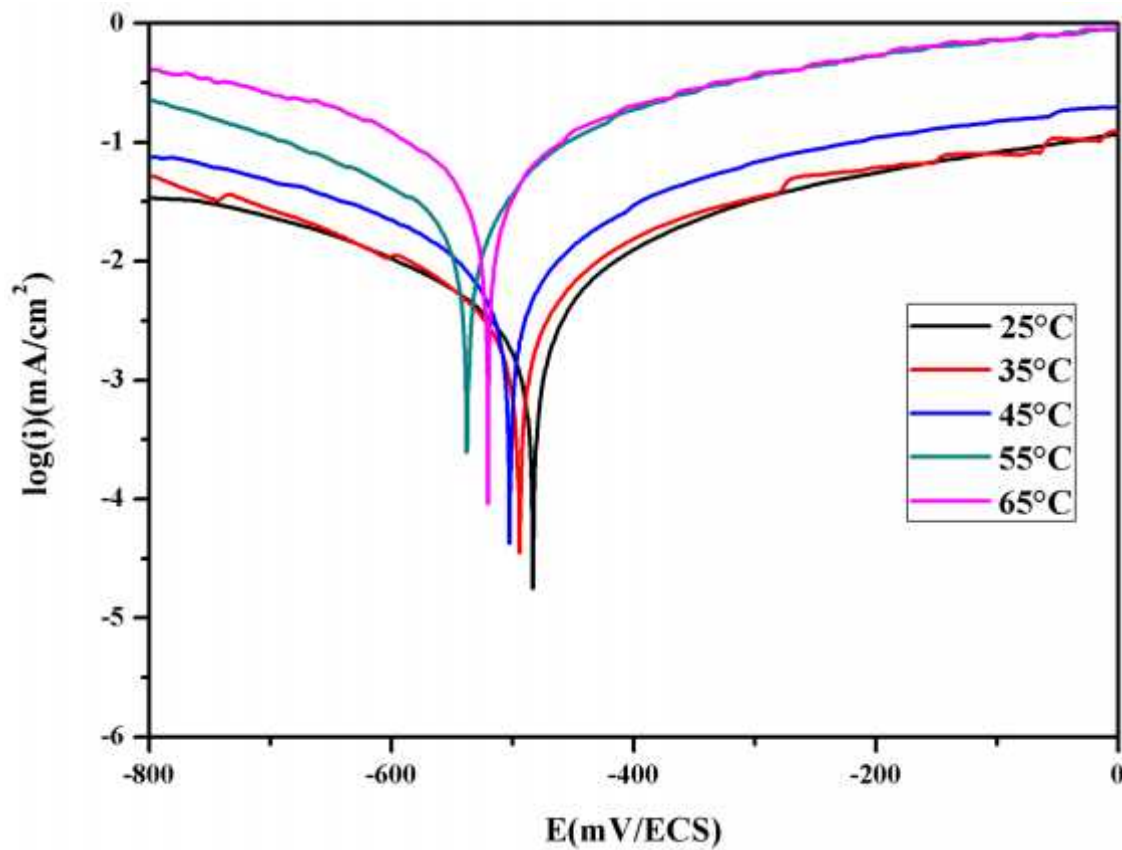


Figure IV.2: Coubes de polarisation pour l'acier X-70 dans la solution H_2SO_4 à différentes températures.

Les valeurs des densités du courant de corrosion (i_{corr}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) en fonction de la température sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier X-70 dans H₂SO₄ 1N à différentes températures

T (°C)	E (mV/ECS)	a (mV/Dec)	- c (mV/Dec)	i _{cor} (mA/cm ²)	R _p (.cm ²)
25	-483	125,1	206,9	1,0739	24,3.
35	-494	88,3	120,4	2,0378	8.00
45	-502	83,4	89,9	3,3373	3,84
55	-537	106,3	178,6	3,6732	5,52
65	-520	135	148,8	7,0654	2,92

D'après les résultats obtenus, les densités de courant cathodiques augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 65°C ; d' autre part les branches cathodiques sont quasiment parallèles, indiquant que la réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température choisi. Afin de mettre en évidence ce comportement ; d'après la lecture en à titre d'exemple les courants au potentiel de -700 mV/ ECS. Le tableau-IV.3 illustre les valeurs du courant cathodique calculé à ce potentiel.

Tableau IV.3 : les valeurs du courant cathodique à E= -700 (mV/ ECS)

T (°C)	25	35	45	55	65
(i) (mA/cm ²)	23.55	27.23	48.42	113.24	277.65

En ce qui concerne les branches anodiques, généralement les courants augmentent avec l'élévation de la température, de la même manière nous avons calculé la densité de courant au potentiel de -200 (mV/ ECS) le tableau IV.4 illustre les valeurs du courant anodique calculer à ce potentiel.

Tableau IV.4 : les valeurs du courant anodique à E= -200 (mV/ ECS)

T (°C)	25	35	45	55	65
(i) (mA/cm ²)	54.83	75.63	110.84	527.59	616.31

D'après les résultats indiqués sur le tableau, nous pouvons constater que:

- ✓ Généralement le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs électro-négatives, sauf aux températures de 55 et 65°C où les potentiels sont respectivement (-537 et -520 mV/ ECS).
- ✓ Les densités de courant de corrosion (i_{cor}) augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 65°C, ainsi comme nous pouvons le remarquer dans le tableau IV.2 le courant de corrosion a augmenté de plus de six fois lorsque la température augmente de 25°C à 65°C.

La figure IV.3 illustre bien l'effet de la température sur la résistance et la vitesse à la corrosion de l'acier X-70 en milieu acide sulfurique 1N.

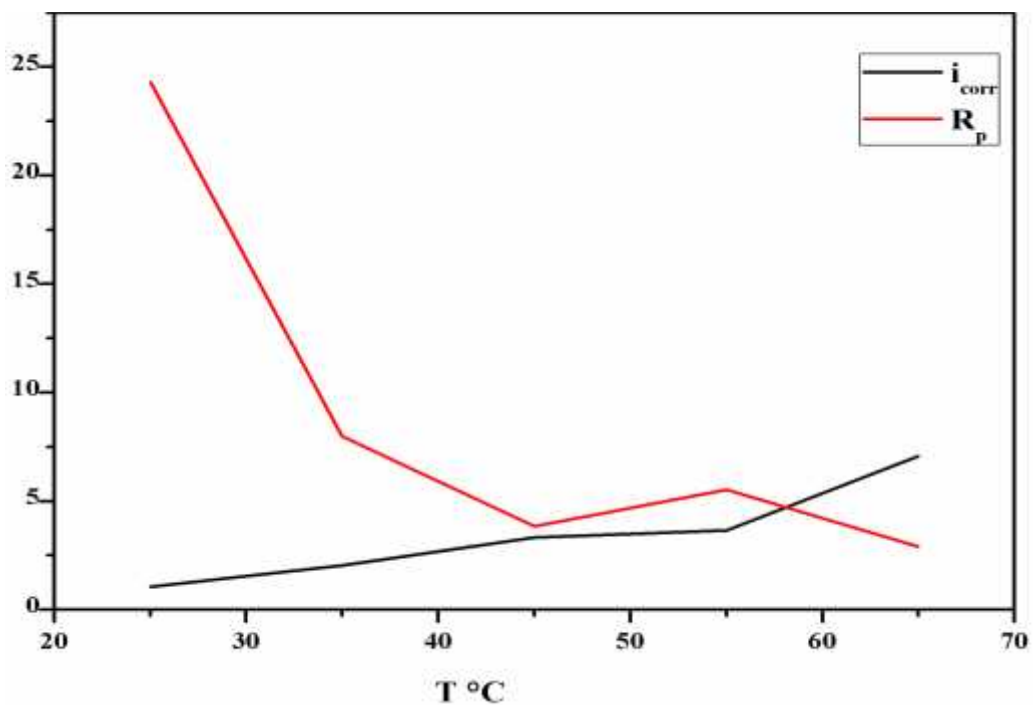


Figure IV.3 : Courbes de variations du courant de corrosion et la résistance de polarisation en fonction de la température.

I- 1-3. Calcul des paramètres thermodynamiques

- **Détermination de l'énergie d'activation**

La dépendance de type Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion à différentes températures, selon la relation suivante.

$$i_{cor} = K \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (\text{éq.IV.1})$$

Où i_{cor} est la densité du courant de Tafel ($A.cm^{-2}$) ; K une constante (facteur préexponentiel), E_a l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$) ; R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K).

La Figure IV.4 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\ln(i_{cor}) = f(1/T)$ est une droite. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à la corrosion (tableau IV.5).

La température a un grand effet sur le taux de corrosion électrochimique du métal. Dans le cas de la corrosion en milieu acide, le taux de corrosion augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, car la surtension de la réaction d'évolution de l'hydrogène diminue [51].

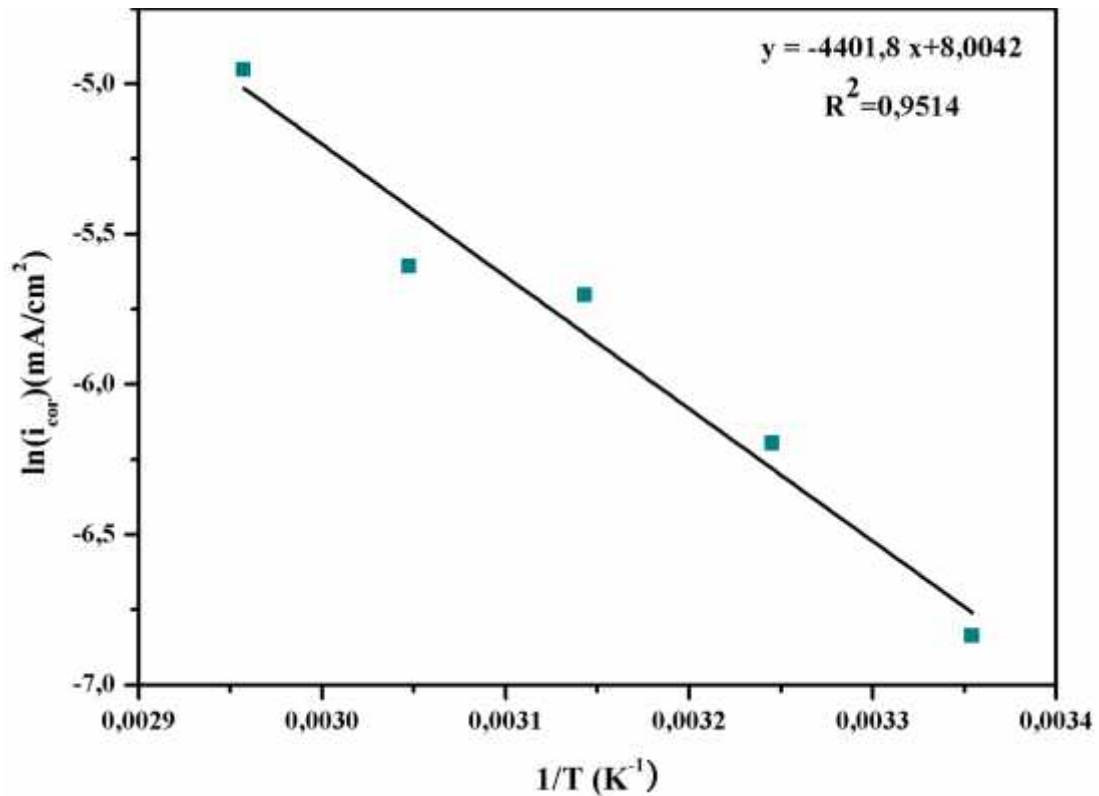


Figure IV.4: Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier X-70 pour H₂SO₄ 1N.

Pour obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, des grandeurs thermodynamique ; A savoir l'énergie d'activation (E_a); l'enthalpie (H_a^0) et l'entropie (S_a^0) ils sont calculés en utilisant la loi d'Arrhenius (éq. IV.2) et l'autre formulation alternative de l'équation d'Arrhenius (éq. IV.3) [52].

$$\ln(i) = \ln A - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (\text{éq. IV.2})$$

$$i_{cor} = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (\text{éq. IV.3})$$

Où i_{cor} est le taux de corrosion, R est la constante universelle des gaz parfait, T est la température absolue, A est le facteur pré-exponentiel, h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹) et N est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹). Le tracé de $\ln(i_{cor})$ fonction de $1/T$ pour la corrosion de l'acier dans H₂SO₄ 1 N (figure IV.4) qui permet de calculer l'énergie d'activation reportée dans le tableau IV.5.

A partir de l'équation éq IV.3, il en résulte l'expression éq IV.4 ; qui nous permet de tracer la variation de $\log (i_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N selon la figure IV.5. Cette relation permet de calculer les variations de l'enthalpie et de l'entropie données dans le tableau IV.5.

$$\ln \left(\frac{i_{cor}}{T} \right) = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \quad (\text{éq. IV.4})$$

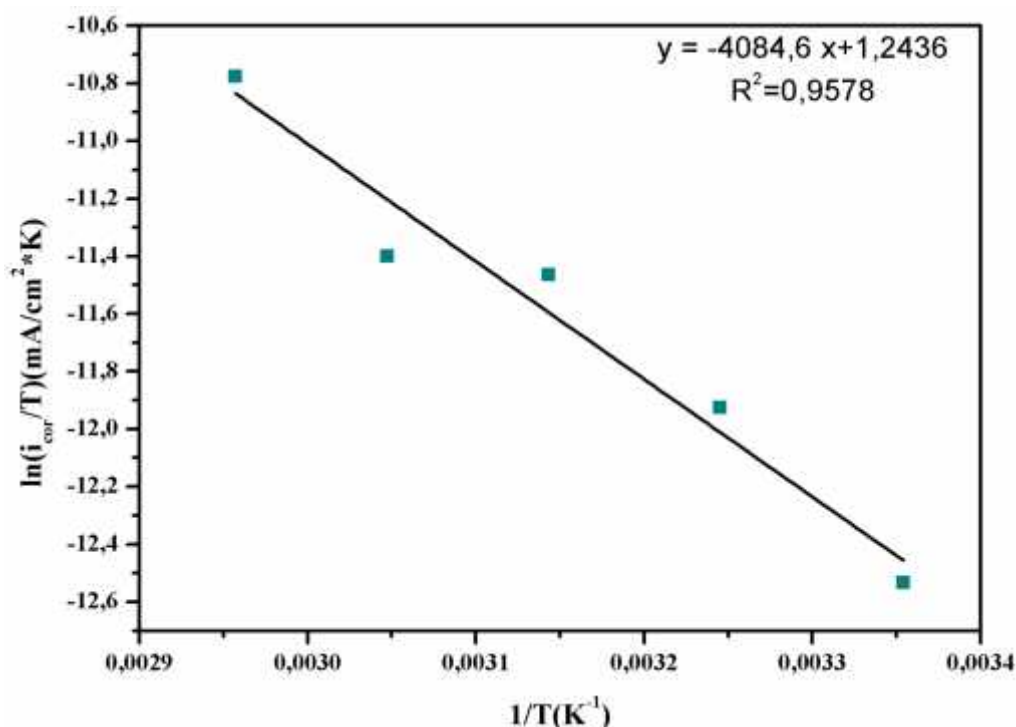


Figure IV.5 : Variation de $\log (i_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N.

Tableau IV.5 : Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H_2SO_4 1N.

Grandeur	
E_a (KJ/mol)	36.56
ΔH_{ads}^0 (KJ/mol)	33.95
ΔS_{ads}^0 (J/mol*K)	-187.11

Ces résultats seront discutés lors de l'étude de comparaison l'effet de l'inhibition par la substance naturelle.

II- Étude de l'effet d'inhibition des par la substance naturelle vis-à-vis de la corrosion de l'acier X-70 en milieu H₂SO₄ 1N

Vue les résultats obtenus dans la caractérisation de la substance naturelle ; à savoir le rendement le plus élevé obtenu pour le solvant méthanol, il est donc évident de tester cet extrait comme inhibiteur de corrosion de l'acier X-70 en milieu H₂SO₄.

II-1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X70 en milieu acide sulfurique H₂SO₄ 1N, en présence de différentes concentrations de l'extrait *des galles du pistachier de l'atlas* sont présentées dans la figure IV.6 ci-dessous à la température de 25°C.

Les différents volumes utilisés de la substance naturelle sont reconvertis en concentration massique selon le tableau IV.6 ; sachant que la masse volumique de la substance est de 2.276 Kg/L.

Tableau IV.6 : concentration de l'inhibiteur

<i>Volume (μL)</i>	<i>Concentration (mg/L)</i>
<i>40</i>	90
<i>60</i>	136
<i>80</i>	182
<i>100</i>	227
<i>120</i>	272

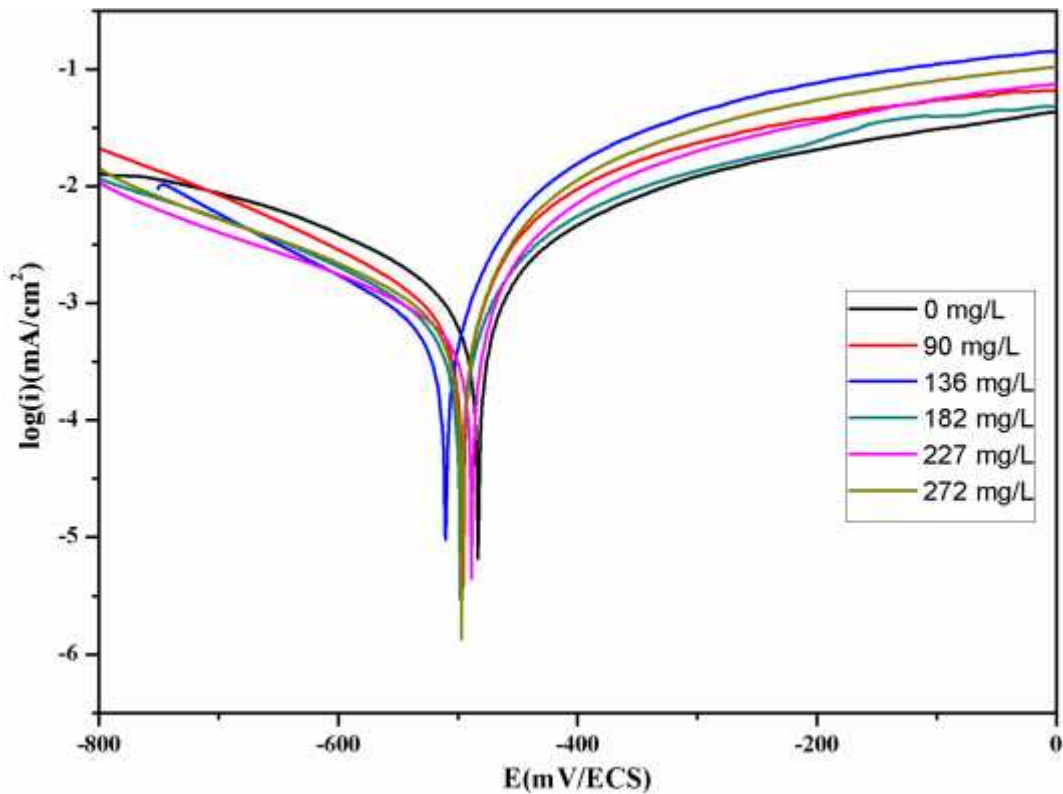


Figure IV.6 - Courbe de Tafel $\log i=f(E)$ de l'acier X-70 dans le H_2SO_4 1N à différents concentrations de l'inhibiteur.

Le tableau IV.7 regroupe l'ensemble des valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues ; à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (β_c), la pente de Tafel anodique (β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion E (%) qui est définie par :

$$E\% = \frac{i_{\text{cor}} - i_{\text{cor}}^{\text{inh}}}{i_{\text{cor}}} \times 100 \quad (\text{éq IV.5})$$

Où i_{cor} et $i_{\text{cor}}^{\text{inh}}$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

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

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 dans H₂SO₄ 1N sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.

<i>C(mg/L)</i>	<i>E_{corr}(mV/ECS)</i>	<i>a_a(mV/dec)</i>	<i>a_c(mV/dec)</i>	<i>i_{corr}(mA/cm²)</i>	<i>R_p(.cm²)</i>	<i>E(%)</i>
0	-483	125,1	206,9	1,0739	24,3	-
90	-496	67.1	174.1	0.7374	24.51	31.33
136	-510	58	185.2	0.5705	30.77	46.88
182	-498	83.0	181.3	0.5705	35.90	46.88
227	-488	59.1	210.3	0.5303	30.46	50.61
272	-497	60.5	192.8	0.6545	26.82	39.05

L'analyse du tableau et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater ce qui suit :

- Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant, avec une légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, par exemple à E= -700 (mV/ECS) tableau IV.8.

Tableau IV.8 : les valeurs du courant cathodique à E= -700 (mV/ ECS) en présence de l'inhibiteur.

<i>Concentration</i>	0	90	136	182	227	272
<i>(mg/L)</i>						
<i>(i) (mA/cm²)</i>	8,89	8,53	6,01	5,40	4,09	5,27

- La substance naturelle ralentie la vitesse de la réaction cathodique, cependant, les branches anodiques ne semblent pas suivre une évolution proportionnelle à la concentration de la substance naturelle. Ceci nous amène à conclure que cet inhibiteur est de type cathodique.

À la lumière des résultats obtenus nous pouvons constater ce qui suit

- Le potentiel de corrosion se déplace d'abord vers les valeurs électro-négatives aux faibles concentrations de la substance naturelle (i.e. jusqu'à 136 mg/L) au-delà de cette concentration et jusqu'à la concentration optimum (227 mg/L) le potentiel de corrosion tend vers les valeurs électro-positives à partir de cette concentration la surface du métal devient plus noble.
- En ce qui concerne les densités du courant de corrosion (i_{cor}) une nette diminution est constatée jusqu'à 136 mg/L, à partir de cette concentration une faible variation de i_{cor} est enregistrée. La valeur de i_{corr} la plus basse est obtenue à la concentration de (227 mg/L i.e. $V=100\mu\text{L/L}$). Ceci suggère qu'un film protecteur est formé sur la surface métallique ralentissant la dissolution du métal.

Cette substance a révélé des propriétés inhibitrices de corrosion de l'acier X-70 dans le milieu H_2SO_4 1N, ainsi nous avons obtenu un taux d'efficacité supérieure à 50% pour une concentration de (227 mg / L).

II- 2. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 25 °C à partir des valeurs de θ obtenue à partir des droites de Tafel. La plus répandue, « l'isotherme de Langmuir » qui est dérivé d'une adsorption monocouche sans interactions entre les espèces adsorbées a d'abord été examinées est généralement considérée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. La quantité adsorbée d'une espèce « i » est souvent exprimée par le taux de recouvrement de la surface du métal (θ), qui est calculé par la relation suivante :

$$\theta = 1 - \frac{i_{cor}}{i'_{cor}} \quad (\text{éq. IV.6})$$

Tel que i_{cor} et i'_{cor} sont les densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion. [51]

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{éq IV.7})$$

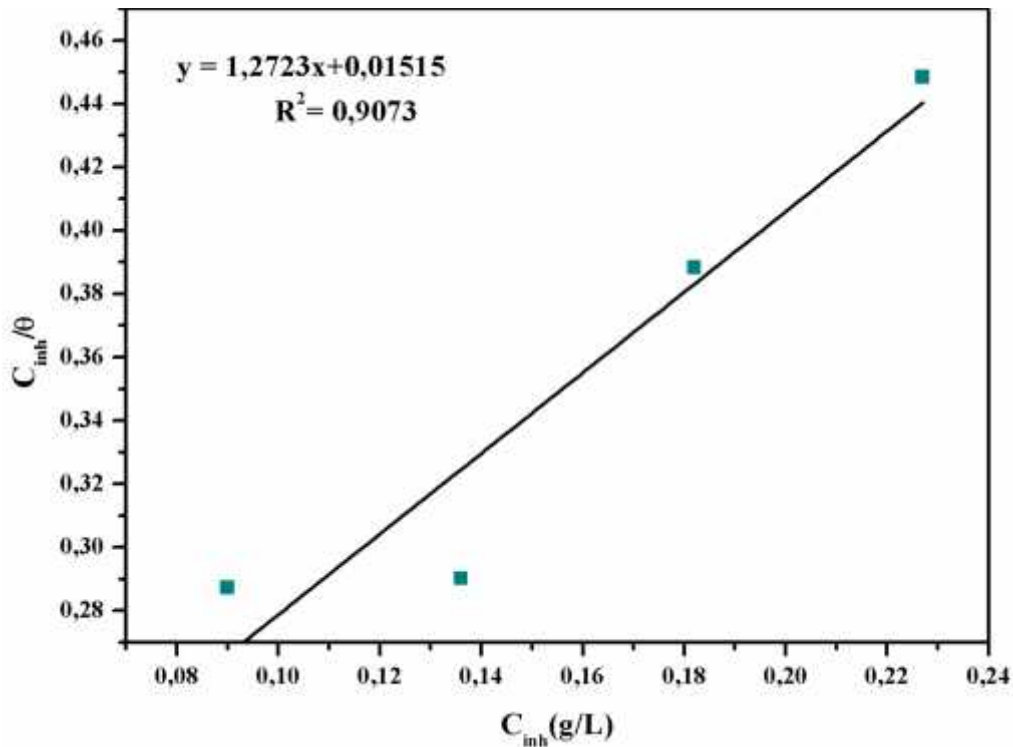


Figure IV.7 : Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N en présence de l'inhibiteur.

Le tracé de C_{inh}/θ en fonction de la concentration en extrait de la substance naturelle à 25°C présente une linéarité très acceptable avec valeur du coefficient de corrélation $R = 0,90$ figure IV.7, cela montre que l'adsorption de à la surface de l'acier X-70 en milieu acide sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de type Langmuir.

Les grandeurs thermodynamiques tableau IV.9 ont alors été calculées à partir du modèle de Langmuir : La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}), est calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C)$, puis l'enthalpie libre d'adsorption est déduite de la relation de Van't Hoff adaptée à notre cas:

$$K_{ads} = \frac{1}{1000} \exp \frac{G_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (\text{éq. IV.8})$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue en Kelvin et 1000 la concentration massique exprimée en mg/L des molécules d'eau remplacées par la substance naturelle lors du processus d'adsorption.

Tableau IV.9 : l'isotherme d'adsorption pour l'extrait *des galles du pistachier d'atlas* en milieu H₂SO₄ 1N de l'acier X-70

$K (mol^{-1}.l)$	G_{ads}^0 (KJ/mol)
6.60	-21.80

La valeur obtenue de G_{ads}^0 , est négative, ce qui indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Par ailleurs, les données de la littérature montrent que des valeurs de G_{ads}^0 voisines ou supérieures à (- 20 kJ/mol) sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption).

En revanche, des valeurs de G_{ads}^0 voisines ou inférieures à (- 40 kJ/mole) correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.

Dans le présent travail, et en accord avec la littérature, les valeurs de G_{ads}^0 trouvées (-40 < G_{ads}^0 < -20) nous permettent de conclure que nous avons un caractère à prédominance d'adsorption de type physique.

II.3. Effet de la température

Afin de mieux cerner l'action de cette substance sur la surface métallique, nous avons étudié l'effet de la température à la concentration optimum de la substance

naturelle; les températures ainsi choisies sont : 25, 35, 45, 55 et 65°C. Les courbes de polarisation obtenues dans H₂SO₄1N avec l'addition de 227mg / L de l'inhibiteur aux différentes températures sont présentées dans la figure IV.8.

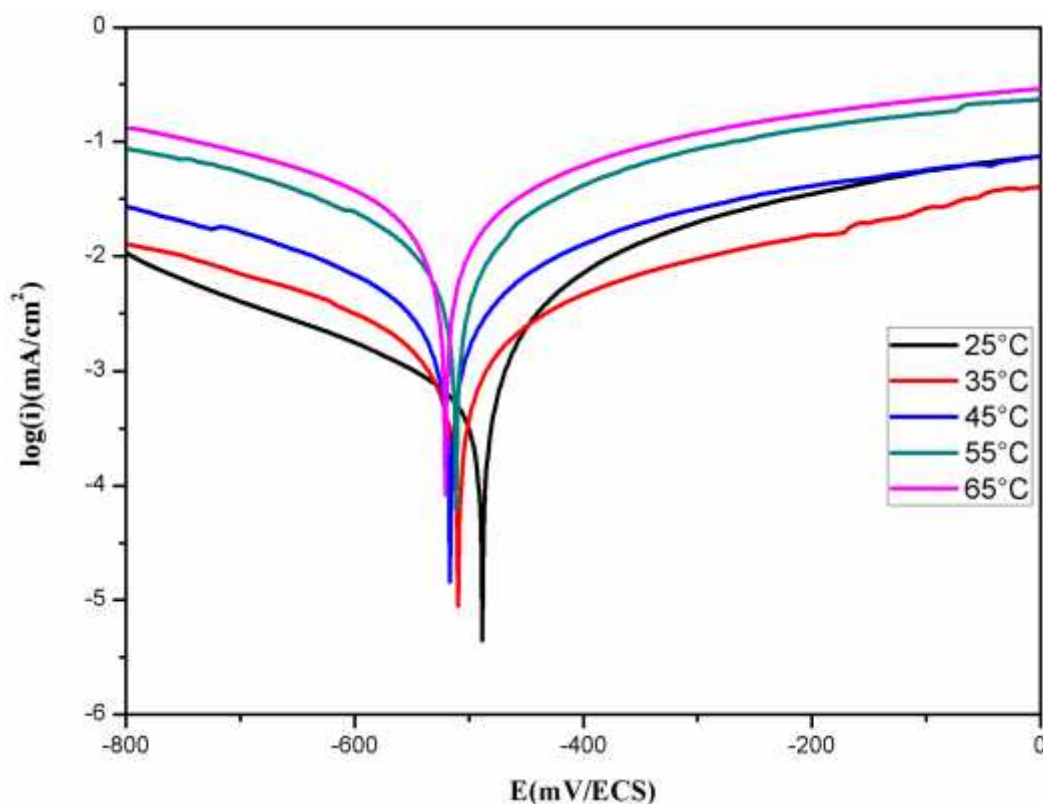


Figure IV.8: Coubes de polarisation pour l'acier X-70 dans la solution H₂SO₄ à différentes températures en présence d'inhibiteur.

D'après l'allure des courbes on remarque :

Généralement les densités de courants cathodiques et anodiques augmentent avec l'augmentation de la température. Le potentiel de corrosion de l'acier X-70 (E_{corr}) est modifié par l'accroissement de la température de 25 à 65°C en présence d'inhibiteur.

Les branches cathodiques présentent des allures parallèles, indiquant que la réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température. Le tableau IV.10 regroupe l'ensemble des résultats calculés à différentes températures.

Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier X-70 dans H₂SO₄ 1N en présence d'inhibiteur à différentes températures.

<i>T</i> (°C)	<i>E</i> (mV/ECS)	<i>a</i> (mV/dec)	<i>b</i> (mV/dec)	<i>i</i> _{corr} (mA/cm ²)	<i>R</i> _p (Ω.cm ²)
25°C	-488	59,1	210,3	0,5303	30,46
35°C	-509	183	218,2	1,2198	25,2
45°C	-516	163,1	205,1	2,6964	10,92
55°C	-511	120,1	158,7	6,9436	3,18
65°C	-520	179,4	191,5	14,5436	1,94

Il en ressort des résultats recueillis dans le tableau IV.10 ce qui suit:

L'augmentation de la température déplace le potentiel de corrosion vers les valeurs les plus électrochimiques favorisant ainsi la dissolution du métal dans l'environnement corrosif.

L'action de la température sur la cinétique électrochimique est bien illustrée par les valeurs des densités de courant de corrosion et la résistance de polarisation ; leur variation démontre l'action catalytique de la température sur le processus de corrosion.

II-3-1. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamique sont déterminées à partir de l'affinement des deux relations d'Arrhenius, selon éq. IV.2 et éq. IV.4.

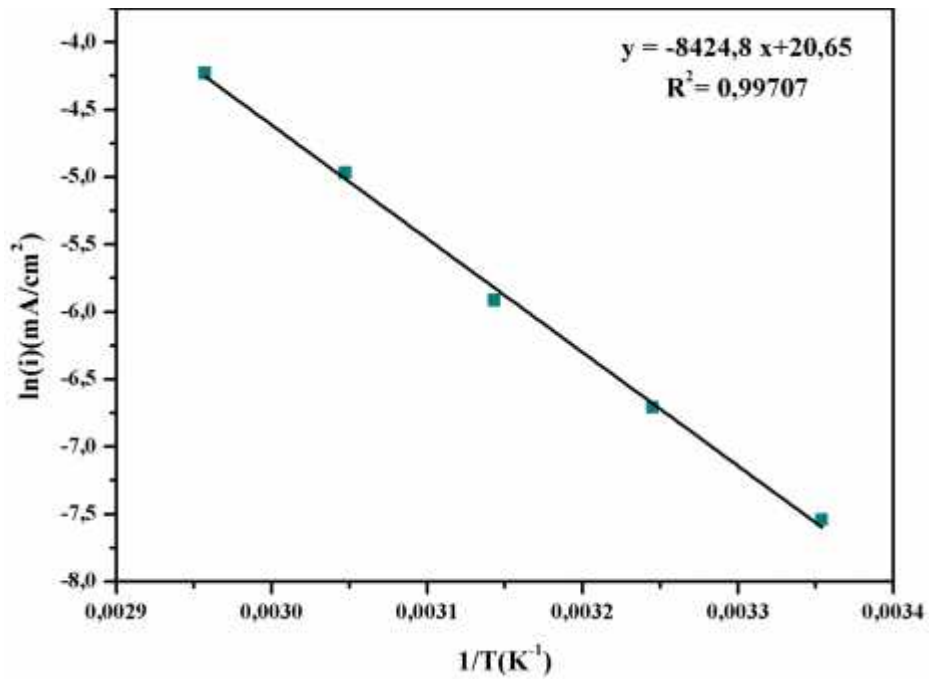


Figure IV.8: Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier X-70 pour H_2SO_4 1N à $C = 227$ mg/L l'inhibiteur.

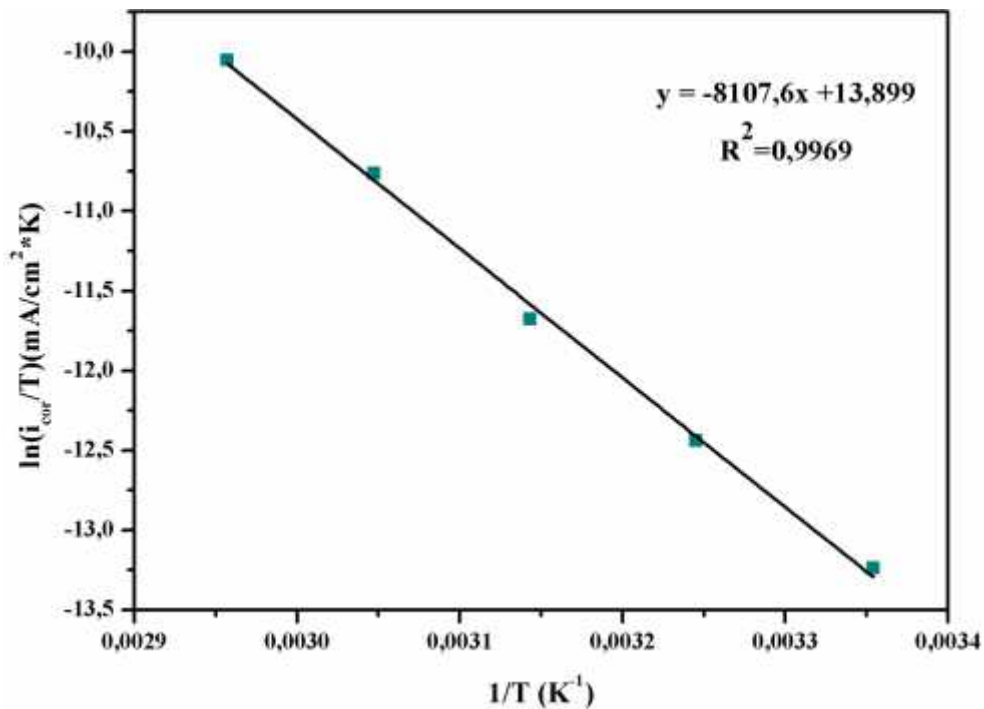


Figure IV.9 : Variation de $\text{Log}(i_{\text{cor}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X-70 dans H_2SO_4 1N en présence de l'inhibiteur.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ou en présence de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température.

Tableau IV.11 : Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H₂SO₄ 1N en l'absence de l'extrait de la substance naturelle.

	Avec inhibiteur
E_a (KJ/mol)	70.04
H_{ads}^0 (KJ/mol)	67.40
ΔS_{ads}^0 (J/mol*K)	-115.55

Dans notre cas, l'énergie d'activation obtenue en présence d'inhibiteur est supérieure ($E_a = 70.04$ KJ/mol) à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul ($E_a = 36.65$ KJ/mol). Cette augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur est attribuée à une diminution appréciable dans le processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal avec augmentation de la température ; et qui est correspondant à une augmentation de la vitesse de corrosion à cause des nombreux aires du métal exposé au milieu acide [53].

Les signes positifs de H_{ads}^0 reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du fer suggérant que la dissolution du fer est lente en présence d'inhibiteur [54].

La variation de l'entropie absolue d'adsorption, S_{ads}^0 , est négative aussi bien en absence qu'en présence de la substance naturelle: ces valeurs négatives des entropies impliquent que le complexe activé dans l'étape cinétiquement déterminante représente une association plutôt qu'une dissociation.

D'autre part la valeur de S_{ads}^0 calculée en présence de l'inhibiteur est plus positif que celle calculer en absence de l'inhibiteur, ce comportement peut être expliqué par un processus de substitution des molécules d'eau par la substance

naturelle au cours du processus d'adsorption sur le métal. [55]; ces conclusions sont confirmés par les travaux d'autres auteurs [56].

III- Identification de l'extrait par la Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La substance naturelle utilisée comme inhibiteur de corrosion dans le cadre de ce travail nécessite l'identification de la fonction chimique qui intervient directement dans le processus de l'inhibition, c'est pour cela que la Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en mode de réflexion diffuse, semble être une alternative pour discriminer le mécanisme de la réaction d'adsorption.

Pour l'analyse FTIR l'échantillon est immergé dans une solution d'acide sulfurique 1N additionné de 227 mg/L de l'extrait naturel choisi pendant 24h. Après cette durée une couche produit de corrosion est formée sur la surface, la couche est ensuite soigneusement décapée à l'aide d'une lamelle et rapidement analysé par FTIR, le spectre ainsi obtenu est représenté la figure IV.10 (A) et la figure (B) présente le spectre FTIR de l'extrait EX.S.méthanol.

En comparant les deux spectres il est bien évident que la couche formé sur la surface est constituée essentiellement de l'extrait naturelle ; ce qui confirme que ce dernier participe activement au processus de l'inhibition ; puisque les fonctions telle que O-H, C=O et un cycle aromatique sont commun aux deux spectres. Par contre aucune nouvelle fonction chimique n'est identifiée sur le spectre de produit de corrosion (Figure IV.10(A)) ce qui prouve qu'aucune nouvelle liaison chimique n'est formée entre le métal et la substance naturelle. Ce résultat confirme le caractère physisorption de la substance naturelle ; identifier par la valeur de l'enthalpie libre calculée dans le tableau IV.9.

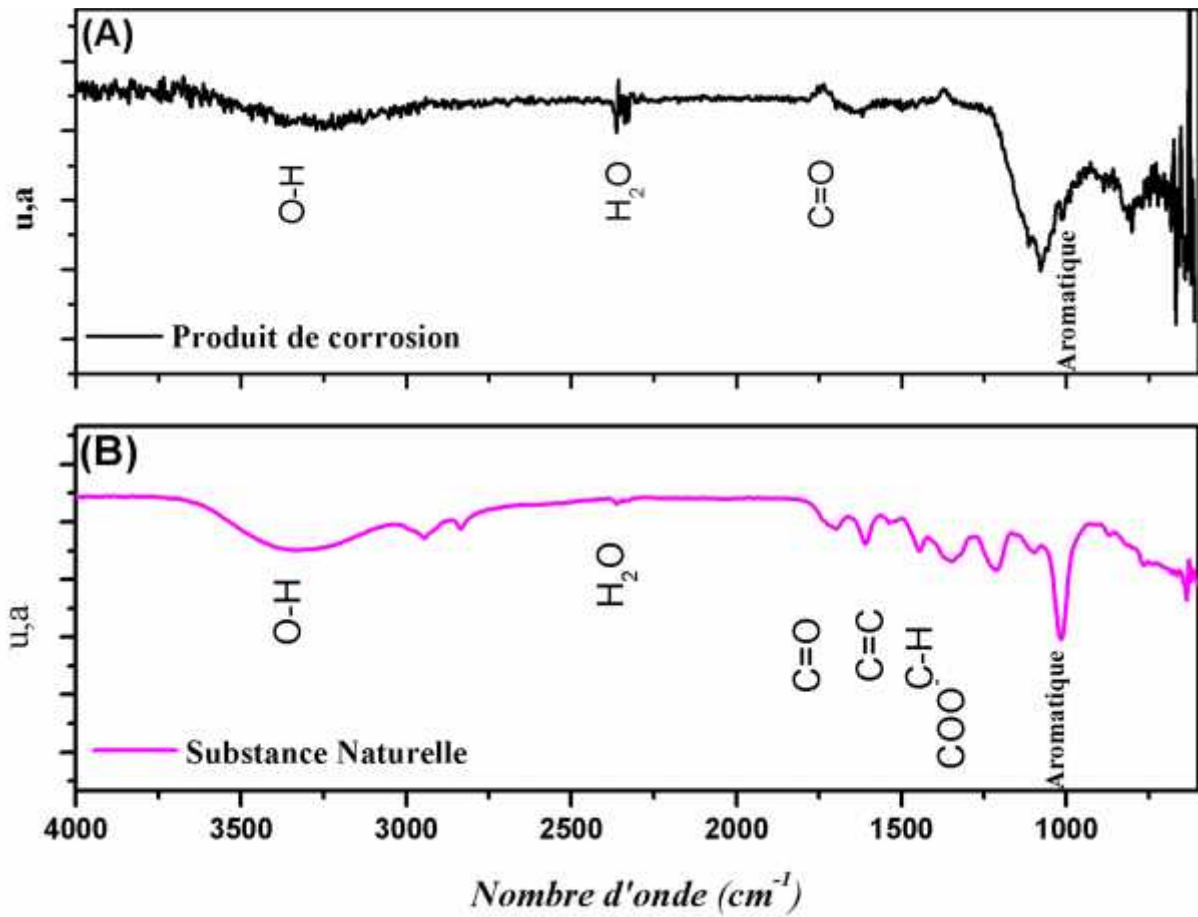


Figure IV.10 : Spectres FTIR du produit de corrosion en présence de la substance naturelle (A) ; substance naturelle pure (B)

Conclusion Générale

Le présent travail est consacré à la valorisation d'une substance naturelle afin de l'utiliser comme inhibiteur de corrosion de l'acier X-70 dans l'acide sulfurique 1N. La substance naturelle utilisée dans le cadre de ce projet est l'extrait de plante de *galles du pistachier d'atlas* disponible au niveau de la région d'El Ghicha région située au cœur de la chaîne montagneuse des Amours de l'Atlas Saharien et à 100 Km nord ouest de la ville de Laghouat.

Notre démarche consiste à extraire la substance naturelle de la galle de pistachier, maladie très rependue pour ce type d'arbre, puis de tester ses propriétés inhibitrices. Plusieurs techniques ont été utilisées, à commencer par l'extraction, caractérisation et enfin évaluation quantitative via l'utilisation des techniques électrochimiques classiques.

L'échantillon utilisé au cours de cette étude est un acier de la famille X-70 découpé dans la région zone de soudure d'un pipeline. Le milieu choisi est le milieu H_2SO_4 1N.

Une très forte corrosion de l'acier X-70 a été constatée dans ce milieu avec une vitesse d'environ 1.0739 mA/cm^2 à 25°C . L'effet de la température est étudié, les températures choisies sont : 35, 45, 55 et 65°C . Le potentiel de corrosion est fortement affecté par l'augmentation de la température, ce dernier se déplace vers les valeurs électrochimiques négatives, sauf aux températures de 55 et 65°C où les potentiels sont respectivement (-537 et -520 mV/ ECS). D'autre part les densités de courant de corrosion (i_{cor}) augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 65°C .

Afin de palier à cette forte dissolution, nous avons testé l'extrait de la substance naturelle comme inhibiteur de corrosion de l'acier X-70. Les résultats obtenus mettent en évidence les phénomènes interfaciaux ainsi que l'interaction substance naturelle/fer. Nous montrons ainsi que l'efficacité inhibitrice de la substance naturelle augmente avec l'augmentation de la concentration. La valeur optimum de l'efficacité inhibitrice

est de 50.61% obtenu à la concentration de 227 mg/L. la substance naturelle présente un caractère d'inhibition mixte dans H₂SO₄ 1N mais le caractère prédominant est de type physique puisque l'enthalpie libre calculée est de 20 Kj/mol.

L'étude thermodynamique effectuée à la concentration optimum à différentes températures, a montré que l'adsorption de cette S.N à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs négatives de la variation de l'énergie libre, G°_{ads} , mettent en évidence la spontanéité de l'adsorption du S.N, tandis que les valeurs positives de la variation de l'enthalpie d'adsorption (H°_a) suggèrent un processus de nature endothermique.

L'énergie d'activation calculée en présence de l'inhibiteur est $E_a = 70.04$ (Kj/mol); qui est supérieur à celle obtenue en l'absence de l'inhibiteur (i.e. $E_a = 36.56$ (Kj/mol)), ce qui explique à une augmentation de la vitesse de corrosion à cause des nombreux aires du métal exposé au milieu acide. Le calcul des enthalpies d'activation H°_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Ce travail offre plusieurs perspectives;

Le taux d'inhibition obtenu pour cette étude est moyennement faible dans ce milieu, en l'occurrence une étude plus élargie avec d'autres milieux, autre que l'acide sulfurique, pourrait améliorer l'efficacité inhibitrice de cet extrait. Une autre perspective est de tester un probable effet de synergie avec d'autres composés chimique tels que l'iode.

Vue la complexité de la substance naturelle, il est très difficile de discriminer les différentes fonctions chimiques qui interviennent directement au processus de l'inhibition, des techniques d'identification tels que RMN, la spectroscopie de masse ...etc, seraient d'un apport considérables.

- [1] Shalabi K., Abdallah Y.M., Hassan H.M., Fouda A.S., Adsorption and corrosion inhibition of Atropa Belladonna extract on carbon steel in 1 M HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, (2014), 1468–1487.
- [2] Sifi I., Ouinten M., Yousfi M., Gourine N., E-l houiti F., Activités antimicrobienne et antioxydante de l'huile essentielle des galls du pistachier de l'Atlas de l'Algérie (*Pistacia atlantica Desf.*), *Le 2ème Séminaire International sur les Plantes Médicinales SIPM'2*,(2011), 62.
- [3] Marchal R., Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology* 40, (1999), 649-659.
- [4] Saadoun S., Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Thèse magister, (2010), 5.
- [5] Neha P., Agarwal S., Shah P., Greener Approach towards Corrosion Inhibition. *Hindawi Publishing Corporation Chinese Journal of Engineering*, (2013), 1.
- [6] Benard J., Michel A., Philibert J., Talbot J., Métallurgie générale, *Masson Editeurs*, (1969).
- [7] Raja p., Sethuraman M., Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media, *materials letters*, (2008), 62.
- [8] G. D. Davis, Anthony Von Fraunhofer J, Krebs LA and Dacres CM, 1558, The use of Tobacco extracts as corrosion inhibitors. *Corrosion*, (2001).
- [9] Faustin M., Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laev* (Apocynacées), Thèse doctorat, (2013), 12.
- [10] Fiaud C., Lemaitre C., Pebere N. Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp. 245-266.
- [11] Hollner S., Développement de nouveaux traitements de protection a base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel. Thèse doctorat. (2009).

- [12] Thomas J.G.N., *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [13] Constantin F., Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse doctorat. (2011), 28.
- [14] Rafael M.P., Octavio O., Natalya V., Environmentally friendly corrosion inhibitors. *Green corrosion inhibitors: theory and practice*, (2011), 444.
- [15] Benmessaoud D., Zertoubi M., Irhzo A., Azzi M., Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science*.4,(2013), 856.
- [16] Abiola, O. K., Tobun, Y., *Chinese Chemical Letters*, 21, (2010), 1449–1452.
- [17] Afia, L., Salghi, R., Bammou, L., Bazzi, El., Hammouti, B., Bazzi, L., Bouyanzer, A., *Journal of Saudi Chemical Society*, (2011) doi:10.1016/j.jscs.2011.05.008.
- [18] Obot IB., Obi-Egbedi NO., An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *Chlomolaena odorata* L. in acidic solution. *Journal of Applied Electrochemistry*,(2010), 40(11) 1977-1984.
- [19] Ben Hmamou, D., Salghi, R., Zarrouk, A., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., Bazzi, Lh., Zarrok, H., Chakir, A., Bammou, L., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, (2012), 2361 – 2373. 11.
- [20] Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S., Aouniti A., Bouyanzer A., Hammouti B., Costa J., Al-Deyab S.S., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 , (2011), 691 – 704.
- [21] Bouyanzer A., Hammouti B., Majidi L., *Materials Letters*, 60 (2006) 2840-2843. 14. Bammou L., Mihit M., Salghi R., Bouyanzer A., Al-Deyab S.S., Bazzi L., Hammouti B., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1454 – 1467.
- [22] Bouyanzer A., Hammouti B., *Pigment & Resin Technology*, 33 ,(2004), 287–292. 16. Chetouani A., Hammouti B., Benkaddou M., *Pigment & Resin Technology*, 33, (2004), 26–31.

- [23] Saxena A., Sharma, A., Saxena D., Jain P., *E-Journal of Chemistry*, 9, (2012), 2044-2051
- [24] Lahhit, N., Bouyanzer, A., Desjobert, J.-M., Hammouti, B., Salghi, R., Costa, J., Jama C., Bentiss, F., Majidi, L., *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29, (2011), 127-138.
- [25] Ating E.I., Umoren S.A., Udousoro I.I., Ebenso E.E., Udoh A.P., *Green Chemistry, Letters and Reviews*, 3,(2010), 61-68.
- [26] Obot IB, Ebenso EE, Gasem ZM. Eco-friendly Corrosion Inhibitors: Adsorption and Inhibitive Action of Ethanol Extracts of *Chlomolaena Odorata L.* for the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Solutions. *Journal of Electrochemical Science* 2012;7(3) 1997-2008.
- [27] Deng S., Li X., *Corrosion Science*, 64, (2012), 253–262.
- [28] Abiola O.K., Oforka N.C., Ebenso E.E., Nwinuka N.M., *Anti-Corrosion, Methods and Materials*, 54, (2007), 219–224.
- [29] El-Etre A.Y., *Corrosion Science*, 45, (2003), 2485–2495
- [30] Matsatar M. Z. M., Noor M. F. M., Samsudin M. W., Rozali Othman M., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, (2012), 1958 – 1967.
- [31] Benmessaoud Left D., Zertoubi M., Irhzo A., Azzi M., Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. Oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science*, (2013), 4, 855-866.
- [32] Srivatsava K., Sanyal B., Proc. Symposium of Cathodic Protection, *Defence Research Laboratory, Kanpur, India*, (1973), P1.4.
- [33] Saleh R.M., El-Hosaray A.A., Proc. 13th Seminar on Electrochemistry, CECRI, Karaikudi, (1972).
- [34] Constantin F., Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse doctorat. (2011), 61.

- [35] Stern M., Geary A.L., Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, 104, 1, 559-563, (1957).
- [36] Gabrielli C., Takenouti H., méthodes électrochimiques appliquer à la corrosion-techniques stationnaires. *Technique de l'ingénieur*, (2010).
- [37] Boukerche S., Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO₃), Thèse magistère, (2012).
- [38] Fernandez X., Cabrol-bass D., analyse des aromes. *Technique de l'ingénieur*. (2015).
- [39] pechev P.I., Étude Des Procédés D'Extraction Et De Purification De Produits Bioactifs À Partir De Plantes Par Couplage De Techniques Séparatives À Basse Et Haute Pressions, (2010), 50.
- [40] Wojciechowski C., Apports de la chimie à l'interrelation des données de la spectroscopie infrarouge : caractérisation des métiers première et matériaux d'emballage en agro-alimentaire. Thèse doctorat. (1998), 6.
- [41] Khenadeki A., Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, Thèse magister, (2013), 18-19.
- [42] Fiaud C., inhibiteurs de corrosion. *Technique de l'ingénieur*, (1990), P14.
- [43] Cheifa Z., Efficacité inhibitrice de la molécule de benzotriazole sur la corrosion de l'acier X-70 dans un milieu H₂SO₄ 1N. Thèse master. (2014), 50.
- [44] Ozenda P., Flore du Sahara. Deuxième édition. C.N.R.S, (1983), 566.
- [45] Boudy P., Guide du forestier en Afrique du nord. *La maison rustique*. PARIS, (1952).195-196.
- [46] Bellakhdar J., La pharmacopée marocaine traditionnelle. *Medecine arabe ancienne et savoirs populaires*. IBIS Press, (1997), 764.
- [47] Zohary M., *Pistacia L. In: Flora Palestina. Platanaceae to Umbelliferae*, 2nd ed. Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, (1987),2: 296-300.

- [48] Emberger L., Les végétaux vasculaires. T.II. *Fascicule I. Edit. Masson et Cie.* (1960), 647-650.
- [49] Solomon, M.M., Umoren, S.A., Udosoro, I.I., Udoh, A.P., 2010. *Corros. Sci.* 52, 1317.
- [50] Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M., 2003. *Corros. Sci.* 45, 33.
- [51] Shukla, S.K., Quraishi, M.A., (2009). *Corros. Sci.* 51, 1007.
- [52] Faustin M., Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laev* (Apocynacées), (2013), P 120.
- [53] Abboud Y., Abourriche A., Saffaj T., Berrada M., Charrouf M., Bennamara A., Hannache H., *Desalination* 237,(2009), 175.
- [54] Guan N.M., Xueming L., Fei, L., , *Mater. Chem. Phys.* 86, 59, (2004).
- [55] Morad M.S., Kamal El-Dean A.M., *Corros. Sci.* 48, 3398, (2006).
- [56] Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M.A.,. *Corros. Sci.* 52, 1472, (2010).

Résumé

L'objectif de ce travail est de valoriser une substance naturelle, afin de l'utiliser comme inhibiteur de corrosion. L'étude a été menée sur l'acier X-70 dans un milieu H_2SO_4 1N. La présente étude examine le pouvoir inhibiteur de l'extrait *des gales du pistachier de l'Atlas de la région El-Ghicha-Laghout*. Nous avons utilisées des méthodes électrochimiques associés à la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier. Les résultats obtenus révèlent que cette substance peut être utilisée comme ingrédient pour la conception d'une nouvelle famille d'inhibiteurs plus écologiques et moins onéreux. L'étude thermodynamique a montré que cette substance agit sur la surface de l'acier via des interactions de types électrostatiques est donc une adsorption physique. Ce résultat est confirmé par l'analyse de la spectroscopie FTIR.

Mots-clés : gales du pistachier de l'Atlas-inhibiteur- H_2SO_4 - acier X70-FTIR.

Abstract

The aim of this work is to promote a natural substance as anticorrosion agents. The study was conducted on X-70 steel in a H_2SO_4 1N medium. The present study investigates the inhibiting effect of extracts from scab pistachio Atlas of El-Ghicha-Laghout region. Electrochemical methods associated with the infrared Fourier transform spectroscopy are used. The results show that this substance can be used as an ingredient for the design of a new family of greener and less costly inhibitors. The thermodynamic study showed electrostatics interaction types between substance and the steel surface, and thus as physical adsorption. This result is confirmed by the analysis FTIR spectroscopy.

Keywords: scab Atlas pistachio-inhibitor- H_2SO_4 - steel X70-FTIR.

الهدف هذا هو ثمين طبيعية استعمالها . أجريت هذه
X-70 H_2SO_4 1 . الحالية معاينة
الغيشة- الكهروكيميائية الطيفي
لتحويل فورييه. أظهرت هذه يمكن استخدامها تصميم
جديدة صديقة للبيئة أظهرت الترموديناميكية هذه
طريق التأثيرات إستاتيكي هي فيزيائي. هذ النتيجة
منها طريق التحليل الطيفي FTIR..
الكلمات مفاتيح: - - H_2SO_4 - FTIR-X70