

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



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
Département Des Sciences De La Matière

## *Mémoire de MASTER*

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** Chimie  
**Option :** Chimie des molécules et matériaux inorganiques

**Par:**  
***KHACHEBA Maria***

### THEME

---

## **Effet du solvant d'extraction sur le pouvoir inhibiteur d'une substance naturelle**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de:*

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

*Année Universitaire 2015/2016*

# Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche de génie mécanique à l'université de Ammar Telidji de Laghouat, dirigé par le professeur BENCHATI Ahmed, je lui exprime mes remerciements de m'avoir permis d'accéder au laboratoire et d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire à la caractérisation électrochimique, ainsi de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions qui soient.

J'exprime, par ce modeste travail, ma gratitude et toute ma reconnaissance à Monsieur FERHAT Mahmoud, pour avoir assuré la direction de mon travail et opté pour son bon déroulement, sans oublier le temps qu'il m'a consacré et sa participation au cheminement de ce projet.

Je remercie Monsieur SAIDAT Boubakeur, directeur de laboratoire de physicochimie, de m'avoir aidé à caractériser les extraits naturels, ainsi pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur SEBIANE Sofiane et à Monsieur DOULACHE Merzak, qui ont accepté de faire partie de ce jury et de juger ce mémoire.

Un grand merci à tous les enseignants du département des sciences de la matière qui ont été toujours présents et disponibles pour répondre à mes questions.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon professeur Monsieur HAMDY Ahmed pour ses orientations, pour les documentations dont il m'a ressourcé et qui ont été utiles pour la réalisation de ce travail, ses conseils avisés et son optimisme qui permet toujours d'avancer.

Ma reconnaissance et mes sincères remerciements vont à Monsieur YOUSFI Mohamed, directeur de laboratoire de chimie organique, pour ses précieux conseils et pour nous avoir fourni la substance naturelle. Je souhaite aussi associé à ces remerciements Monsieur Harath Mohamed pour son aide dans la préparation de la substance naturelle.

Je ne saurais clôturer cette liste de remerciements et de reconnaissances, sans exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

# Table des matières

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

## **Chapitre I. Notions de corrosion**

Introduction	3
I. Définition de la corrosion	3
II. Morphologie de la corrosion	3
II.1. Corrosion uniforme	3
II.2. Corrosion localisée	4
III. Caractéristiques des pipelines	4
IV. Diagramme d'équilibre thermodynamique	5
V. Protection des aciers contre la corrosion	6
V.1. Généralités : Protection par les inhibiteurs de corrosion	6
V.2. Conditions d'utilisation des inhibiteurs	6
V.3. Classes des inhibiteurs	7
V.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur	7
V.3.2. Réaction partielle	7
V.3.3 Mécanismes d'action interfaciale	9
VI. Inhibition de la corrosion par les substances naturelles	10
VI.1. Inhibiteurs à base des huiles	11
VI.2. Inhibiteurs à base d'extraits	12
VII. Isothermes d'adsorption	14
VIII. Efficacité inhibitrice	15

## **Chapitre II. Méthodes d'étude**

Introduction	16
I. Méthodes d'analyses électrochimiques	16
I.1. Méthodes stationnaires	16
I.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert	16
I.1.2. Courbes de polarisation	17
I.1.2.1. Cinétique d'activation pure ou transfert de charge	18
I.1.2.2. Cinétique de diffusion pure ou transfert de matière	20
I.1.2.3. Cinétique mixte d'activation-diffusion	20
I.1.3. Méthode de la résistance de polarisation (représentation de Stern)	21
I.2. Méthodes transitoires	22
I.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	22

II. Techniques d'études chimiques	25
II.1. Extraction des composés phénoliques	25
II.1.1. Extraction par Soxhlet	26
II.1.2. Extraction par macération	26
II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	26
III. Identification des trois extraits par FTIR	28

### **Chapitre III. Procédures expérimentales**

Introduction	30
I. Appareillages	30
II. Matériels électrochimiques	32
III. Dispositif	36
IV. Présentation de la matière végétale	39
V. Extraction	41

### **Chapitre IV. Résultats et interprétations**

Introduction	44
I. Etude du comportement électrochimique de l'acier X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	44
I.1. Le potentiel d'abandon	44
I.2. Courbes d'impédance	45
I.3. Courbes de polarisation	47
II. Etude thermodynamique : effet de la température	49
II.1. Le potentiel d'abandon	49
II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	50
II.3. Courbes de polarisation	51
II.4. Grandeurs thermodynamiques	53
III. Etude de l'effet d'inhibition par la substance naturelle vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	55
III.1. Effet du solvant acétate d'éthyle	56
III.1.1. Tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$	56
III.1.2. Courbes d'impédance	58
III.2. Effet du solvant dichlorométhane	60
III.2.1. Tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$	61
III.2.2. Courbes d'impédance	63
III.3. Effet du solvant éther de pétrole	65
III.3.1. Tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$	65
III.3.2. Courbes d'impédance	67

IV. Etude comparative entre les trois solvants	70
V. Identification des trois extraits par FTIR	72
V.1. Spectres FTIR des trois solvants	75
VI. Isothermes d'adsorption	76
VII. Influence de la température	79
VII.1. Courbes de polarisation	79
VII.2. Diagrammes d'impédance	81
VII.3. Calcul des paramètres thermodynamiques	83
<b>Conclusion générale</b>	<b>86</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>89</b>

## Liste des figures

<i>Numéro</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b>	Diagramme de Pourbaix du Fe/H <sub>2</sub> O à 25 °C	<b>5</b>
<b>Figure I.2</b>	Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	<b>8</b>
<b>Figure II.1</b>	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail; ER : électrode de référence et CE : contre électrode	<b>17</b>
<b>Figure II.2</b>	Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel	<b>20</b>
<b>Figure II.3</b>	Représentation de Stern pour des valeurs de surtension de l'ordre de 20 mV autour du potentiel en circuit ouvert	<b>21</b>
<b>Figure II.4</b>	Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	<b>23</b>
<b>Figure II.5</b>	a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges pur et b) Diagramme d'impédance correspondant	<b>24</b>
<b>Figure II.6</b>	Représentations dans le plan de Bode	<b>24</b>
<b>Figure II.7</b>	Schéma d'un extracteur de Soxhlet	<b>26</b>
<b>Figure II.8</b>	Les spectres FTIR de l'extrait naturel dans les trois solvants	<b>29</b>
<b>Figure III.1</b>	Tronçonneuse (DML-Laghout)	<b>30</b>
<b>Figure III.2</b>	Machine de polissage (laboratoire de mécanique)	<b>30</b>
<b>Figure III.3</b>	Bac de nettoyage à ultrasons	<b>31</b>
<b>Figure III.4</b>	Spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux)	<b>31</b>
<b>Figure III.5</b>	Potentiostat SP150 de Bio-logic	<b>32</b>
<b>Figure III.6</b>	Cellule électrochimiques	<b>32</b>
<b>Figure III.7</b>	Electrode de référence	<b>33</b>
<b>Figure III.8</b>	Electrode auxiliaire	<b>33</b>
<b>Figure III.9</b>	Schéma du cordon de soudure	<b>34</b>
<b>Figure III.10</b>	a) Echantillons d'acier découpés. b) Echantillons d'acier soudés. c) Résine et durcissant pour l'enrobage	<b>34</b>
<b>Figure III.11</b>	Dégraissage aux ultrasons	<b>35</b>
<b>Figure III.12</b>	Dispositif Expérimental	<b>36</b>
<b>Figure III.13</b>	Méthode de calcul des paramètres électrochimiques par Ec-Lab. a) ajustement des deux courbes. b) paramètres électrochimiques obtenus.	<b>37</b>
<b>Figure III.14</b>	Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la courbe ajustée (en rouge).	<b>38</b>
<b>Figure III.15</b>	Arbre du pistachier d'Atlas	<b>40</b>
<b>Figure III.16</b>	<i>Les galles de Pistacia Atlantica</i>	<b>41</b>

<b>Figure IV.1</b>	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X70 dans un milieu acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à 25 °C	<b>44</b>
<b>Figure IV.2</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier X70 obtenu à 25°C dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>45</b>
<b>Figure IV.3</b>	Diagrammes de Bode (module à droite, phase à gauche) de l'acier X70 obtenu à 25 °C dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>45</b>
<b>Figure IV.4</b>	Circuit équivalent compatible avec les données d'impédance expérimentales	<b>46</b>
<b>Figure IV.5</b>	Courbe de Tafel log i=f(E) de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>47</b>
<b>Figure IV.6</b>	Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier X70 en milieu acide milieu acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes températures	<b>49</b>
<b>Figure IV.7</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier X70 obtenu à différentes température dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>50</b>
<b>Figure IV.8</b>	Diagrammes de Bode (module à gauche phase à droite) de l'acier X70 obtenu à différentes températures dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>50</b>
<b>Figure IV.9</b>	Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>52</b>
<b>Figure IV.10</b>	Droite d'Arrhenius calculée à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 pour H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>54</b>
<b>Figure IV.11</b>	Variation de ln(i <sub>corr</sub> /T) en fonction de (1/T) pour l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>55</b>
<b>Figure IV.12</b>	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.M.AE	<b>56</b>
<b>Figure IV.13</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.M.AE à 25 °C	<b>58</b>
<b>Figure IV.14</b>	Diagrammes de Bode de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.M.AE à 25 °C	<b>59</b>
<b>Figure IV.15</b>	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.S.DCM	<b>61</b>
<b>Figure IV.16</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.DCM	<b>63</b>
<b>Figure IV.17</b>	Diagramme de Bode de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.DCM	<b>63</b>
<b>Figure IV.18</b>	Courbes de polarisation de l'acier X70 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.S.PE	<b>66</b>
<b>Figure IV.19</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.PE	<b>67</b>
<b>Figure IV.20</b>	Diagrammes de Bode de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.PE	<b>68</b>
<b>Figure IV.21</b>	Variation de i <sub>corr</sub> en fonction de la concentration des inhibiteurs	<b>70</b>
<b>Figure IV.22</b>	Variation de E <sub>corr</sub> en fonction de la concentration des inhibiteurs	<b>70</b>
<b>Figure IV.23</b>	Variation de Q <sub>dl</sub> en fonction de la concentration des inhibiteurs	<b>70</b>
<b>Figure IV.24</b>	Variation de R <sub>t</sub> en fonction de la concentration des inhibiteurs	<b>70</b>

<b>Figure IV.25</b>	Variation de P et $\Theta$ % en fonction de la concentration des inhibiteurs	<b>71</b>
<b>Figure IV.26</b>	Spectres FTIR de produits de corrosion et de l'extrait naturel pur EX.M.AE	<b>73</b>
<b>Figure IV.27</b>	Spectres FTIR de produits de corrosion et de l'extrait naturel pur EX.S.DCM	<b>73</b>
<b>Figure IV.28</b>	Spectres FTIR de produits de corrosion et de l'extrait naturel pur EX.S.PE	<b>73</b>
<b>Figure IV.29</b>	Spectres IR des couches formées sur la surface après addition des différents solvants aux concentrations optimums	<b>75</b>
<b>Figure IV.30</b>	Isotherme d'adsorption pour EX.M.AE	<b>76</b>
<b>Figure IV.31</b>	Isotherme d'adsorption pour EX.S.DCM	<b>77</b>
<b>Figure IV.32</b>	Isotherme d'adsorption pour EX.S.PE	<b>77</b>
<b>Figure IV.33</b>	Coubes de polarisation pour l'acier X70 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à différentes températures en présence de EX.S.PE	<b>80</b>
<b>Figure IV.34</b>	Diagramme de Nyquist de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M en présence de EX.S.PE à différentes températures	<b>81</b>
<b>Figure IV.35</b>	Diagrammes de Bode de l'acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M en présence de EX.S.PE à différentes températures	<b>82</b>
<b>Figure IV.36</b>	Droite d'Arrhenius calculée à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 pour H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à 1600 mg/L de EX.S.PE	<b>83</b>
<b>Figure IV.37</b>	Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à 1600 mg/L de EX.S.PE	<b>83</b>

## Liste des tableaux

<b>Numéro</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion par les huiles essentielles en milieu HCl	<b>12</b>
<b>Tableau I.2</b>	Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion par les extraits naturels	<b>13</b>
<b>Tableau I.3</b>	Modèle d'isothermes d'adsorption	<b>15</b>
<b>Tableau III.1</b>	Composition chimique de l'acier X70 étudié	<b>33</b>
<b>Tableau III.2</b>	Les paramètres des essais électrochimiques	<b>39</b>
<b>Tableau III.3</b>	Systématique de Pistacia Atlantica	<b>40</b>
<b>Tableau III.4</b>	Solvants utilisés pour l'extraction	<b>41</b>
<b>Tableau III.5</b>	Les masses des extraits obtenus	<b>42</b>
<b>Tableau III.6</b>	La teneur, l'aspect et la couleur des extraits obtenus à partir de deux procédés d'extraction	<b>42</b>
<b>Tableau IV.1</b>	Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance	<b>47</b>
<b>Tableau IV.2</b>	Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation à 25 °C	<b>48</b>
<b>Tableau IV.3</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes températures	<b>51</b>
<b>Tableau IV.4</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes températures	<b>52</b>
<b>Tableau IV.5</b>	Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>55</b>
<b>Tableau IV.6</b>	Concentrations volumiques et massiques de EX.M.AE	<b>56</b>
<b>Tableau IV.7</b>	Paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes de polarisation de l'inhibiteur EX.M.AE à différentes concentrations à 25 °C	<b>57</b>
<b>Tableau IV.8</b>	Paramètres électrochimiques de l'interface acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.M.AE à 25 °C	<b>59</b>
<b>Tableau IV.9</b>	Concentrations volumiques et massiques de EX.S.DCM	<b>60</b>
<b>Tableau IV.10</b>	Valeurs des paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations à 25 °C de EX.S.DCM	<b>62</b>
<b>Tableau IV.11</b>	Paramètres électrochimiques de l'interface acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.S.DCM à 25 °C	<b>64</b>
<b>Tableau IV.12</b>	Concentrations volumiques et massiques de EX.S.PE	<b>65</b>
<b>Tableau IV.13</b>	Valeurs des paramètres électrochimiques calculées à partir des	<b>66</b>

	courbes de polarisation à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.S.PE	
<b>Tableau IV.14</b>	Paramètres électrochimiques de l'interface acier X70/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.PE.	<b>68</b>
<b>Tableau IV.15</b>	Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour EX.M.AE	<b>74</b>
<b>Tableau IV.16</b>	Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour EX.S.DCM	<b>74</b>
<b>Tableau IV.17</b>	Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour EX.S.PE	<b>74</b>
<b>Tableau IV.18</b>	Paramètres thermodynamique d'adsorption des inhibiteurs dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>78</b>
<b>Tableau IV.19</b>	Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M en présence d'inhibiteur à différentes températures	<b>80</b>
<b>Tableau IV.20</b>	Paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M en présence d'inhibiteur à différentes températures	<b>82</b>
<b>Tableau IV.21</b>	Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	<b>84</b>

## Liste des symboles

<b><i>Symbole</i></b>	<b><i>Signification</i></b>
<b><i>FTIR</i></b>	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b><i>pH</i></b>	Potentiel d'hydrogène
<b><i>SIE</i></b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<b><i>GEIS</i></b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique en mode galvanostatique
<b><i>LP</i></b>	Polarisation linéaire
<b><i>E<sub>corr</sub></i></b>	Potentiel de corrosion
<b><i>i<sub>corr</sub></i></b>	Densité de courant de corrosion
<b><i>β<sub>a</sub></i></b>	Pente anodique de Tafel
<b><i>β<sub>c</sub></i></b>	Pente cathodique de Tafel
<b><i>R<sub>p</sub></i></b>	Résistance de polarisation
<b><i>R<sub>tc</sub></i></b>	Résistance de transfert de charge
<b><i>Q<sub>dl</sub></i></b>	Capacité de la double couche
<b><i>C<sub>eff</sub></i></b>	Capacité interfaciale effective
<b><i>P</i></b>	Efficacité inhibitrice
<b><i>θ</i></b>	Taux de recouvrement
<b><i>Im Z</i></b>	Partie imaginaire de l'impédance
<b><i>Re Z</i></b>	Partie réelle de l'impédance
<b><i>CPE</i></b>	Elément à phase constante
<b><i>CPG</i></b>	Chromatographie en phase gazeuse
<b><i>CG-SM</i></b>	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse
<b><i>EX.M.AE</i></b>	Extrait des galles du pistachier par macération avec le solvant acétate d'éthyle
<b><i>EX.S.DCM</i></b>	Extrait des galles du pistachier par Soxhlet avec le solvant dichlorométhane
<b><i>EX.S.PE</i></b>	Extrait des galles du pistachier par Soxhlet avec le solvant éther de pétrole
<b><i>DML</i></b>	Direction Maintenance Laghouat
<b><i>ECS</i></b>	Electrode au calomel saturée
<b><i>ET</i></b>	Electrode de travail
<b><i>ER</i></b>	Electrode de référence
<b><i>CE</i></b>	Contre électrode
<b><i>CEE</i></b>	Circuit électrique équivalent
<b><i>E<sub>a</sub></i></b>	Energie d'activation
<b><i>ΔH<sub>a</sub><sup>°</sup></i></b>	Enthalpie d'activation
<b><i>ΔS<sub>a</sub><sup>°</sup></i></b>	Entropie d'activation
<b><i>ΔG<sub>ads</sub><sup>°</sup></i></b>	Energie libre d'adsorption
<b><i>K<sub>ads</sub></i></b>	coefficient d'adsorption
<b><i>ΔH<sub>ads</sub><sup>°</sup></i></b>	Enthalpie d'adsorption
<b><i>ΔS<sub>ads</sub><sup>°</sup></i></b>	Entropie d'adsorption
<b><i>E<sub>a</sub><sup>inh</sup></i></b>	Energie d'activation en présence d'inhibiteur
<b><i>C<sub>inh</sub></i></b>	Concentration de l'inhibiteur



# *Introduction Générale*

---

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel est très large, à cause de leurs caractères mécaniques et chimiques. Toutes les installations industrielles sont construites essentiellement des métaux. Cependant avec le temps on observe une détérioration de ces installations à cause de plusieurs facteurs dont la corrosion reste le facteur prédominant.

Les équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite,...etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection[1].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteur de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...etc.) écologiques, biodégradables dans la nature, [2] ; leur procédé d'extraction nécessite des moyens peu onéreux.

L'extrait naturel *des galles du pistachier de l'Atlas* a été préparé via deux différents procédés d'extraction : Soxhlet et macération, plusieurs solvants organiques ont été utilisés dans une étude antécédente [3]. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de ce travail ; la démarche adoptée consiste à étudier l'effet du solvant d'extraction sur le pouvoir inhibiteur de l'extrait. Trois solvants organiques ont été choisis lors de cette étude à savoir ; l'acétate d'éthyle; le dichlorométhane; et l'éther de pétrole. Ce choix est dicté par le rendement assez élevé d'extraction.

Dans ce contexte l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70, en présence et en absence de l'extrait des galles *du pistachier*, par les trois solvants choisis en milieu acide sulfurique sera évaluée à l'aide des techniques électrochimiques, polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces techniques nous permettront de déterminer l'efficacité inhibitrice des trois inhibiteurs, leur mode d'action ainsi que certains paramètres propres liés à la corrosion. Ensuite une caractérisation chimique par FTIR sera effectuée afin de confirmer le mode d'action des trois inhibiteurs.

La structure de ce mémoire s'articule comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre de ce travail, nous passerons en revue une étude bibliographique sur le phénomène de la corrosion et les inhibiteurs de celle-ci, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation des extraits naturels de plantes pour la protection des aciers, ainsi que les isothermes d'adsorption et les principales techniques employées pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice.
- ✓ Le second chapitre présente les méthodes d'études utilisées lors de ce projet telles que; les techniques électrochimiques et de caractérisation chimiques.
- ✓ Le troisième chapitre dans un premier temps, décrit les appareillages et le dispositif expérimental. Il présente ensuite les étapes de confection de l'électrode de travail ainsi que les rendements des extraits aqueux obtenus après extraction.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré au travail expérimental où nous étudierons l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier X70, en milieu acide sulfurique 0.5M, de l'extrait aqueux *des galles du pistachier* selon le type de solvant organique utilisé. Les techniques électrochimiques, stationnaires et transitoires, permettent la caractérisation électrochimique. L'étude de l'effet de la température a pour objectif de déterminer le mode d'action de l'inhibiteur par l'intermédiaire des tracés des isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamiques ainsi déterminés permettront d'élucider le type des interactions métal-inhibiteur. Les spectres FTIR seront utilisés pour confirmer nos constatations.
- ✓ Une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées, nous présenterons les perspectives qu'il apporte concernant l'étude des inhibiteurs verts en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide.

*Chapitre I.*

*Notions de Corrosion*

---

## Introduction

La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs surtout dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, méthodes de protection par les inhibiteurs ainsi que l'utilisation des substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion.

## I. Définition de la corrosion

La corrosion est une destruction non voulue des métaux (détérioration de leurs propriétés) sous l'action d'agents atmosphériques ou réactifs chimiques.

Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif qui est plus stable par rapport au milieu considéré.

La détérioration par des moyens physiques n'est pas appelée corrosion, mais suivant le cas : érosion, usure, grippage... [4].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion :

- ✓ corrosion chimique,
- ✓ corrosion biochimique,
- ✓ corrosion électrochimique [5].

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique d'un acier en milieu acide sulfurique.

## II. Morphologie de la corrosion

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

### II.1 Corrosion uniforme

Elle est caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique se produisant uniformément sur toute la surface considérée. Elle est dite aussi corrosion généralisée : c'est le cas par exemple d'un acier ordinaire en eau de mer ou en présence d'air humide.

**II.2 Corrosion localisée**

Selon M.Fontana, cette corrosion englobe plusieurs classes parmi lesquelles on peut citer la corrosion galvanique. Celle-ci est due à la formation d'une pile électrochimique à partir de deux métaux différents plongés dans un électrolyte. Il s'en suit donc un courant électrique. Le métal ayant le potentiel de dissolution le plus faible dans la série galvanique joue le rôle d'anode et subit une corrosion.

D'autres types de corrosion sont à citer : la corrosion par crevasse ; la corrosion par piqûres, la corrosion intergranulaire...etc [4], un secteur qui n'est pas à l'abri de ce type de corrosion est le secteur des hydrocarbures. Effectivement l'industrie du transport des hydrocarbures rencontre souvent différentes formes de corrosion et plus particulièrement au niveau des pipelines.

**III. Caractéristiques des pipelines**

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique, il est constitué d'au moins deux éléments, le fer, très majoritaire, et le carbone, dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse.

Un pipeline est une canalisation en acier enterrée ou aérienne transportant des biens, qu'ils soient sous forme liquide ou gazeuse. Il permet l'échange de produits entre raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires.

Un pipeline se caractérise 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 [6].

Les aciers au carbone d'usage général, utilisés tels quels, sans traitement ultérieur, constituent environ 85 % de la production des aciers. Ce sont des matériaux produits en très grande quantité et dont le prix est relativement bas. Outre le carbone, ces aciers contiennent des éléments d'addition (manganèse, silicium...) et des impuretés (soufre et phosphore) dont la présence découle de leur mode d'élaboration [7]. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X52, X60, X65, X80, X70, ...etc [3].

IV. Diagramme d'équilibre thermodynamique

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans trois zones.

Sur le diagramme de la figure I.1 sont présentées les deux droites qui correspondent au domaine de stabilité de l'eau.

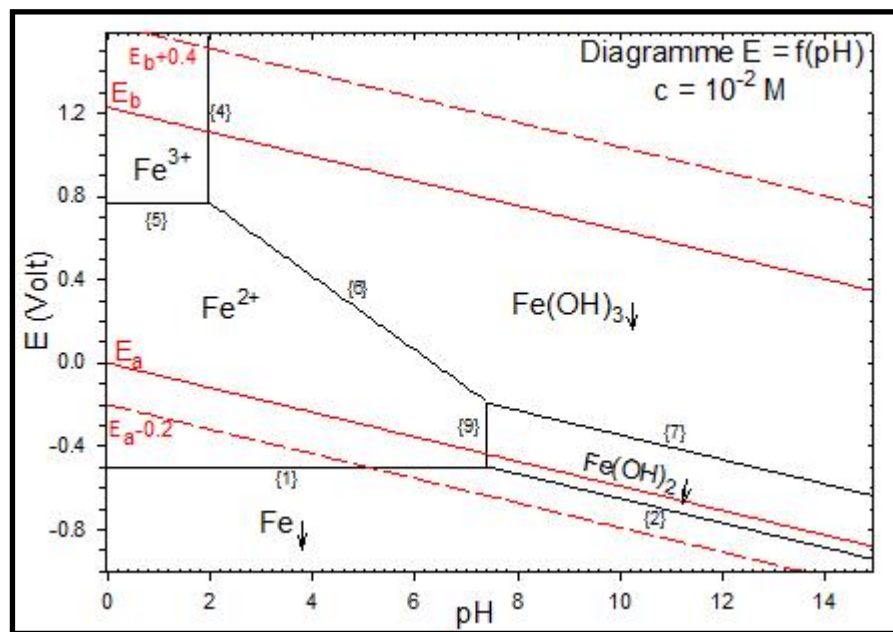


Figure I.1. Diagramme de Pourbaix du Fe/H<sub>2</sub>O à 25 °C

Il met en évidence trois domaines distincts :

- ✓ **Zone de corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.
- ✓ **Zone de passivité** : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- ✓ **Zone d'immunité** : le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer [8].

**V. Protection des aciers contre la corrosion**

Les matériaux peuvent être protégés des agressions de leur milieu de mise en service par des actions diverses, tant aux niveaux métallurgiques et structuraux qu'aux niveaux électrochimiques et environnemental. Trois degrés d'actions sont identifiés :

- Actions sur le matériau, de manière intrinsèque, en modifiant sa composition ou sa microstructure ou bien en l'isolant de son environnement par un revêtement métallique, organique ou par anodisation.
- Actions sur l'environnement, en lui incorporant des inhibiteurs de corrosion ou en évitant l'accumulation d'humidité dans la structure.
- Actions sur le processus électrochimique de corrosion, par protection cathodique [9].

Dans notre travail, on va s'intéresser plus particulièrement à la protection par l'emploi des inhibiteurs de corrosion.

**V.1. Généralités : Protection par les inhibiteurs de corrosion**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion du métal. Ils peuvent agir sur le métal en modifiant son état de surface ou en intervenant sur les réactions anodiques ou cathodiques, ils forment une couche mono moléculaire sur le métal en créant une barrière avec le milieu extérieur [5].

**V.2. Conditions d'utilisation des inhibiteurs**

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis des oxydants; être stable dans le domaine de température utilisé et être efficace à faible concentration; peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [8,10].

**V.3. Classes d'inhibiteurs**

Souvent les inhibiteurs de corrosion sont classés selon leurs :

- Domaine d'application
- Réaction partielle
- Mécanisme réactionnel

**V.3.1. Nature des molécules de l'inhibiteur****➤ Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des 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 :

- le radical amine (-NH<sub>2</sub>).
- le radical mercapto (-SH).
- le radical hydroxyle (-OH).
- le radical carboxyle (-COOH) [11].

**➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates...etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité [12].

**V.3.2. Réaction partielle****➤ Les inhibiteurs anodiques**

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais

un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates. (Figure I.2.b)

### ➤ Les inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

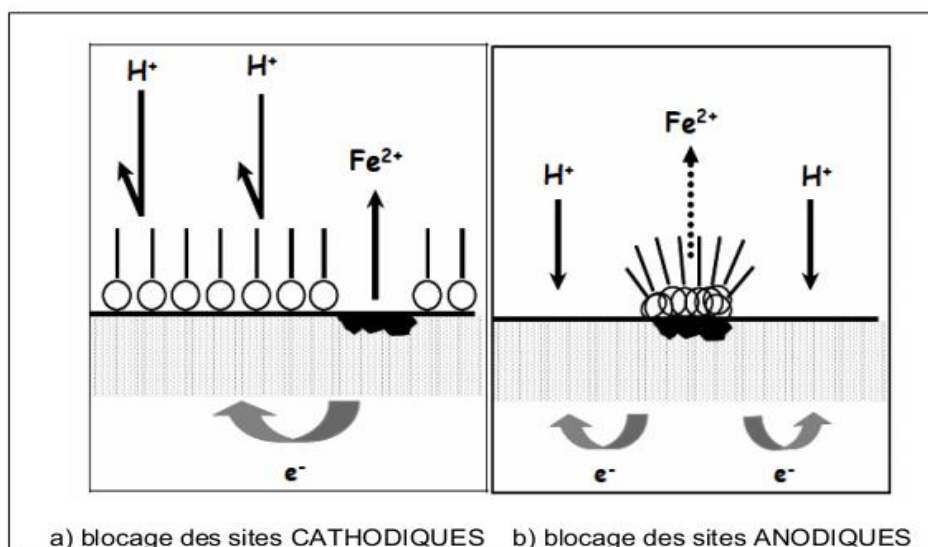
Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque. (Figure I.2.a)

### ➤ Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [13].

On peut recevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial.
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins [1].



**Figure I.2.** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

**V.3.3.Mécanismes d'action interfaciale (adsorption ou formation de film)****➤ Adsorption des molécules inhibitrices à la 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. Deux types d'adsorption peuvent être distingués :

La physisorption (formation de liaisons faibles) : trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine [14].

La chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non liants des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,...etc. L'adsorption chimique conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante [15].

**➤ Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat**

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (métal/oxyde) et (oxyde/électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [16].

**VI. Inhibition de la corrosion par les substances naturelles**

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour le contrôle de la corrosion des métaux et alliages qui sont en contact avec un environnement agressif, elle reste une application inévitable et très répandue [17]. Différents composés organiques et inorganiques ont été largement étudiés. L'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion est liée à la présence de fonctions polaires avec des atomes de soufre, d'oxygène ou d'azote dans la molécule, des composés hétérocycliques et des électrons  $\pi$  [18].

Parmi les inhibiteurs inorganiques les plus efficaces on trouve le chromate, le bichromate et le nitrite. Cependant, leur caractère cancérigène limite leur utilisation qui sera proscrite dans un proche avenir [4].

Bien que les inhibiteurs synthétiques aient montré une bonne activité anti corrosive, la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour l'être humain et l'environnement tels que l'azole, l'hydrazine, la pyridine et le benzotriazol [18].

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 [17].

Les extraits de plantes sont considérés comme une source riche de composés chimiques naturels qui peuvent être extraits par des procédures simples et peu coûteuses et qui sont biodégradable dans la nature. L'efficacité inhibitrice des extraits de plantes peut être testée par divers procédés tels que les techniques de polarisation potentiodynamique, la gravimétrie, et les techniques de caractérisation de surface [19].

Au cours des dernières années, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion [1], à titre d'exemples des extraits étudiés, *Chamaerops humilis*, *Auforpioturkiale*, *Azydractaindica*, *Datura stramonium*, *Geissospermum*, *Tagetes erecta*, *Nicotiana tabacum*.

Les substances naturelles utilisées comme inhibiteurs de corrosion qui sont obtenus des différentes parties d'une plante peuvent être classées en deux modes : huiles et extraits.

### **VI.1. Inhibiteurs à base des huiles**

Emmanuel Rocca et col [20]. Ont utilisé l'huile végétale qui est la catéchine, monomère flavonoïde principal constituant les tannins dans le but d'inhiber les processus de corrosion sur des surfaces recouvertes de couches épaisses de produits de corrosion.

Les mesures d'impédance électrochimiques telles que la résistance au transfert de charge et la résistance aux divers phénomènes de diffusion augmentent, et montrent que le traitement à base de catéchine a pour principale effet un ralentissement, ou un blocage des divers phénomènes conduisant à la croissance des couches épaisses de produits de corrosion de l'acier dans un électrolyte corrosif de référence noté « eau ASTM » (ASTM standard D1384-87 :148 mg/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 138 mg/L de  $\text{NaHCO}_3$ , 165 mg/L de  $\text{NaCl}$ ; pH = 8,5).

Les résultats obtenus montrent une efficacité importante en termes d'augmentation de l'impédance des couches, malgré une augmentation de potentiel de corrosion relativement faible. Cela permet de suggérer que la catéchine a une action d'inhibiteur cathodique non négligeable.

L'utilisation de l'huile essentielle de *MenthaSpicata L.* par Znini et col [17], 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 de type mixte.

Le tableau I.1 illustre quelques exemples des huiles / huiles essentielles utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans un milieu acide.

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

Source de l'inhibiteur	Concentration du milieu	Type de métal	Efficacité inhibitrice	T (K)	Remarque
Huile du <i>Pennyroyal</i> ( <i>Menthapulegium</i> )	1M	Acier	80 % pour 2,76 g/L	298	Cathodique [21]
Huile essentielle de <i>l'Artemisia</i>	0.5M	Fer	81 % pour 0,5 g/L	298	[22]
Huile de <i>l'Artemisia</i>	1M	Acier	87 % pour 1.9 g/L	343	Cathodique [23]
Huile de <i>Jojoba</i>	1M	Fer	100 % pour 0,515 g/L	298	Cathodique [24]
Huile de <i>Clove</i>	0,5M	Fer	98 % pour 5 g/L	298	[25]
Huile essentielle de <i>Fennel (Foeniculum Vulgare)</i>	1M	Acier au carbone	76 % pour 2 g/L	298	Mixte [26]

## VI.2. Inhibiteurs à base d'extraits

Les effets de divers extraits des plantes sur la dissolution de l'acier dans les solutions HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été étudiés. Les additifs étudiés étaient les graines d'*Ammi visgnaga*, *Chamaemelummixtum L*, *Cymbopogonproximus*, *Nigellasativa L*, et *Phaseolusvulgaris*.

L'effet inhibiteur de l'extrait des graines d'*Ammi visgnaga* sur la corrosion de l'acier XS 316 dans une solution de HCl a été déterminé par la méthode de perte de masse et la technique potentiostatique. Il a été constaté que la présence de l'extrait réduit nettement le taux de corrosion de l'acier dans la solution acide. L'efficacité d'inhibition augmente à mesure que la concentration en extrait augmente. Des valeurs négatives ont été calculées pour l'énergie d'adsorption en indiquant la spontanéité du processus d'adsorption [27].

L'effet des extraits du *Chamaemelummixtum L*, *Cymbopogonproximus*, *Nigellasativa L*, et *Phaseolusvulgaris L*. sur la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  1M ont été étudiés par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les techniques potentiodynamiques de polarisation. Les mesures de SIE ont prouvé que le processus de dissolution de l'acier se produit sous le control d'activation.

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont indiqué que les extraits des plantes se comportent en tant qu'inhibiteurs du type mixte. Les taux de corrosion de l'acier et les efficacités d'inhibition des extraits ont été calculés. Les résultats obtenus montrent que les extraits de plantes pourraient servir comme inhibiteur efficace de la corrosion de l'acier dans des milieux d'acide sulfurique [28].

Quelques études sur l'inhibition de la corrosion par les extraits naturels dans un milieu acide sont rapportées dans le tableau suivant.

**Tableau I.2.** Synthèse bibliographique sur l'inhibition de la corrosion par les extraits naturels

Source de l'inhibiteur	Concentration du milieu	Type de métal	Efficacité inhibitrice	T (K)	Remarque
Extrait de feuilles de <i>Chamaerops humilis</i>	0.5M $H_2SO_4$ + 5% EtOH	Acier	79 % pour 0.1 g/L	305	Mixte [29]
Extrait de <i>Rosmarinus officinalis</i>	20 % $H_2SO_4$	Acier X52	94 % pour 800 ppm	303	Anodique [27]
Extrait de feuilles de <i>Tagetes erecta</i>	0.5 M $H_2SO_4$	Acier doux	98 % pour 1 g/L	303	Cathodique [30]
Extrait de feuilles de <i>Nypafruticanswurm</i>	1 M HCl	Acier doux	75 %	303	[27]
Extrait de <i>Auforpioturkiale</i>	1 M HCl	Acier	88 %	303	Mixte [27]
Extrait de <i>Azydractaindica</i>	2 MHCl	Acier	96 %	303	Mixte [27]

## VII. Isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée ( $Q$ ) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité [31].

Dans ces dernières, la quantité adsorbée d'une espèce « i » est souvent exprimée par le taux de recouvrement de la surface du métal ( $\theta_i$ ), qui représente le nombre de sites d'adsorption effectivement occupés de la surface ( $N_i$ ) rapporté au nombre total de sites ( $N_0$ ) par unité de surface [32].

$$\Theta_i = \frac{N_i}{N_0} \quad (\text{éq.I.1.})$$

Les valeurs de  $\theta$  ont été calculées à partir de l'équation I.2, où  $i_{\text{corr}}$  et  $i'_{\text{corr}}$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence d'extrait obtenues par la méthode de polarisation.

$$\Theta = \left(1 - \frac{i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}}\right) \quad (\text{éq.I.2.})$$

Selon ces isothermes,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur ( $C_{\text{inh}}$ ) par l'équation suivante [2,12] :

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (\text{éq.I.3.})$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2\theta} = KC_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (\text{éq.I.4.})$$

$$e^{-2a\theta} = KC_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (\text{éq.I.5.})$$

Tableau I.3. Modèle d'isothermes d'adsorption

Type d'adsorption	Suppositions
<b>Languir</b>	Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte $\theta$ [33].
<b>Temkin</b>	Temkin suppose que le métal est un ensemble de sites thermodynamiques équivalents et qu'il y a une indépendance entre eux [34].
<b>Frumkin</b>	Cette isotherme suppose que la surface de l'acier est non homogène ou que l'effet des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption est non négligeable [31,33].

### VIII. Efficacité inhibitrice

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Elle peut être déterminée à partir des relations suivantes :

- A partir des courbes de polarisation :

$$P \% = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{éq.I.6.})$$

Où :  $i_{corr}$  et  $i'_{corr}$  représentent respectivement les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur [19].

- A partir des mesures d'impédance électrochimique :

Cette technique nous permet de calculer le taux de recouvrement; ce dernier nous informe sur les aires effectives occupées par les molécules inhibitrices.

$$\Theta \% = \left(1 - \frac{R_t}{R'_t}\right) \times 100 \quad (\text{éq.I.7.})$$

Où :  $R'_t$  et  $R_t$  représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les valeurs de la résistance de transfert de charges sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels [4].

***Chapitre II.***

***Méthodes d'étude***

---

**Introduction**

Lorsque les phénomènes de corrosion sont plus complexes, l'étude nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer d'une part le taux de corrosion et estimer l'action inhibitrice de différents inhibiteurs d'autre part.

Ce chapitre traite les méthodes électrochimiques d'analyse, les techniques d'étude chimique qui permettent d'extraire des différentes espèces issues des *galles du pistachier d'Atlas*, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés.

**I. Méthodes d'analyses électrochimiques**

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...etc) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de la double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...) [12].

Ces méthodes, largement décrites dans la littérature, peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

**I.1. Méthodes stationnaires****I.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert**

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal / électrolyte en matière de corrosion ou passivation [10].

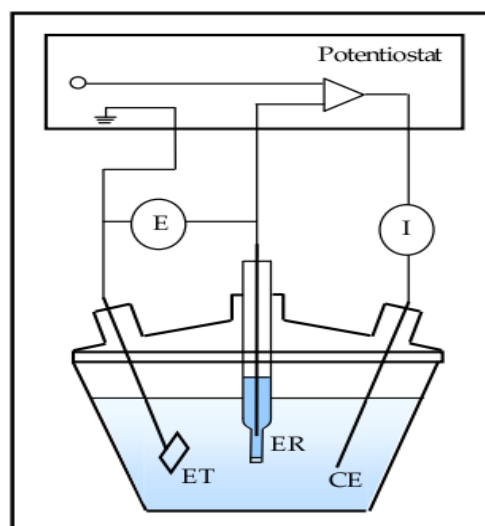
Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion,

mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [35].

### I.1.2. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, qui est potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Ce dernier ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel  $E = f(I)$  ou  $I = f(E)$  ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation [36].

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure II.1), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.



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

Le tracé des courbes potentiodynamiques renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode,...etc). Etant donné que la vitesse de la réaction 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 [32]. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

**I.1.2.1.Cinétique d'activation pure ou transfert de charge**

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension  $\eta$  étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système E et sa valeur à l'équilibre  $E_{corr}$  et la densité de courant  $i$  [1] :

$$i(\eta) = i_a + i_c = i_{corr} \left( \exp\left(\frac{\alpha n \mathcal{F} \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n \mathcal{F} \eta}{RT}\right) \right) \tag{éq.II.1.}$$

où n : nombre d'électrons mis en jeu

i : densité de courant global (A.cm<sup>-2</sup>)

$\alpha$  : coefficient de transfert électronique (0 <  $\alpha$  < 1)

$\eta$  : surtension appliquée à l'électrode  $\eta$  (V)

$i_{corr}$  : densité de courant de corrosion (A.cm<sup>-2</sup>)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T : température (K)

F : constante de Faraday (96500 C).

La densité de courant  $i$  est la somme de la densité de courant partiel anodique  $i_a$  et de la densité de courant partiel cathodique  $i_c$ . Par convention, la densité de courant anodique est positive ( $i_a > 0$ ), et la densité de courant cathodique négative ( $i_c < 0$ ). On peut introduire dans l'équation II.1 les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n \mathcal{F}} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n \mathcal{F}} \tag{éq.II.2.}$$

On obtient ainsi :

$$i(\eta) = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right] \quad (\text{éq.II.3.})$$

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension  $\eta$ . Dans ce cas, les coefficients de Tafel anodique et cathodique peuvent être définis selon les relations II.4 :

$$\beta_a = \frac{d\eta}{d\log i_a} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{d\eta}{d\log i_c} \quad (\text{éq.II.4.})$$

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation II.3 devient alors, pour le domaine anodique :

$$i(\eta) = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{éq.II.5.})$$

Le logarithme donne :

$$\ln i(\eta) = \ln i_{corr} + \frac{\eta}{\beta_a} \quad \Longrightarrow \quad \log |i(\eta)| = \log |i_{corr}| + \frac{\eta}{2,303\beta_a} \quad (\text{éq.II.6.})$$

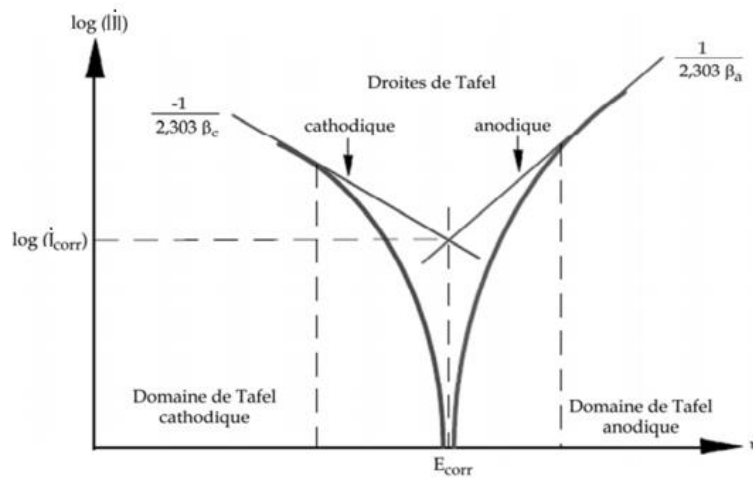
De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$\log |i(\eta)| = \log |i_{corr}| - \frac{\eta}{2,303\beta_c} \quad (\text{éq.II.7.})$$

Les équations de Tafel II.6 et II.7 décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ . Pour une surtension nulle, les relations II.6 et II.7 deviennent [37] :

$$\log i_a = \log |i_c| = \log i_{corr} \quad (\text{éq.II.8.})$$

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  (figure II.2) [38].



**Figure II.2.** Représentation schématisée d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.

### I.1.2.2. Cinétique de diffusion pure ou transport de matière

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $I_L$ . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode [39].

### I.1.2.3. Cinétique mixte d'activation-diffusion

Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule :  $1/I = 1/I' + 1/I_L$ , où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion,  $I'$  le courant corrigé de la diffusion et  $I_L$  le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et  $I_{\text{corr}}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure [36].

I.1.3. Méthode de la résistance de polarisation (représentation de Stern)

Cette technique consiste à effectuer un balayage de faible amplitude ( $\pm 25$ ) mV autour du potentiel d'abandon, à une vitesse de balayage  $dE/dt$  très faible. La résistance de polarisation  $R_p$  est alors donnée par la pente de la courbe  $E = f(i)$  en  $i = 0$ .  $R_p$  est exprimée en  $\Omega.cm^2$ .

Le courant de corrosion peut être déduit de  $R_p$  lorsque les processus anodique et cathodique sont purement Taféliens, c'est-à-dire contrôlés par le transfert de charges. Ainsi en dérivant la relation II.3 qui relie la densité de courant  $i(\eta)$  en fonction de la surtension  $\eta$ , on obtient [40] :

$$R_p = \frac{1}{i_{corr} \left( \frac{1}{\beta_a} \right) + \left( \frac{1}{\beta_c} \right)} = \frac{1}{i_{corr} \left( \frac{n \mathcal{F} \alpha}{RT} \right) + \left( \frac{n \mathcal{F} (1-\alpha)}{RT} \right)} \quad (\text{éq.II.9.})$$

D'où

$$R_p = \frac{RT}{n \mathcal{F} i_{corr}} \quad (\text{éq.II.10.})$$

Le tracé de la droite qui relie le potentiel mesuré  $E$  en fonction de la densité de courant  $i$  pour une valeur de  $E$  comprise entre  $-25$  mV et  $25$  mV autour du potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , permet de déterminer la valeur de  $R_p$  [37].

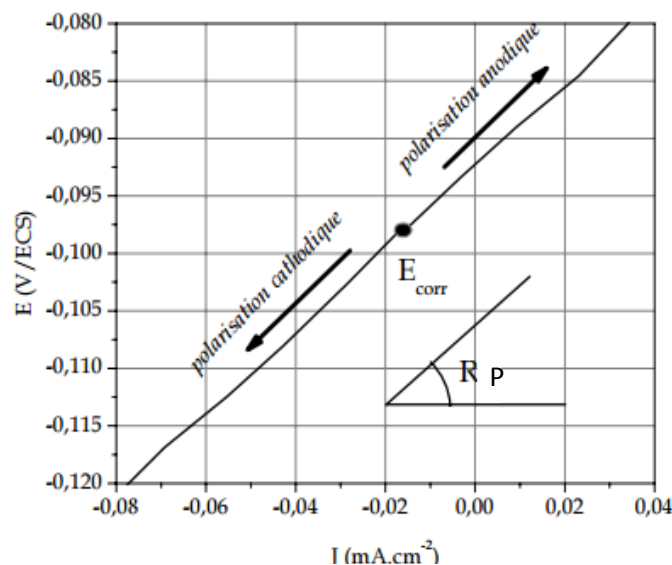


Figure II.3. Représentation de Stern pour des valeurs de surtension de l'ordre de 20 mV autour du potentiel en circuit ouvert

## I.2. Méthodes transitoires

### I.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

- **Principe**

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure II.4 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [41].

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal  $\Delta E$  donnera une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel.

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{éq.II.11.})$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{éq.II.12.})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée [42] :

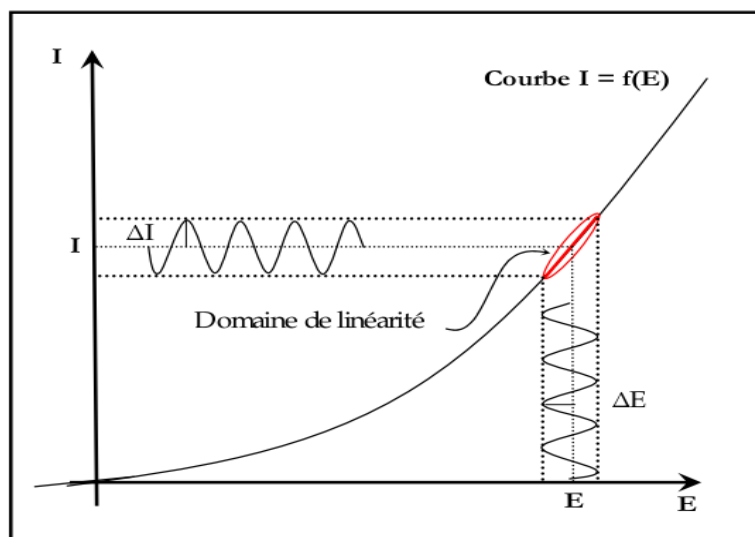
$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (\text{éq.II.13.})$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  [43] :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega) \quad (\text{éq.II.14.})$$

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (\text{éq.II.15.})$$

$$\varphi = \tan^{-1} (Z_{Im}/Z_{Re}) \quad (\text{éq.II.16.})$$



**Figure II.4.** Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [32]

- **Représentations graphiques**

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist et la représentation de Bode. La première consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_{\text{Im}}(\omega)$  en fonction de la partie réelle de l'impédance  $Z_{\text{Re}}(\omega)$  pour les différentes fréquences (figure II.5). La deuxième comprend deux graphiques où sont portés le module  $|Z|$  et la phase  $\varphi$  de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (figure II.6). Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist [41, 42].

En effet, la réponse d'une électrode en contact avec un électrolyte est souvent représentée par un circuit simplifié ou circuit de Randles (figure II.5). Ce circuit est constitué de la résistance électrolytique  $R_e$  en série avec la combinaison parallèle d'une capacité de double couche  $C_{\text{dl}}$  et de la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion  $R_{\text{tc}}$  qui peut être assimilée à la résistance de polarisation  $R_p$ .

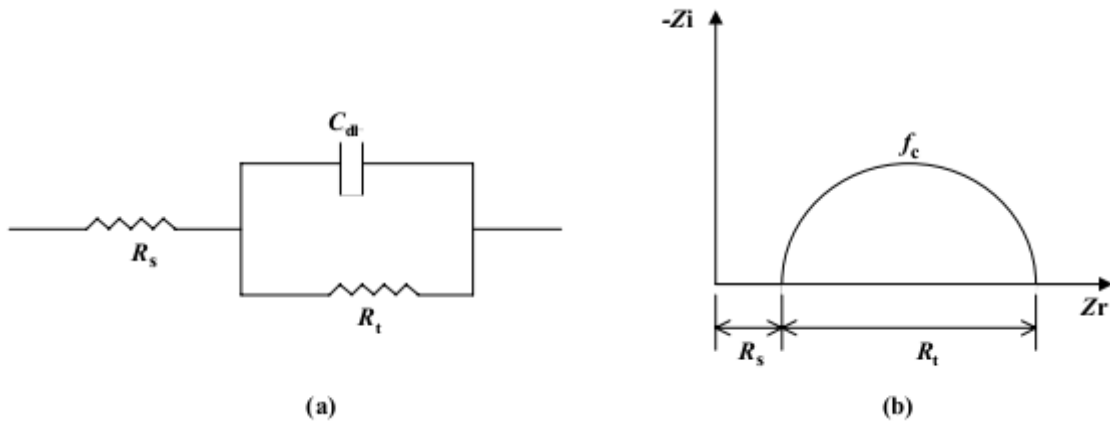
L'impédance est alors donnée par l'équation :

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega C_{dl} R_p} \tag{éq.II.17.}$$

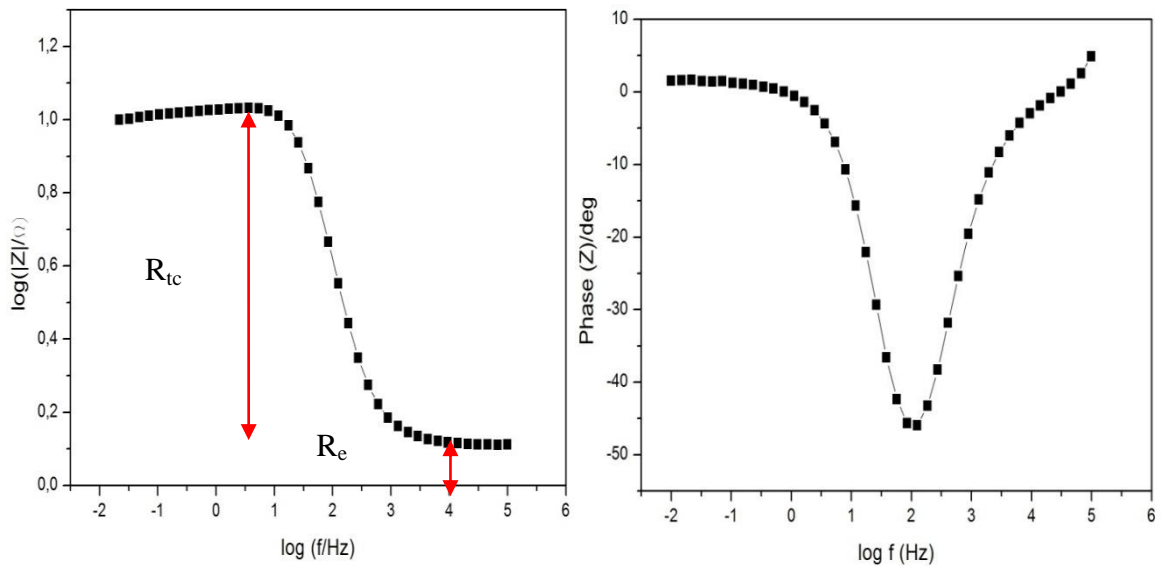
La capacité de la double couche  $C_{dl}$  peut être déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = \frac{I}{R_t 2 \pi f_c} \tag{éq.II.18.}$$

$f_c$  : est la fréquence qui correspond au sommet du demi-cercle [38].



**Figure II.5.** a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges pur et b) Diagramme d'impédance correspondant [44]



**Figure II.6.** Représentations dans le plan de Bode [45]

- **Détermination de la capacité**

Le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels noté  $n$  (coefficient d'aplatissement compris entre -1 et 1).

Dans la majorité des travaux, ce déphasage  $n$  est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation des produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode [46].

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$ .

Il est inexact d'assimiler le paramètre (CPE)  $Q$  à la capacité interfaciale. Un certain nombre de chercheurs ont étudié la relation entre les paramètres de CPE et la capacité interfaciale. Hsu et Mansfeld ont proposé :

$$C_{\text{eff}} = Q(w_{\text{max}})^{n-1} \quad (\text{éq.II.19.})$$

Avec  $w = 2\pi f$  ( $f$  représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist) et  $C_{\text{eff}}$  est la capacité interfaciale estimée. Brug et al ont développé une relation entre la capacité interfaciale et le paramètre  $Q$  (CPE) que nous citons ci-dessous [47] :

$$C_{\text{eff}} = [QR_t^{(1-n)}]^{1/n} \quad (\text{éq.II.20.})$$

## II. Techniques d'études chimiques

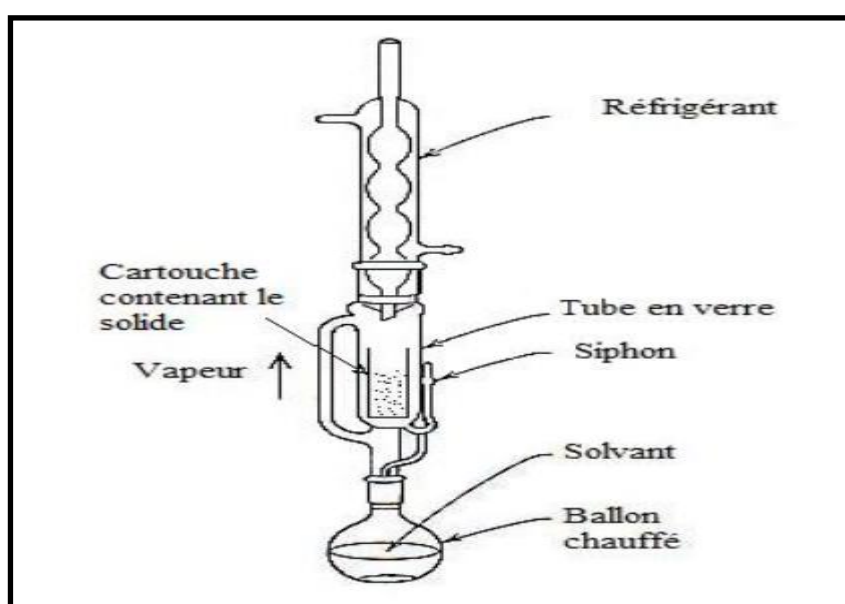
### II.1. Extraction des composés phénoliques

Les composés phénoliques ou polyphénols sont des métabolites secondaires caractérisés par la présence d'un cycle aromatique portant des groupements hydroxyles libres ou engagés avec un glucide. Ils sont présents dans toutes les parties des végétaux supérieurs (racines, tiges, feuilles, fleurs, pollens, fruits, graines et bois) [48].

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 [3].

**II.1.1. Extraction par Soxhlet**

L'extracteur de Soxhlet est un appareil spécialement conçu pour l'extraction continue solide liquide. Le solvant (5 à 10 fois la quantité de l'échantillon solide à extraire) est porté à l'ébullition, puis condensé avec le condenseur à boules, dans le réservoir à siphon contenant le solide à extraire dans une cartouche de papier épais. Le contact entre le solvant et le produit à extraire dure pendant l'accumulation de solvant dans le réservoir, puis quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Ce cycle peut être répété plusieurs fois, selon la facilité avec laquelle le produit diffuse dans le solvant [49].



**Figure II.7.**Schéma d'un extracteur de Soxhlet [50]

**II.1.2. Extraction par macération**

L'extraction par macération est une extraction à froid. Elle consiste à laisser macérer la ou les plantes dans un liquide (eau, Huile, alcool,...etc) afin d'en extraire les principes actifs. Elle dure en générale plusieurs jours voir semaines, la séparation se fait par filtration [51].

**II.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

- **Introduction**

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse

des fonctions chimiques présentes dans le matériau [52].

- **Principe**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infra rouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [53].

- **Interprétation des spectres IR**

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives** : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [54].

### III. Identification des trois extraits par FTIR

La composition chimique *des galles du pistachier de l'Atlas* a été déterminée à l'aide de deux techniques d'analyses : la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (CG-SM). Quarante trois (43) composés différents ont été déterminés. Les composés majoritaires identifiés sont : l' $\alpha$ -Pinène, le  $\beta$ -Pinène et le Sabinène. D'autres composés ont été mis en évidence : le  $\beta$ -myrcène, le limonène, le pcymène et le terpinène-4-ol [55].

Les trois extraits ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules *des galles du pistachier* et élucider la composition moléculaire de ces dernières. La figure II.8 représente les trois spectres obtenus.

Les mesures de la spectroscopie infrarouge ont été effectuées entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et l'analyse infrarouge présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques des molécules présentes dans les extraits naturels *des galles du pistachier*. Les spectres résultants présentent la même allure globale mais différent en intensité des pics.

D'abord on note la présence d'une bande moyennement large vers 3400  $\text{cm}^{-1}$  qui représente la fonction O-H. Ensuite les pics dans la région 2500–2900  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques de la liaison C-H. La bande de vibration vers 2360  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la présence d'eau dans nos extraits. Le pic caractérisant la vibration de la liaison C=O se trouve à 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Un pic d'absorption à 1464  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à l'élongation des liaisons C=C, ce pic figure aussi dans le spectre de EX.S.PE mais ne figure pas dans le spectre de EX.M.AE. Une bande intense et étroite située vers 1195  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la vibration de la liaison C-O, son intensité est moins importante en présence de EX.M.AE. On remarque la présence des vibrations d'élongation C-H aromatique vers 620  $\text{cm}^{-1}$ .

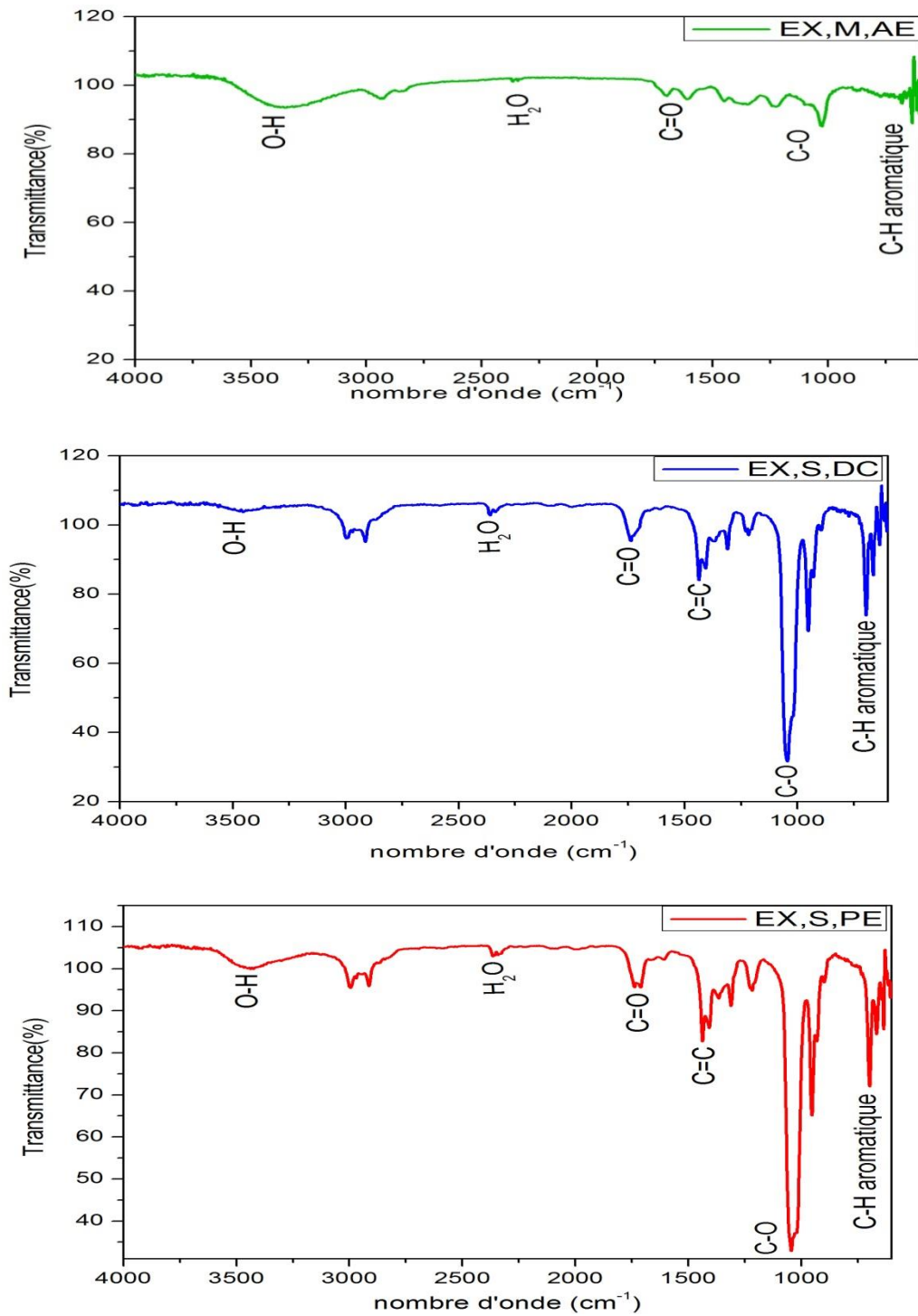


Figure II.8. Les spectres FTIR de l'extract naturel dans les trois solvants

***Chapitre III.***

***Procédures expérimentales***

---

**Introduction**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans cette étude. Description des appareillages, de l'électrolyte, des électrodes et les montages effectués. Les procédés d'extractions ont à leur tour présentés.

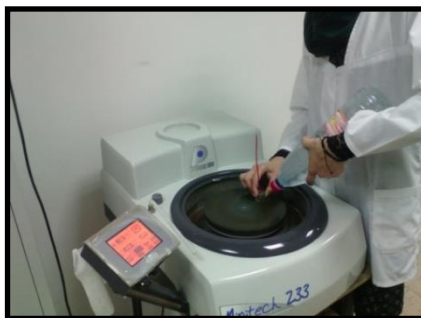
**I. Appareillages**

- **Tronçonneuse** au niveau du laboratoire (DML) de type Buehler ABAASIMET 2 (figure III.1).



**Figure III.1.** Tronçonneuse (DML-Laghouat)

- **Polisseuse de type Minitech PRESI modèle 233** (figure III.2) qui permet de faire un polissage manuel, son écran tactile (positionnable à gauche de la polisseuse) permet la saisie des paramètres tels que la vitesse et le sens de rotation, ainsi le temps. Ces paramètres peuvent également être modifiés au cours du cycle de polissage, un capteur de force permet d'afficher sur l'écran la pression appliquée sur le plateau, ainsi la régulation de vitesse autorise une vitesse de rotation constante du plateau, quelque soit la charge appliqué, permettant de polir nos échantillons d'une façon aisée.



**Figure III.2.** Machine de polissage (laboratoire de mécanique)

- **Bain ultrasons** modèle WUC-D06H est composé d'une cuve contenant l'eau distillée comme solvant, et un bécber contenant l'acétone dans lequel est plongé l'électrode de travail à nettoyer pendant 2mn, il est aussi composé d'un transducteur qui génère des phases successives de compression et de décompression. Ces phases sont des ondes sonores à haute fréquence (40 KHz) qui servent à détacher et éloigner les impuretés de la pièce.



**Figure III.3.** Bac de nettoyage à ultrasons

- **Spectromètre** infrarouge à transformée de Fourier modèle 4200 modèle (figure III.4). Il permet l'obtention du spectre pour une gamme de nombre d'onde allant de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $0.85\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.4.** Spectromètre infrarouge (laboratoire de physicochimie des matériaux)

- Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule à 3 électrodes liée à un **Potentiostat SP 150** de la marque Bio-logic (figure III.5), muni d'un logiciel d'analyse « EC-Lab V10.44 » piloté par un ordinateur pour l'acquisition des données. L'utilisation d'un potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence au calomel saturé. L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

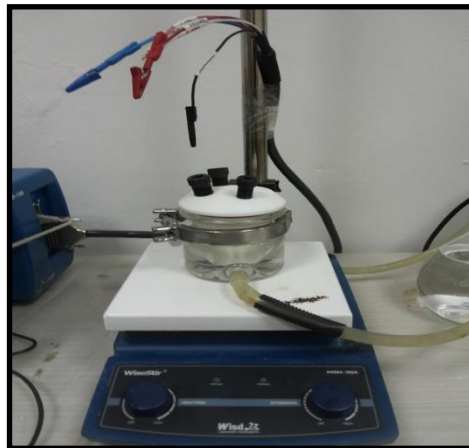


**Figure III.5.** Potentiostat SP 150 de Bio-logic

## **II. Matériels électrochimiques**

### ■ **Cellule électrochimique**

Toutes les expériences de corrosion électrochimiques de l'acier X70 ont été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes, munies d'une double paroi (figure III.6) permettant une régulation thermostatique au moyen d'un bain thermostaté.



**Figure III.6.** Cellule électrochimiques

✦ **Electrode de référence**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl (figure III.7), dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. Celle-ci présente un potentiel de +0,241V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène, elle ne transporte pas le courant de polarisation mais mesure le potentiel de l'électrode.

✦ **Electrode auxiliaire**

Appelée aussi contre électrode, en platine passe le courant à l'électrode de travail (échantillon) à étudier (figure III.8).



Figure III.7. Electrode de référence

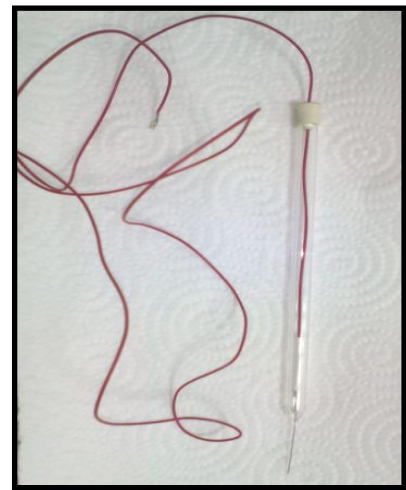


Figure III.8. Electrode auxiliaire

✦ **Electrode de travail**

L'électrode de travail utilisée dans ce travail est fabriquée à partir d'un échantillon d'acier X70, ce matériau est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz. Sa composition chimique et massique est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier X70 étudié

Elément	C	Si	Mn	P	S
Pourcentage massique	0.093	0.18	1.53	0.024	0.004

### ■ Confection de l'électrode de travail

Le découpage du cordon de soudure a été effectué à l'aide d'une tronçonneuse au niveau du laboratoire (DML), la figure III.9 suivante décrit les différentes zones présentes dans un cordon de soudure.

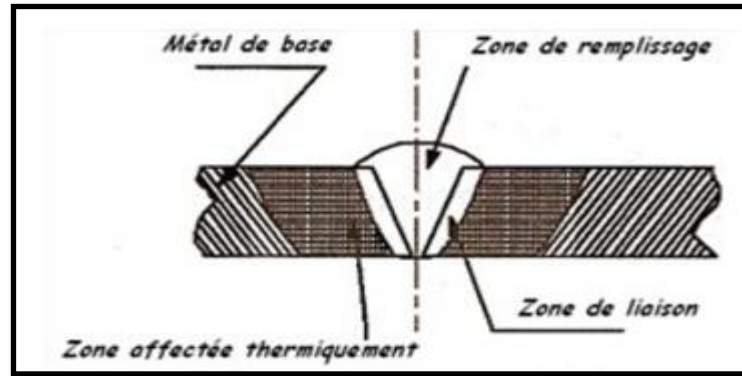


Figure III.9. Schéma du cordon de soudure

Trois échantillons d'acier X70 (figure III.10.a), ont été découpés sous forme rectangulaire (zone métal de base) de surface de base 1.95; 1.95; 1.82 cm<sup>2</sup> ou un contact électrique est assuré par soudure d'un fil conducteur en cuivre sur l'une des surfaces de base (figure III.10.b), la continuité électrique est vérifiée avant l'enrobage. Les échantillons sont enrobés dans une résine à froid (figure III.10.c) permettant l'isolation complète de cette surface et la surface latérale du milieu étudié.

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

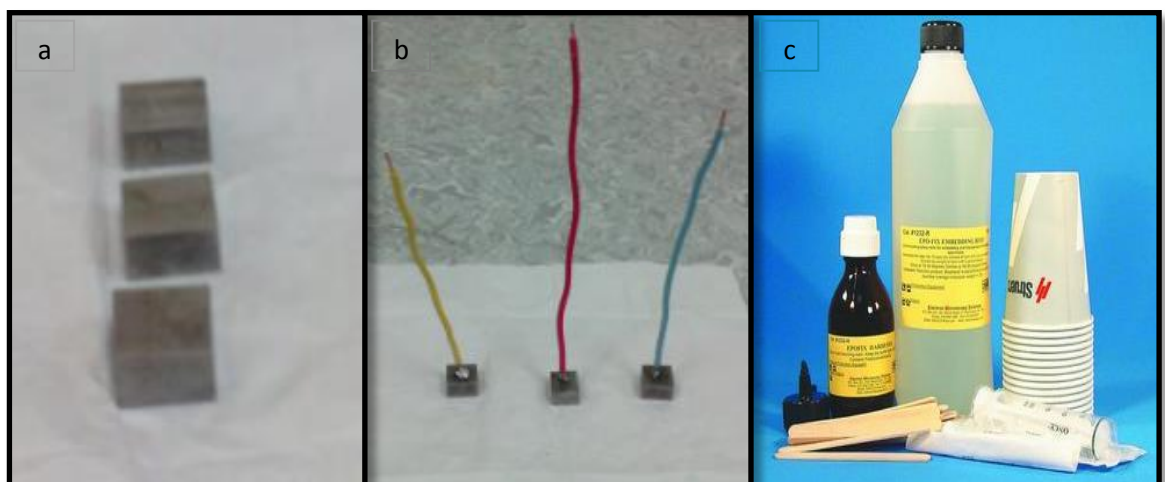


Figure III.10. a) Échantillons d'acier découpés. b) Échantillons d'acier soudés.  
c) Résine et durcissant pour l'enrobage

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie de plus en plus fine (grade 180-360-800-1200) sous jet d'eau, un bain dans la cuve à ultrasons (figure III.11) permet d'éliminer toute trace liées au imputées due au polissage, notamment les grains de SiC. Les échantillons sont ensuite rincés soigneusement à l'eau distillée avant utilisation.



**Figure III.11.** Dégraissage aux ultrasons

### ■ Electrolytes

- **Electrolyte** : la solution corrosive (0.5 M de  $H_2SO_4$ ) a été obtenue en prélevant 27.47 mL de la solution commerciale  $H_2SO_4$  (pureté  $p= 96-98\%$ ; densité  $d=1.84 \text{ g/cm}^3$  la masse molaire  $M= 98.08 \text{ g/mol}$ ), que l'on introduit dans une fiole de un litre puis complétée à l'eau distillée.
- **Solution inhibitrice** : la solution inhibitrice a été préparée en additionnant différents volumes ( $\mu\text{L}$ ) de la substance naturelle à la solution  $H_2SO_4$  1N, pour chaque solvant testé. Ainsi pour chaque concentration  $C_i$  (concentration massique) de l'inhibiteur, un volume  $V_i$  est prélevé à l'aide de micro pipette graduée de l'extrait naturel, puis additionné à la solution corrosive 1N.

### III. Dispositif

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes liée à un potentiostat SP 150 de la marque Bio-logic, une cellule en verre pyrex à double paroi de forme cylindrique, cette cellule est composée d'une électrode de référence au calomel saturé en KCl à une température ambiante, elle est située à proximité de l'électrode de travail dans le but de minimiser la résistance de la solution, une électrode auxiliaire en platine qui est placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition homogène des lignes de courant et finalement, l'électrode de travail (acier X70) d'une surface définie est ouverte à l'électrolyte (figure III.12).

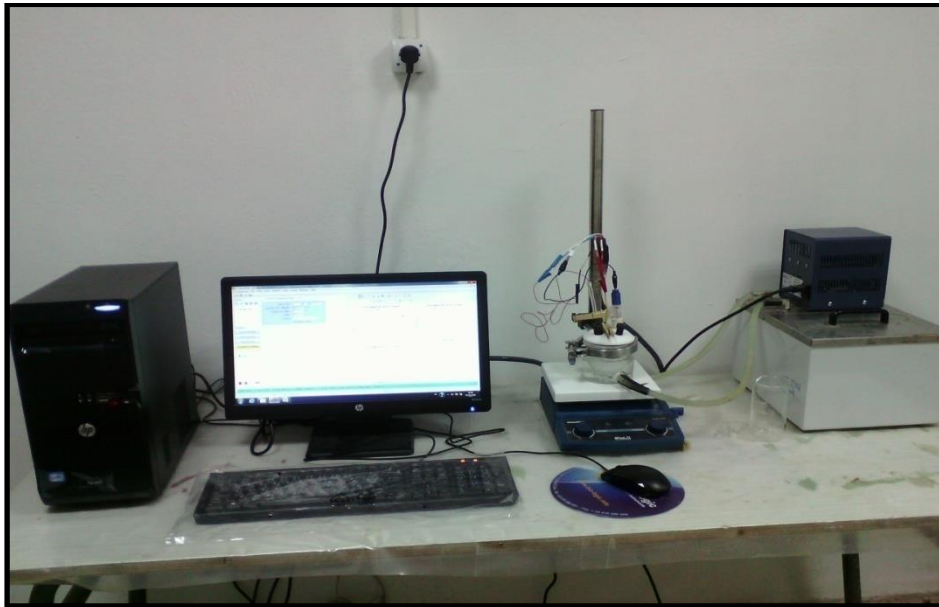


Figure III.12. Dispositif Expérimental

#### ■ Courbes de polarisation

Les électrodes utilisées pour les mesures électrochimiques sont immergées dans une solution électrolytique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M) en absence (blanc) et en présence de l'extrait *des galles du pistachier de l'Atlas* par les 3 solvants choisis, et connectées au Potentiostat, relié à un ordinateur PC qui permet l'acquisition des données.

Dans la méthode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'électrode de travail varie de façon continue de  $-800$  à  $-200$  mV/ECS, avec une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nous avons opté pour une vitesse de balayage relativement faible afin de maintenir un régime quasi-stationnaire.

Avant le tracé des courbes intensité-potential ou courbes de polarisation de l'interface métal/solution, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 minutes. Notons enfin qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée.

Le tracé de ces courbes permet la détermination du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les pentes cathodiques ( $\beta_c$ ) et anodiques ( $\beta_a$ ) de Tafel et par conséquent le taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion (figure III.13.b), en faisant varier la pente de la droite anodique de la courbe expérimentale et minimiser l'écart entre celle-ci (en bleu) et la courbe tracé par le logiciel Ec-lab (en rouge).

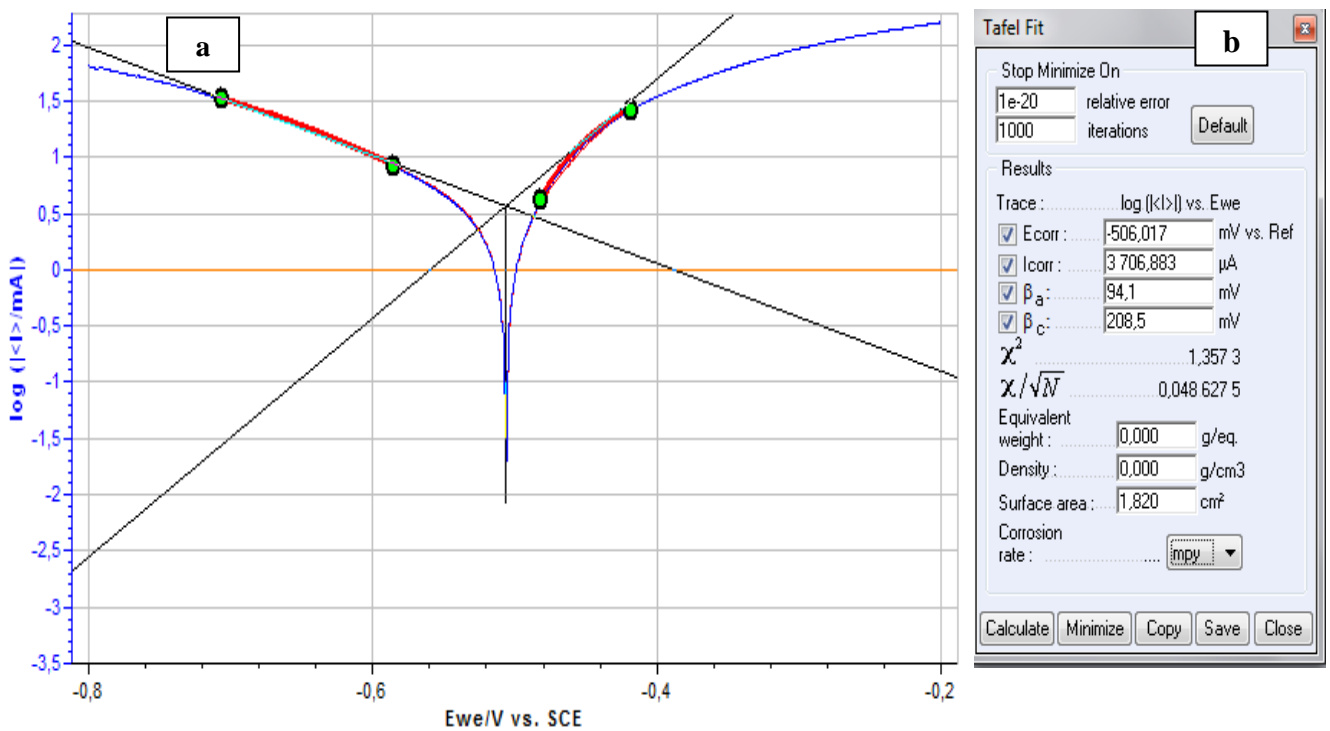


Figure III.13. Méthode de calcul des paramètres électrochimiques par Ec-Lab.

a) ajustement des deux courbes. b) paramètres électrochimiques obtenus.

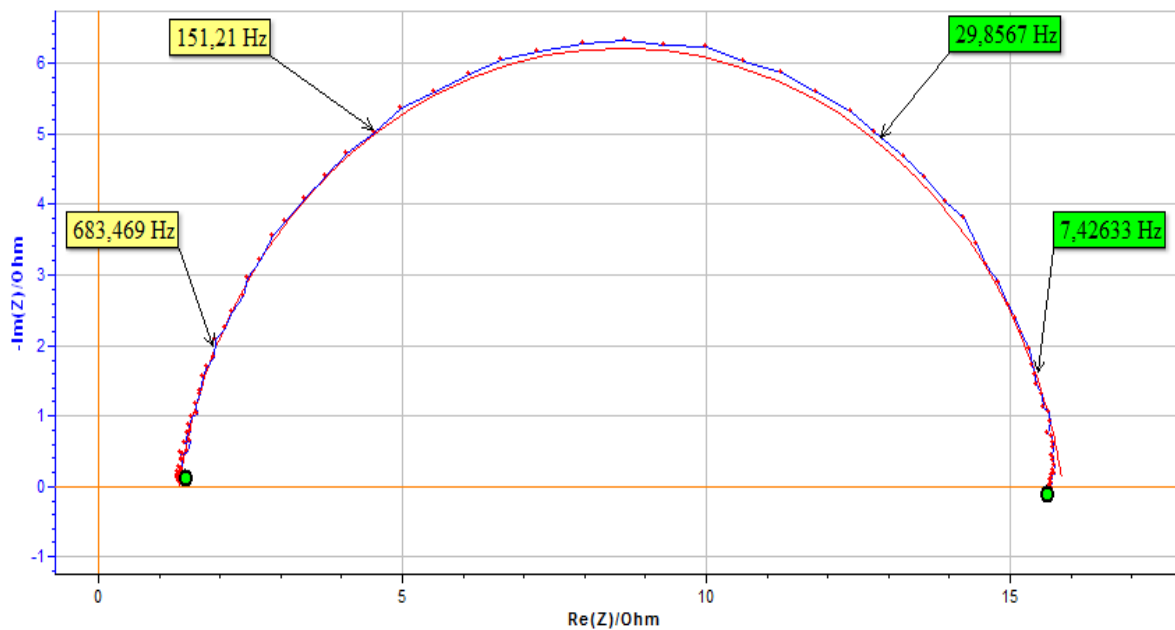
### ■ Impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après une heure d'immersion en milieu acide sulfurique  $H_2SO_4$  0.5M à la température d'étude désirée. Le système électrochimique et les conditions opératoires utilisés sont les mêmes que ceux des courbes de polarisation.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 KHz et 10 mHz, avec 20 points par décade.

A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), nous accédons aux résistances de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), aux capacités de la double couche ( $Q_{dl}$ ) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les résultats expérimentaux de l'impédance ont été automatiquement analysés et traités par le logiciel Ec-Lab en terme de circuit équivalent en utilisant une modélisation.



**Figure III.14.** Diagramme d'impédance de Nyquist de la courbe expérimentale (en bleu) et la courbe ajustée (en rouge).

### ■ Paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau III.2

**Tableau III.2.** Les paramètres des essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
<b>Mesure du potentiel à l'abandon <math>E_{\text{corr}}</math></b>	Courant imposé	$I = 0$ circuit ouvert
	Temps d'immersion	30 minutes
	Potentiel de l'électrode de référence ECS /ENH	0.241 mV/ENH
<b>Polarisation</b>	Potentiel initial	-800 mV
	Potentiel final	-200 mV
	Vitesse de balayage du potentiel	1 mV/s
<b>Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	Temps d'immersion	60 minutes
	Gamme de fréquence	100 KHz–10 mHz
	Amplitude du signal	10 mV
	Potentiel de travail	$E_{\text{corr}}$

## IV. Présentation de la matière végétale

Le **pistachier de l'Atlas**, est un arbre dioïque, de 15-20m de hauteur, à tronc pouvant atteindre 1m de diamètre avec une couronne arrondie et très volumineuse [55], Le pistachier de l'atlas est appelé en arabe localbetoum, betouma, botmaou encore boutmaia (en Afrique du nord) et boutmela au proche-orient. Cet arbre est également appelé pistache sauvage ou faux pistachier [56], Le pistachier de l'atlas est l'une des rares espèces présentes dans les régions semi arides, arides et voir même sahariennes.

Il colonise de façon diffuse un territoire considérable centré sur les pays méditerranéens à saison sèche et chaude bien marquée, il est le plus ubiquiste des arbres du nord de l'Afrique et du proche orient. En Algérie, il existe à l'état disséminé dans la région de Djelfa (Senalba, AinOussara, Messaad), Laghouat (partie sud) et Ghardaia (dans l'ouest m'zab) [57].



**Figure III.15.** Arbre du pistachier d'Atlas

➤ **Systematique de l'espèce pistachier de l'Atlas (*Pistacia Atlantica*)**

La classification botanique de *Pistacia Atlantica* est présentée dans le tableau III.3

**Tableau III.3.** Systematique de *Pistacia Atlantica*

Division	Angiospermes
Classe	Eudicots
Sous classe	coreeudicots
Super ordre	Rosids
Ordre	SapindalesDumort
Famille	Anacardiaceae
Sous famille	Anacardioideae
Genre	<i>Pistacia</i>
Espèce	<i>Pistacia atlantica</i>

➤ Les galles

Une galle est définie comme étant :

- ✓ Une excroissance produite chez les végétaux sous l'influence de certains parasites.
- ✓ Un gonflement anormal du tissu végétal provoqué par l'infection des bactéries, des virus, ou par irritation par des insectes.

Les galles se développent sur les plantes, grâce à l'induction par plusieurs organismes différents tels que les microorganismes. Elles peuvent être trouvées sur de nombreux organes de la plante et un organe végétal donné peut supporter différents types de galles [55].



Figure III.16. Les galles de *Pistacia Atlantica*

V. Extraction

La substance naturelle est extraite à partir *des galles de pistachier de l'Atlas* provenant de la région d'El-Ghicha-Laghouat, l'extraction a été effectuée au niveau de laboratoire de chimie organique appliquée avec deux méthodes distinctes : macération à froid et extraction par Soxhlet. Le tableau suivant montre les solvants organiques utilisés lors de procédé de l'extraction et donne les abréviations des extraits obtenus.

Tableau III.4. Solvants utilisés pour l'extraction

Méthode d'extraction	Solvant de l'extraction	Abréviations
Macération	Acétone	EX. M. Acétone
	Ether de pétrole	EX. M.P.E
	Acétate d'éthyle	EX .M.A.E
Soxhlet	Ether de pétrole	EX.S.P.E
	Dichlorométhane	EX.S.DCM
	Acétone	EX.S. Acétone
	Méthanol	EX.S. Méthanol

Le tableau III.5 résume les masses des extraits obtenus par les deux méthodes d'extraction utilisées ainsi les masse volumiques sont calculées.

**Tableau III.5. Les masses des extraits obtenus**

La plante	Solvant d'extraction	Flacon vide	En présence d'extrait	La masse de l'extrait (g)	La masse volumique g/mL	
<i>Les galles de pistachier</i>	Soxhlet   Macération	Ether de pétrole	17.07	17.10	0.03	0.004
		Acétate d'éthyle	138.93	139.26	0.33	0.066
		Acétone	20.98	21.31	0.33	0.066
		Ether de pétrole	16.66	19.16	2.50	0.500
		Acétone	16.44	16.97	0.53	0.106
		Dichlorométhane	138.86	141.50	2.64	0.526
		Méthanol	38.28	49.66	11.38	2.276

Le tableau III.6 résume les rendements calculés pour chaque solvant utilisé, ils 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 égale à 10g (extraction par macération) et égale à 60.37g (extraction par Soxhlet). L'analyse des valeurs révèle que le rendement le plus élevé est obtenu avec le méthanol [3].

La masse de l'extrait est calculée selon la relation suivante :

$$m_{\text{(extrait)}} = m_{\text{(flacon + extrait)}} - m_{\text{(flacon vide)}}$$

**Tableau III.6.** La teneur, l'aspect et la couleur des extraits obtenus à partir de deux procédés d'extraction

L'extrait	Aspects et couleur	Rendement (%)
EX.M.Acétone	Visqueux marron	3.3
EX.M.P.E	Visqueux transparent	0.28
EX.M.A.E	Visqueux miel	3.3

EX.S.P.E	Visqueux moutarde	4.14
EX.S.DCM	Visqueux vert olive	4.35
EX.S.Acétone	Visqueux marron	0.87
EX.S.Méthanol	Visqueux marron foncé	18.87

---

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier X70 en milieu acide sans et avec addition de trois inhibiteurs sera évalué en utilisant les techniques électrochimiques.

L'extrait de la substance naturelle (*les galles du pistachier*) obtenu à partir du protocole d'extraction a été extrait par différents solvants. Les trois solvants qui ont été choisis pour cette étude sont EX.M.A.E, EX.S.P.E, EX.S.DCM avec des rendements respectifs de 3.30%, 4.14% et de 4.35 %.

***Chapitre IV.***

***Résultats et interprétations***

---

## Introduction

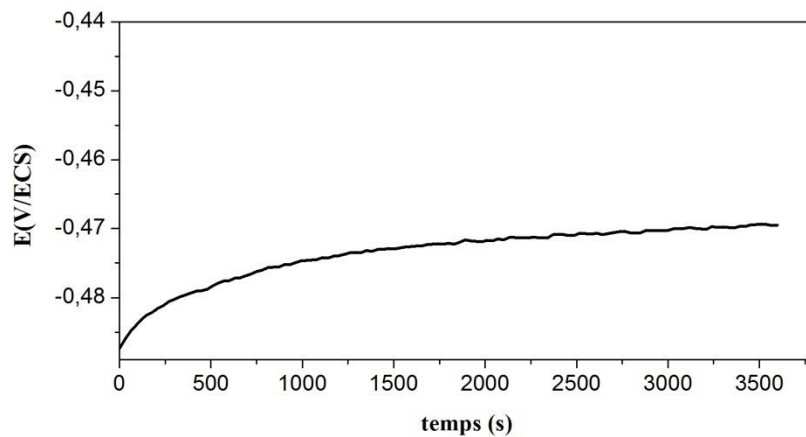
Dans ce chapitre, après avoir décrit la partie expérimentale, nous allons présenter et commenter nos résultats issus de la caractérisation électrochimique de l'acier X70, les courbes de polarisation associées aux mesures des impédances électrochimiques nous permettent de déterminer les différents paramètres électrochimiques en vue d'étudier la cinétique de corrosion. Une étude systématique sur l'effet du solvant sur l'action de la substance naturelle a été mise en point.

## I. Etude du comportement électrochimique de l'acier X70 en milieu $H_2SO_4 0.5M$

### I.1. Le potentiel d'abandon

L'échantillon est immergé dans l'électrolyte et le potentiel libre de l'électrode de travail est mesuré en fonction du temps pendant 1 heure d'immersion à 25 °C. Son évolution donne des informations sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal/solution et indique la durée nécessaire pour atteindre le potentiel d'équilibre où les réactions anodique et cathodique sont à vitesses égales.

La courbe de suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion du métal est représentée sur la figure IV.1.



**Figure IV.1.** Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier X70 dans un milieu acide  $H_2SO_4 0.5M$  à 25 °C

Le potentiel de corrosion augmente pendant les 30 premières minutes puis se stabilise à des valeurs comprises entre -471 et -469 mV/ECS à une température de 25°C. L'allure générale de la courbe  $E = f(t)$  est typique du comportement des aciers en milieu acide sulfurique, correspondant à une passivation de l'acier.

I.2. Courbes d'impédance

L'analyse du comportement de l'interface acier/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vis-à-vis de la corrosion ainsi que du mécanisme du processus de corrosion a été réalisée par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les spectres d'impédance obtenus sont tracés après 1 heure d'immersion au potentiel d'abandon. Les diagrammes de Nyquist et de Bode, mesurés et simulés, sont représentés ensemble dans les figures ci dessous.

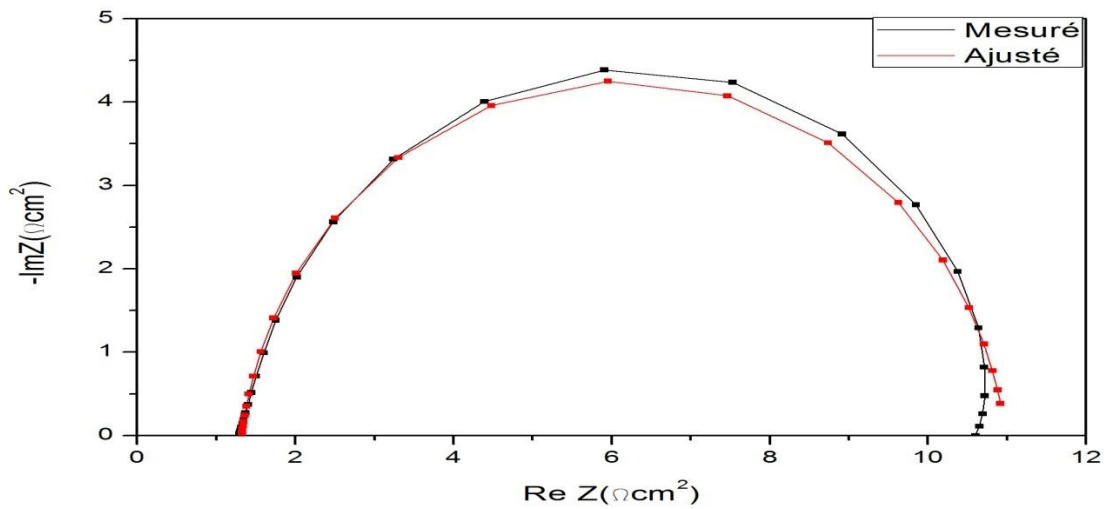


Figure IV.2. Diagramme de Nyquist de l'acier X70 obtenu à 25°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

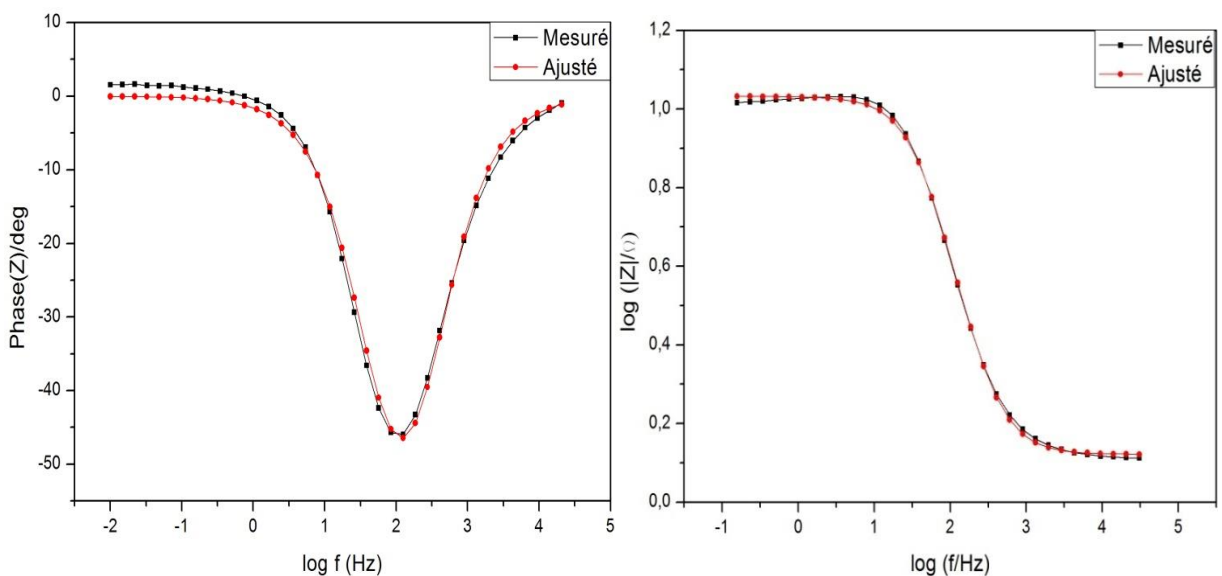


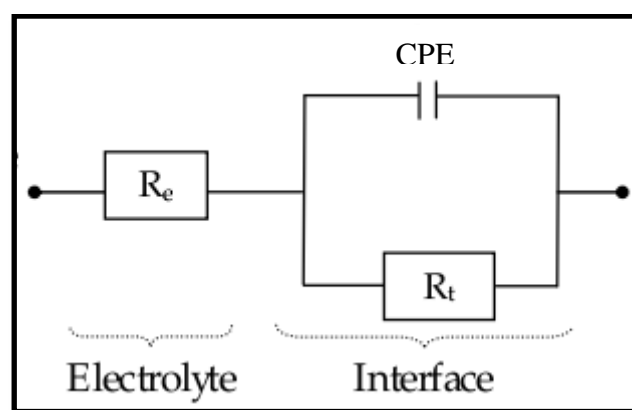
Figure IV.3. Diagrammes de Bode (module à droite, phase à gauche) de l'acier X70 obtenu à 25 °C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Le diagramme de Bode en module évolue classiquement entre  $\log(R_{tc}+R_e)$  et  $\log R_e$  des basses vers les hautes fréquences et la phase présente un minimum en accord avec le diagramme de Nyquist est caractéristique de la présence d'une seule constante de temps dans la région des fréquences intermédiaires.

En représentation de Nyquist, le diagramme d'impédance se compose d'une seule boucle capacitive située dans le domaine des hautes et moyennes fréquences, cette dernière est attribuée au phénomène de transfert de charge pur [32,58].

Le circuit électrique équivalent (CEE) permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure V.4. Il a été utilisé pour modéliser l'interface électrode/électrolyte. Les courbes simulées suivent essentiellement les données expérimentales. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte  $R_e$ , la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ , la capacité  $Q_{dl}$  de l'élément à phase constante (CPE) et  $n$  le coefficient d'aplatissement sont déterminés par ajustement, à l'aide du logiciel Ec-lab, des spectres d'impédance expérimentaux par rapport aux modèles obtenus par le (CEE). Les résultats sont répertoriés dans le tableau IV.1.

Les résultats de cette modélisation montrent que le (CEE) proposé modélise parfaitement l'interface acier X70/milieu acide  $H_2SO_4$  0.5M puisqu'une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et simulées sur les spectres observés.



**Figure IV.4.** Circuit équivalent compatible avec les données d'impédance expérimentales [32]

Tableau IV.1. Paramètre électrochimiques déduits des diagrammes d'impédance

Milieu	$R_e$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$Q_{dl}$ ( $\mu F.cm^{-2}$ )	n
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	1.31	9.63	699	0.92

### I.3. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation cathodique et anodique de l'acier X70 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à 25°C, est présentée dans la figure IV.5.

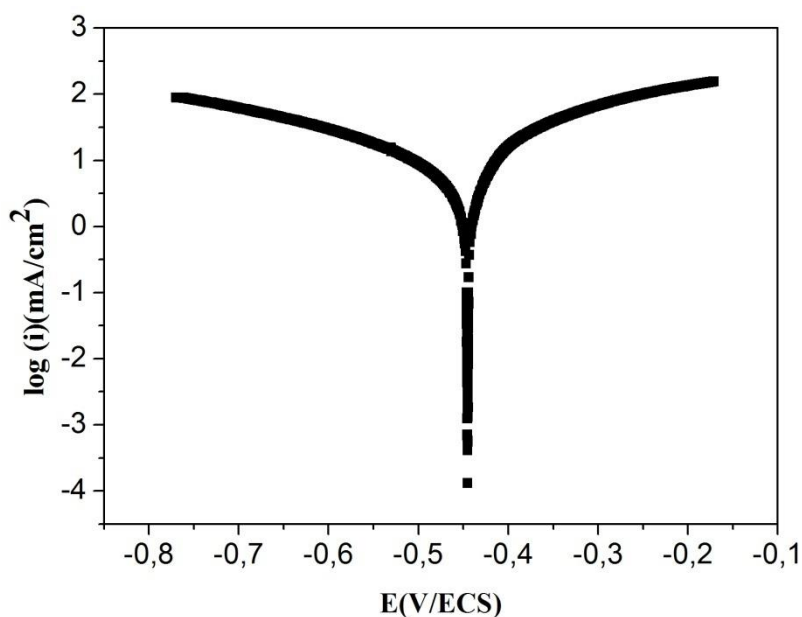


Figure IV.5. Courbe de Tafel  $\log i=f(E)$  de l'acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

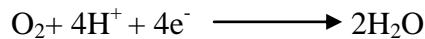
L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- ▣ Domaine anodique qui s'étale dans une plage de potentiel de [-448 à -150] 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 X70 selon la réaction suivante :

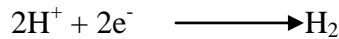


- ▣ Domaine cathodique s'étend dans un intervalle de [-800 à -448] mV/ECS, qui est observable vers les potentiels les plus électronégatifs, représente la réduction d'un oxydant de la solution, et puisque le milieu est naturellement aéré, deux réactions de

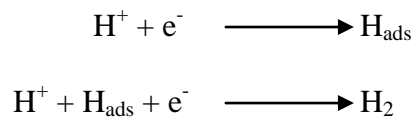
réduction sont probables, l'une aux fortes surtensions attribuée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous selon la réaction suivante :



Aux faibles surtensions, domaine Tafélien, la réaction de décharge cathodique du proton  $\text{H}^+$  donnée par l'équation suivante :



Comme il est rapporté dans la littérature, en général la réaction de dégagement de dihydrogène sur le fer a lieu suivant le mécanisme de Volmer–Heyrovsky [59] :



La branche cathodique de la courbe de polarisation obtenue se présente sous forme de droite de Tafel indiquant que la réaction de décharge du proton  $\text{H}^+$  est contrôlée par une cinétique d'activation pur [60].

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir de la courbe de polarisation précédemment obtenue, à savoir le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et anodique ( $\beta_a$ ), et la densité de courant de corrosion qui a été déterminée par extrapolation des droites anodique et cathodique assimilées à des droites de Tafel dans le plan ( $\log i$ - $E$ ) au potentiel ( $E_{\text{corr}}$ ).

**Tableau IV.2.** Valeurs des paramètres électrochimiques évaluées à partir des branches cathodique et anodique de la courbe de polarisation à 25 °C

Milieu	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	-448	6.90	136	243

## II. Etude thermodynamique : effet de la température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la densité de courant de corrosion augmente lorsque la température augmente.

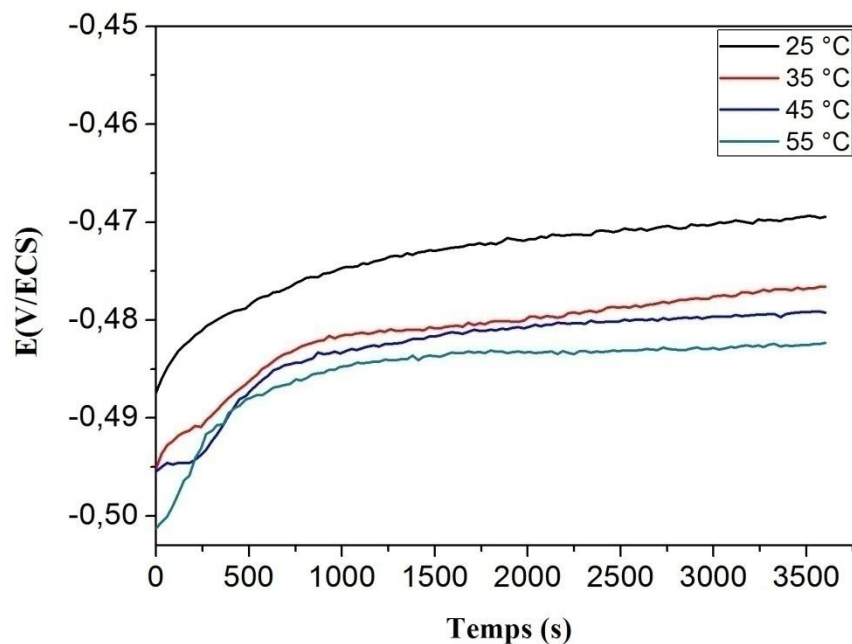
Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la densité de courant de corrosion c'est-à-dire la vitesse, nous avons effectué des essais de tracé des courbes de polarisation et d'impédance électrochimique dans un intervalle de température allant de 25 à 55 °C.

Notons que l'étude de l'effet de la température permet la détermination des grandeurs thermodynamique tels que l'énergie d'activation ( $E_a$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_a^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S_a^\circ$ ) du processus de corrosion.

### II.1. Le potentiel d'abandon

La mesure du potentiel est suivie pendant une durée d'immersion d'une heure aux températures de 25, 35, 45 et 55 °C.

La figure VI.6 présente l'évolution du potentiel libre en fonction du temps d'une électrode de travail en acier X70 dans un milieu acide  $H_2SO_4$  0.5M à différentes température.

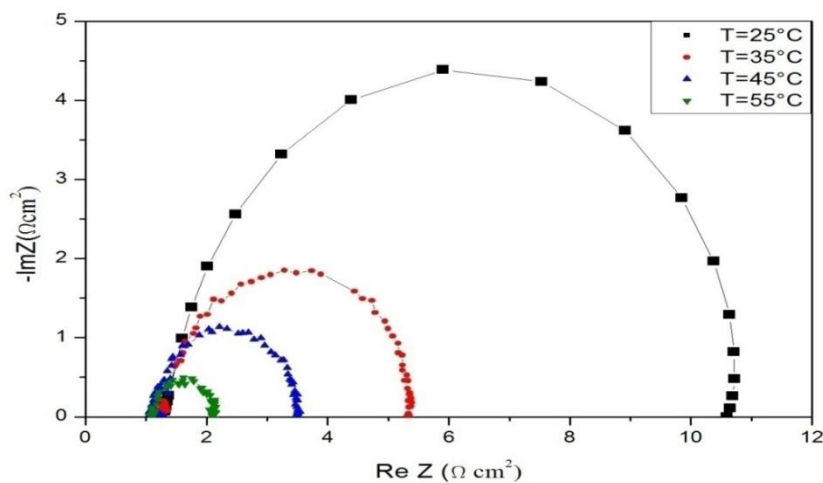


**Figure VI.6.** Suivi du potentiel à circuit ouvert de l'acier X70 en milieu acide  $H_2SO_4$  0.5M à différentes températures

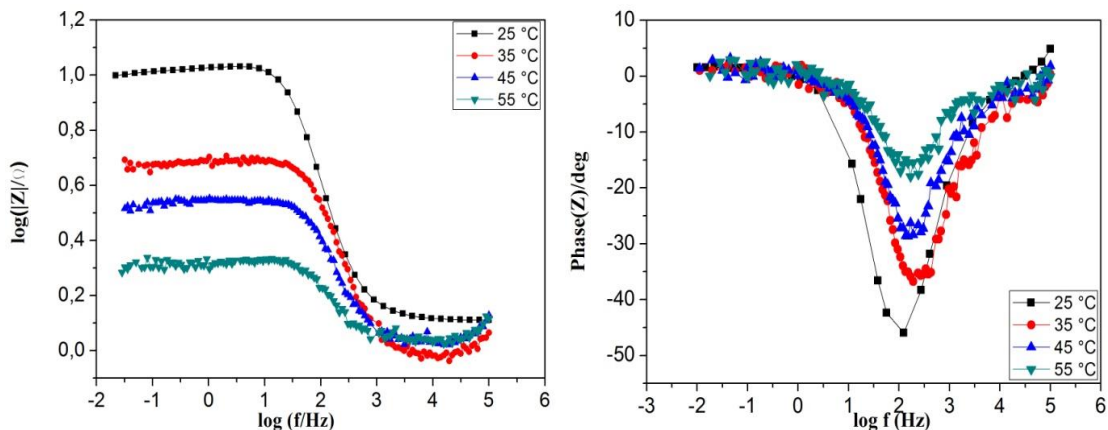
L'allure des courbes pour les températures 35 et 45 °C diffère légèrement de celle observée à la température de 55 °C, et le potentiel tend vers les potentiels électro-négatifs. Cette évolution peut être attribuée à une dissolution plus rapide c'est-à-dire une quantité plus importante de produits de corrosion à partir de 35 °C. La stabilité du potentiel libre montre que le mécanisme réactionnel de corrosion du système métal/électrolyte a la même cinétique [61] pendant toute la durée de l'immersion de l'échantillon dans ce milieu.

**II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist et de Bode sont présentés dans les figures (IV.7) et (IV.8). Les paramètres calculés à partir du circuit électrique équivalent modélisant les spectres obtenus sont présentés dans le tableau IV.3



**Figure IV.7.** Diagramme de Nyquist de l'acier X70 obtenu à différentes températures dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M



**Figure IV.8.** Diagrammes de Bode (module à gauche phase à droite) de l'acier X70 obtenu à différentes températures dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Tous les diagrammes d'impédance obtenus présentent la même allure quelque soit la température, de ce faite, tous les paramètres électrochimiques relatifs à ces spectres sont regroupés dans le tableau IV.3.

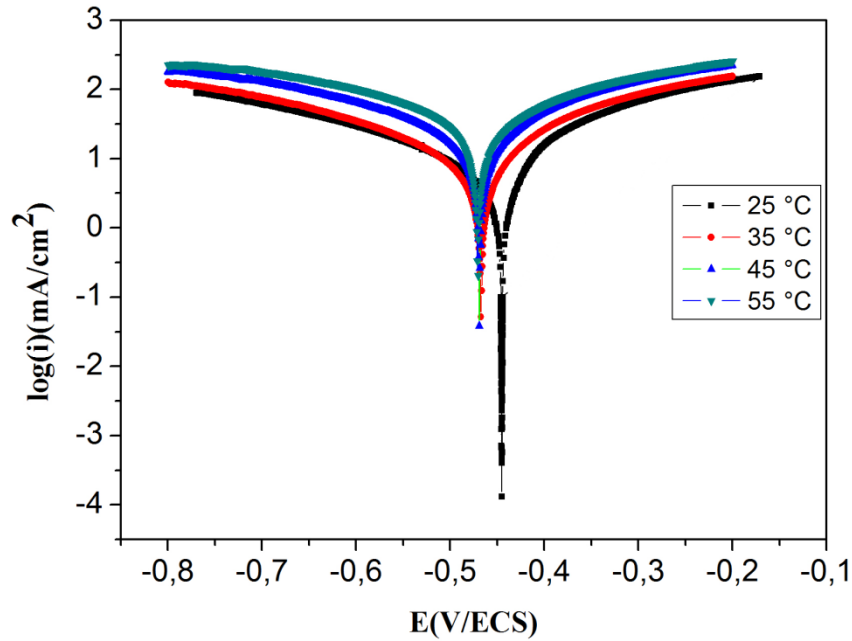
**Tableau IV.3.** Paramètres électrochimiques obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à différentes températures

Milieu	Température (°C)	R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	n
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	25 °C	1.31	9.63	699	0.92
	35 °C	1,28	4,20	673	0,91
	45 °C	1,10	2,45	1125	0,92
	55 °C	1,10	0,98	1734	0,96

L'étude de l'influence de la température sur le comportement de l'acier X70 a montré que l'augmentation de cette dernière de 25 à 55 °C provoque une augmentation régulière de la valeur de Q<sub>dl</sub> s'accompagne à une diminution de R<sub>tc</sub>. Ainsi une nette diminution est relevée lorsque la température augmente de 25 à 35 °C; et pratiquement presque dix fois lorsque la température augmente de 25 à 55 °C. Ceci implique que la température a un effet remarquable sur la cinétique générale du processus de corrosion. Les valeurs de n obtenues sont voisines de l'unité ce qui indique que la surface du métal présente une bonne rugosité.

### II.3. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M dans la gamme de température citée ci-dessus sont illustrées par la figure IV.9. Les valeurs des paramètres électrochimiques calculés à partir de ces courbes sont données dans le tableau IV.4.



**Figure IV.9.** Courbe de polarisation à différentes températures relatives au comportement de l'acier X70 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M

**Tableau IV.4.** Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation linéaire de l'acier X70 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M à différentes températures

Milieu	Température (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	25 °C	-448	6.90	136	243
	35 °C	-468	9.75	192	268
	45 °C	-470	20.01	201	273
	55 °C	-470	35.25	272	318

A partir du tableau IV.4 et la figure IV.9 on constate que :

- L'effet de la température sur les valeurs de la pente cathodique  $\beta_c$  est remarquable, en effet une augmentation de température fait augmenter les valeurs de  $\beta_c$ , cela suggère que la cinétique de réduction du proton à la surface de l'acier est accélérée par l'augmentation de la température. Notons que la variation de la valeur de  $\beta_c$  est due au fait que cette dernière dépend de la température selon la relation :

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n\mathcal{F}}$$

- ✦ Le potentiel de corrosion se déplace globalement vers les valeurs électro-négatives.
- ✦ L'évolution des densités du courant de corrosion dans la solution corrosive (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M) présente une croissance régulièrement et rapide de 6.90 à 20.01 mA/cm<sup>2</sup> (trois fois) et de 6.90 à 35.25 mA/cm<sup>2</sup> (cinq fois) lorsque la température augmente de 25 à 45°C et de 25 à 55 °C respectivement, cela confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

#### II.4. Grandeurs thermodynamiques

##### ✦ Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée à partir de la pente de droite d'Arrhenius qui relie la densité de courant de corrosion à la température.

D'un point de vue théorique la loi d'Arrhenius s'écrit comme suit [34] :

$$i_{corr} = \lambda e^{(-E_a/RT)} \quad \text{éq.IV.1}$$

$$\text{Donc : } \mathbf{Ln}(i_{corr}) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \mathbf{Ln}\lambda \quad \text{éq.IV.2}$$

$i_{corr}$  : densité de courant de corrosion (A.cm<sup>2</sup>)

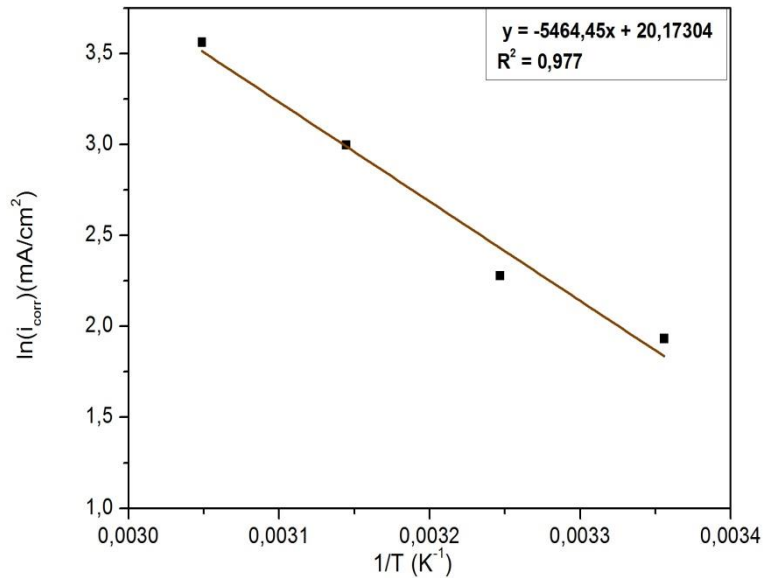
$\lambda$  : facteur pré-exponentiel

$E_a$  : énergie d'activation (KJ. mol<sup>-1</sup>)

$R$  : constante des gaz parfait ( $R = 8.31 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  : température (K).

Nous avons ainsi procédé au tracé de la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en fonction de l'inverse de la température absolue (figure IV.10) afin de calculer  $E_a$ .



**Figure IV.10.** Droite d'Arrhenius calculée à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 pour H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Cette courbe montre que la variation  $\text{Ln}(i_{\text{corr}}) = f(1/T)$  est sensiblement linéaire et suit la loi d'Arrhenius ( $R^2$ , le coefficient de corrélation est de 0.977). Ce résultat nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  à partir de la pente ( $-E_a/R$ ) qui est égale à 45.409 KJ.mol<sup>-1</sup>.

**▣ Enthalpie et entropie d'activation**

L'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent être également obtenues en se servant de la formule alternative de l'équation d'Arrhenius appelée l'équation de transition d'Arrhenius [12]:

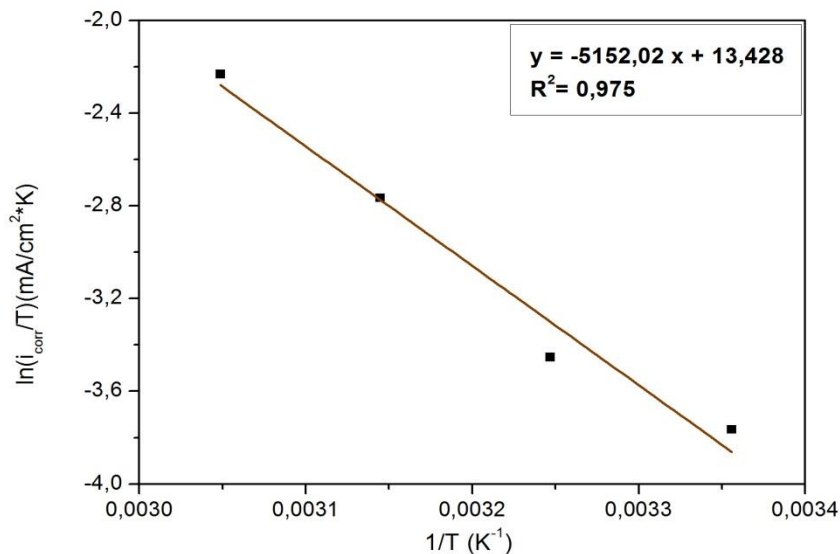
$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \tag{eq.IV.3}$$

$$\ln\left(\frac{i_{\text{corr}}}{T}\right) = \ln\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \tag{eq.IV.4}$$

Où  $h$  : Constante de Planck ( $h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$  J. s),  $N$  : Nombre d'Avogadro ( $N=6,023 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>),  $\Delta H_a^\circ$  : Enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^\circ$  : Entropie d'activation.

La figure IV.11 illustre la variation de  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la température pour l'acier X70 en milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. La droite obtenue a une pente égale à  $(-\Delta H_a^\circ/R)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$ . Grâce

à cette droite, nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$ . Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie sont données dans le tableau IV.5.



**Figure IV.11.** Variation de  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'acier X70 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M

**Tableau IV.5.** Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M

Concentration Mol/L	$E_a$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_a^\circ$ KJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S_a^\circ$ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
0.5	45.409	42.813	-85.85

Ces résultats seront discutés lors de l'étude de comparaison de l'effet du solvant d'extraction sur le pouvoir inhibiteur de la substance naturelle.

### III. Etude de l'effet d'inhibition par la substance naturelle vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M

Plusieurs solvants organiques ont été utilisés pour l'extraction de la substance naturelle; notre objectif a été de mettre en évidence l'effet du solvant d'extraction sur le pouvoir inhibiteur de la substance naturelle. Toutes les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédances présentent la même allure mais différents paramètres électrochimiques. Le circuit électrique équivalent employé pour cette étude est présenté sur la figure (IV.4).

### III.1. Effet du solvant acétate d'éthyle

L'**acétate d'éthyle** (éthanoate d'éthyle) est un liquide, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester résultant de l'éthanol et de l'acide acétique utilisé principalement comme solvant.

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier X70 en milieu aqueux de l'extrait *des galles du pistachier de l'Atlas* par l'acétate d'éthyle indiqué par l'abréviation EX.M.AE sera évalué en utilisant la GEIS et la LP.

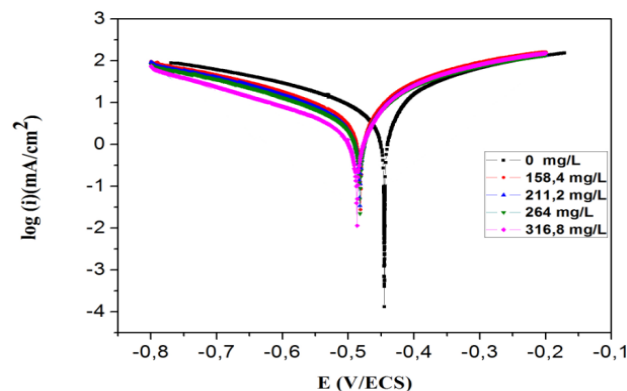
Les différents volumes utilisés de la substance naturelle et les concentrations massiques sont regroupés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6.** Concentrations volumiques et massiques de EX.M.AE

Volume ( $\mu\text{L/L}$ )	Concentration massique (mg/L)
600	158.4
800	211.2
1000	264
1200	316.8

#### III.1.1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X70 en milieu acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M, en présence de différentes concentrations de l'extrait *des galles du pistachier de l'Atlas* par le solvant acétate d'éthyle sont illustrées par la figure IV.12 ci-dessous à la température de 25°C.



**Figure IV.12.** Courbes de polarisation de l'acier X70 dans le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.M.AE

**Tableau IV.7.** Paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes de polarisation de l'inhibiteur EX.M.AE à différentes concentrations à 25 °C

C (mg/L)	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)	P (%)
0	-448	6.90	136	243	-
158.4	-481	5.21	89	221	24.47
211.2	-481	5.16	88	220	25.27
264	-482	3.23	80	192	53.18
316.8	-487	2.05	68	192	70.32

L'analyse du tableau IV.7 et des courbes de polarisation (figure IV.12) permettent de relever plusieurs remarques qui sont listées comme suit :

- ✦ Dans le domaine cathodique, on assiste à un déplacement de la branche cathodique de la courbe de polarisation vers le bas, et donc une diminution des densités de courants cathodiques. Cette diminution est d'autant plus importante que la concentration en EX.M.AE est plus élevée. Ce résultat montre que l'ajout de cet extrait retarde seulement la réaction de dégagement d'hydrogène.
- ✦ Les courbes cathodiques et anodiques présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée. La décharge du proton se fait suivant un mécanisme d'activation pur [62].
- ✦ En présence d'inhibiteur, la valeur de  $\beta_c$  augmente, mais ceci ne résulte pas nécessairement d'une modification du mécanisme de la réaction. En effet, lorsque le taux de recouvrement croît avec la concentration en inhibiteur, la surface active de l'électrode se trouve réduite et le film adsorbé peut avoir un comportement ohmique, qui se manifeste par une diminution de la valeur de  $\beta_c$ . La réaction de dégagement du dihydrogène peut alors suivre le même mécanisme qu'en l'absence d'inhibiteur. Dans ce cas, l'adsorption de l'hydrogène sur la surface du métal est moindre, par suite de l'adsorption des molécules d'inhibiteur. Par conséquent, la réaction d'Heyrovsky se trouve ainsi limité par la faible quantité des espèces  $H_{\text{ads}}$  [59].

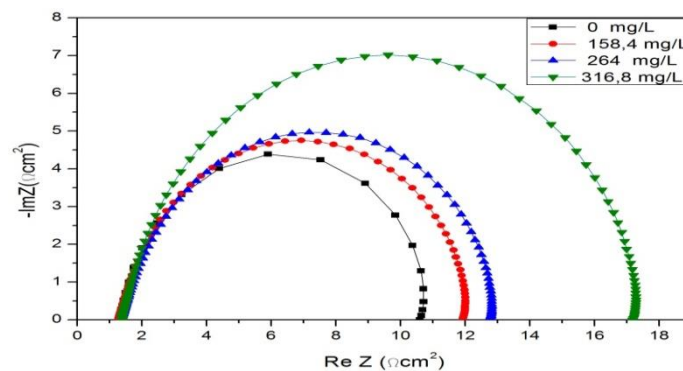
- Les densités de courant anodiques ne semblent pas affectées par la présence de l'extrait dans le domaine des surtensions positives. Ceci suggère que le EX.M.AE est un inhibiteur plutôt cathodique; agissant seulement sur la réaction de réduction.
- Les courbes de polarisation montrent qu'il y a déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs électronégatives dès que l'inhibiteur est ajouté. Néanmoins il est à constater que le potentiel de corrosion est peu affecté par la variation de la concentration.
- l'efficacité inhibitrice P(%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre un maximum de 70.32 % pour une concentration de 316.8 mg/L. Ceci confirme le caractère inhibiteur de EX.M.AE par la formation d'une couche adsorbée à la surface de l'électrode de travail.

### III.1.2. Courbes d'impédance

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations, a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier X70 dans le milieu d'étude.

Les figures IV.13 et IV.14 représentent les diagrammes d'impédance de Nyquist et Bode de l'acier X70, immergé dans la solution acide, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur EX.M.AE.

Les valeurs des paramètres électrochimiques (résistance de transfert  $R_{tc}$ , un élément à phase constante  $Q_{dl}$  ainsi que celles du taux de recouvrement  $\Theta$  %), déduites à partir des diagrammes d'impédance pour différentes concentrations en inhibiteur, sont rassemblées dans le tableau IV.8.



**Figure IV.13.** Diagramme de Nyquist de l'acier X70/ $H_2SO_4$  0.5M à différentes concentrations de EX.M.AE à 25 °C

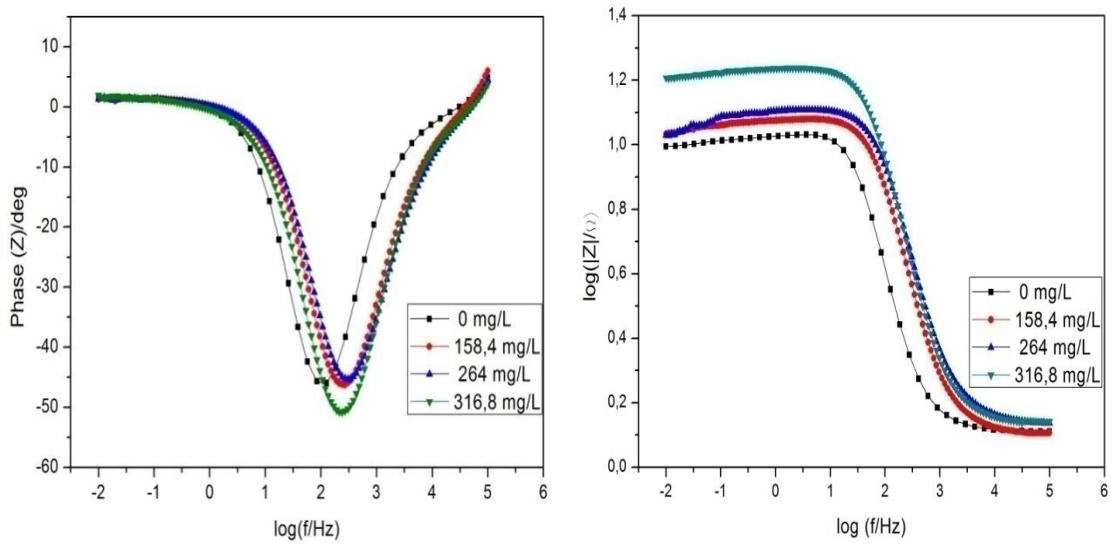


Figure IV.14. Diagrammes de Bode de l'acier X70/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.M.AE à 25 °C

Tableau IV.8. Paramètres électrochimiques de l'interface acier X70/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.M.AE à 25 °C

Concentration mg/L	R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	n	Θ%
00	1.31	9.63	699	0.92	-
158,4	1,29	10,99	369	0,89	12,37
264	1,39	11,78	325	0,87	18,25
316,8	1,21	15,99	305	0,90	39,77

L'analyse des diagrammes nous montre que :

- Le tracé des courbes d'impédance sous forme de Nyquist en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur EX.M.AE (figure IV.13), révèle une seule boucle capacitive; ce qui confirme la présence d'une seule constante de temps sur les diagrammes de Bode (Figure IV.14). Ce comportement indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges pur sur une électrode solide de surface hétérogène.

- Les valeurs de la résistance de transfert de charges deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui explique l'augmentation du taux de recouvrement qui atteint une valeur maximale qui avoisine les 40 % pour une concentration 316,8 mg/L.
- Le diamètre de la boucle capacitive dans le plan de Nyquist augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur sans affecter ses caractéristiques. Ce comportement signifie que l'action inhibitrice de EX.M.AE est due à son adsorption à la surface métallique, sans modifier le mécanisme de corrosion.
- on constate que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité de la double couche  $Q_{dl}$ . Cette diminution peut être interprétée par une diminution de la surface active du métal qui est due à l'adsorption des molécules de EX.M.AE à la surface de l'acier X70.
- Nous notons que les valeurs des efficacités inhibitrices et des taux de recouvrement obtenus à partir des deux méthodes utilisées dans la présente étude suivent la même tendance.

### III.2. Effet du solvant dichlorométhane

Le **dichlorométhane** ou **chlorure de méthylène** est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil, miscible avec la plupart des solvants organiques; solvant efficace sur de nombreux produits organiques (graisses, huiles, résines, etc.).

Dans le but d'améliorer le pouvoir inhibiteur de notre extrait naturel, le **dichlorométhane** (EX.S.DCM) a été testé avec différentes concentrations dans les mêmes conditions opératoires.

Les différents volumes utilisés de la substance naturelle et les concentrations massiques sont regroupés dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9.** Concentrations volumiques et massiques de EX.S.DCM

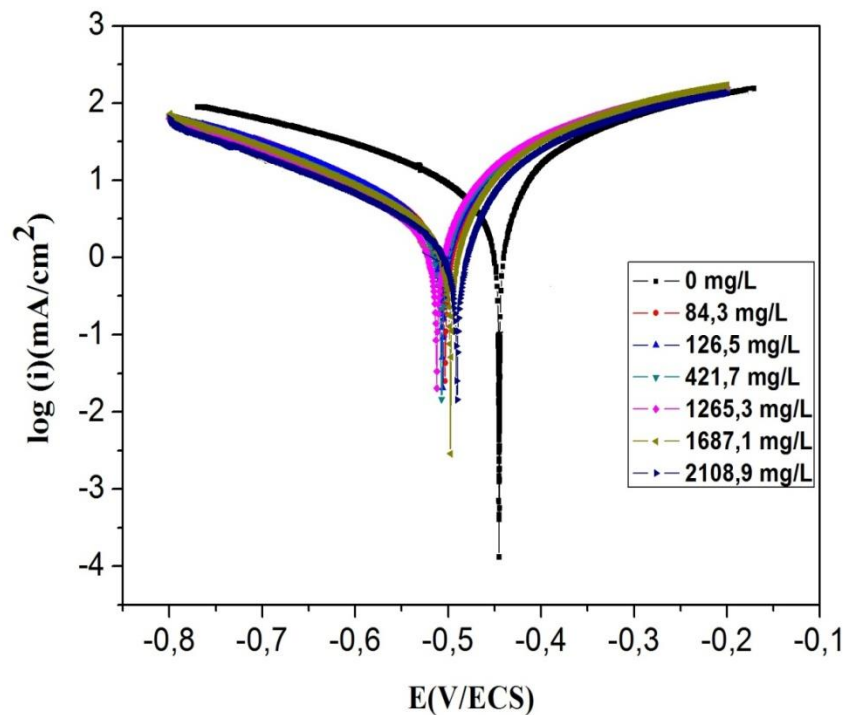
Volume ( $\mu\text{L/L}$ )	Concentration massique (mg/L)
80	84.3
120	126.5

400	421.7
1200	1265.3
1600	1687.1
2000	2108.9

### III.2.1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X70 en milieu acide sulfurique  $H_2SO_4$  0.5M, en présence de différentes concentrations de l'extrait *des galles du pistachier de l'Atlas* par le solvant dichlorométhane sont illustrées par la figure IV.15 ci-dessous à la température de 25°C.

Le tableau IV.10 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation précédemment obtenus, à savoir la densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion P % (calculée à partir de l'équation I.6).



**Figure VI.15.** Courbes de polarisation de l'acier X70 dans le  $H_2SO_4$  0.5M à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.S.DCM

D'après les courbes de polarisation obtenues (figure IV.15) et le tableau (IV.10) :

- ✦ On remarque que l'ajout de l'inhibiteur EX.S.DCM à faible concentration déplace le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  vers des valeurs les plus électro-négatives par rapport au potentiel de corrosion, au-delà de la concentration 1600 mg/L le potentiel de corrosion a tendance à tendre vers les valeurs les plus électro-positives; généralement ce comportement est attribué à un anoblissement de la surface de l'acier.
- ✦ Les densités de courants cathodiques diminuent au fur et à mesure que la concentration en EX.S.DCM croît. Ceci suggère que les molécules de l'extrait aqueux *des galles du pistachier* peuvent être classées comme inhibiteur de corrosion à caractère cathodique.
- ✦ Dans ce cas la substance naturelle montre des propriétés inhibitrices à partir de la concentration de 421.7 mg/L, ainsi la meilleure efficacité atteinte est de 76.72 % pour une concentration de 2108.9 mg/L.

**Tableau IV.10.** Valeurs des paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations à 25 °C de EX.S.DCM

C (mg/L)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)	P (%)
0	-448	6.90	136	243	-
84.3	-503	3.84	103	212	44.30
126.5	-506	3.60	91	205	47.75
421.7	-507	3.46	90	213	49.88
1265.3	-512	2.74	78	203	60.19
1687.1	-497.5	2.20	64	176	68.11
2108.9	-490.5	1.60	60	175	76.72

III.2.2. Courbes d'impédance

De la même manière que le solvant précédant la technique de SIE est utilisée dans le but de déterminer les paramètres électrochimiques.

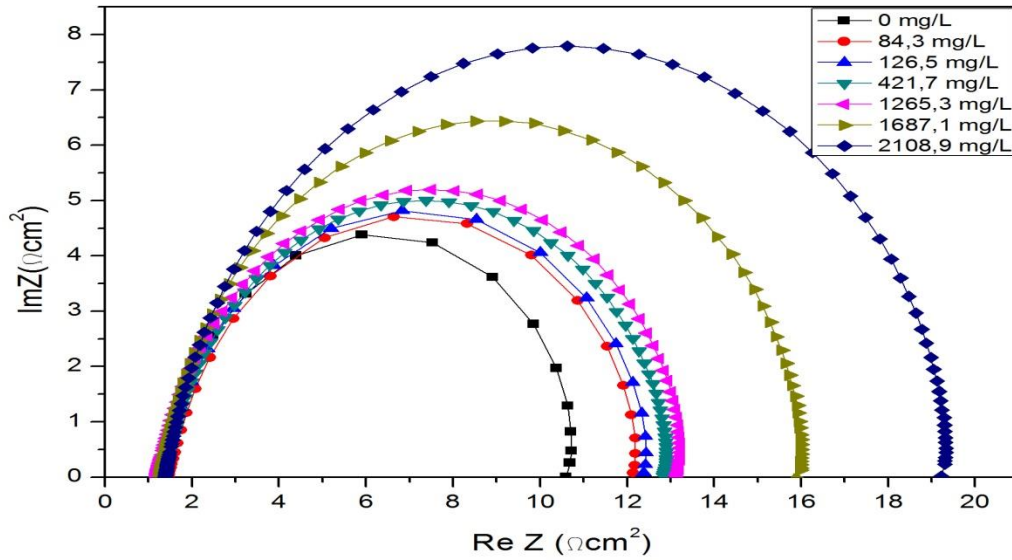


Figure IV.16. Diagramme de Nyquist de l'acier X70/ $H_2SO_4$  0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.DCM

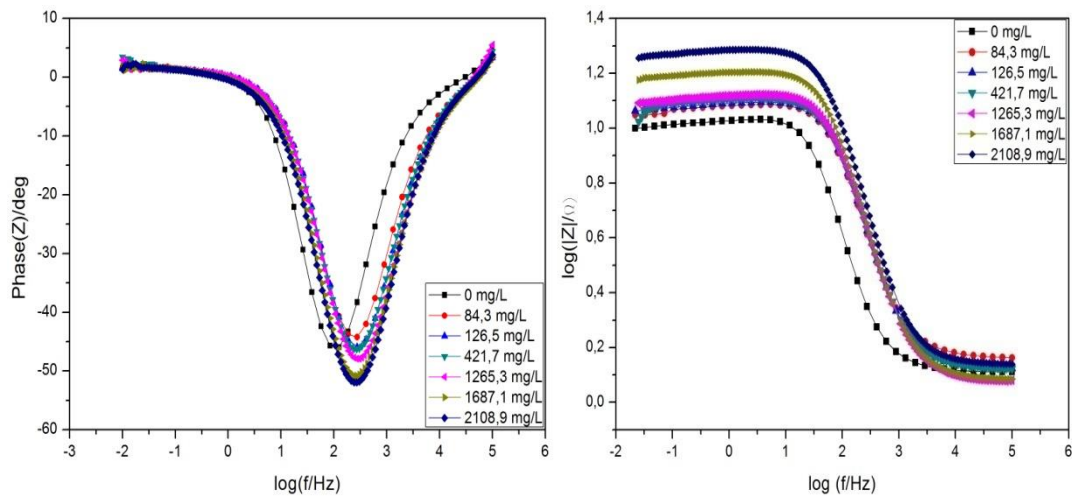


Figure IV.17. Diagramme de Bode de l'acier X70/ $H_2SO_4$  0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.DCM

**Tableau IV.11.** Paramètres électrochimiques de l'interface acier X70/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations de EX.S.DCM à 25 °C

Concentration mg/L	R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	n	Θ %
0	1.31	9.63	699	0.92	-
84.35	1,48	10,99	374	0.88	12.37
126.53	1,34	11,31	348	0.88	14,85
421.79	1,35	11,8	356	0.88	18,39
1265.37	1,21	12,31	349	0,88	21,77
1687.16	1,23	15,11	329	0.88	36,27
2108.96	1,39	18,24	272	0.89	47.20

L'analyse du tableau IV.11 nous permet de constater que :

- ✦ L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de R<sub>tc</sub> et une diminution de Q<sub>dl</sub>. Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. En effet, pendant le processus d'immersion de l'électrode d'acier dans la solution inhibitrice, les molécules de l'inhibiteur EX.S.DCM s'adsorbent à la surface du métal. Le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui la protège efficacement contre la corrosion.
- ✦ D'une manière générale, la croissance de la concentration en inhibiteur induit une augmentation du recouvrement de la surface; et donc l'épaisseur du film organique croît. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de la double couche est faible.
- ✦ Sur le diagramme de Bode (figure IV.17)  $|Z| = f(\log(f))$ , nous remarquons que la résistance R<sub>tc</sub> augmente progressivement en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ainsi sur le diagramme de phase  $(Z) = f(\log(f))$ , nous observons l'existence d'une seule constante de temps aux différentes concentrations de l'inhibiteur, ce qui concorde bien avec la représentation de Nyquist, nous remarquons aussi que l'angle de la phase est minimum pour une concentration de 2108.96 mg/L.

- Avec ce solvant le taux de recouvrement s'est amélioré comparativement à EX.M.AE, et est de 47.20 % pour une concentration 2108.96 mg/L.

### III.3. Effet du solvant éther de pétrole

L'éther de pétrole est un mélange d'alcane plus ou moins complexe. L'appellation vient du fait qu'il s'agit de la fraction de distillation du pétrole ayant le même point d'ébullition (35°C) que l'éther éthylique. Par extension, il s'agit de toutes les coupes de bas point d'ébullition. Elles sont encore appelées « essences ». L'éther de pétrole le plus usité est la fraction 40 à 65 °C, c'est un solvant apolaire essentiellement utilisé pour les graisses et des produits organiques.

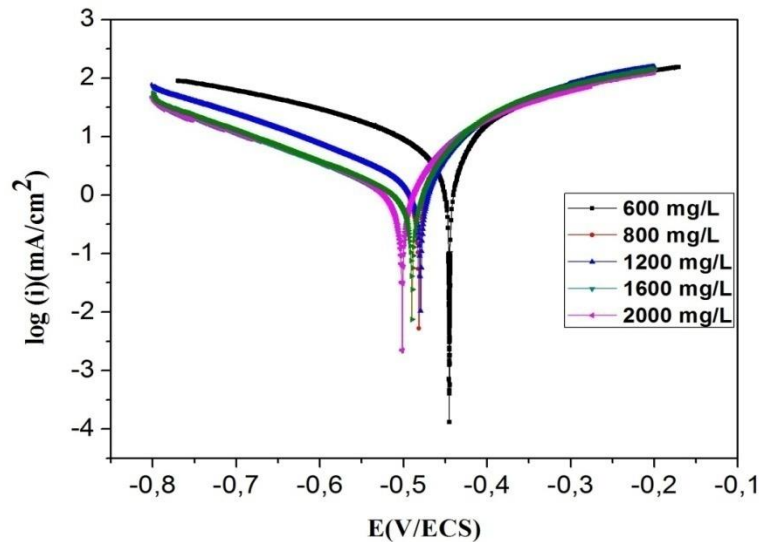
Les différents volumes utilisés de la substance naturelle et les concentrations massiques sont regroupés dans le tableau IV.12.

**Tableau IV.12.** Concentrations volumiques et massiques de EX.S.PE

Volume (µL/L)	Concentration massique (mg/L)
600	600
800	800
1200	1200
1600	1600
2000	2000

#### III.3.1. Tracé des courbes de polarisation $i=f(E)$

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier X70 en milieu acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, en présence de différentes concentrations de l'extrait des galls du pistachier de l'Atlas par le solvant éther de pétrole sont illustrées par la figure IV.18 ci-dessous à la température de 25°C.



**Figure VI.18.** Courbes de polarisation de l'acier X70 dans le  $H_2SO_4$  0.5M à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.S.PE

**Tableau IV.13.** Valeurs des paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations de l'inhibiteur EX.S.PE

C (mg/L)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)	P (%)
0	-448	6.90	136	243	-
600	-482	1.91	68	194	72.30
800	-480	1.85	66	196	73.22
1200	-502	1.26	71	207	81.77
1600	-495	1.07	56	189	84.50
2000	-490	1.07	54	194	84.50

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

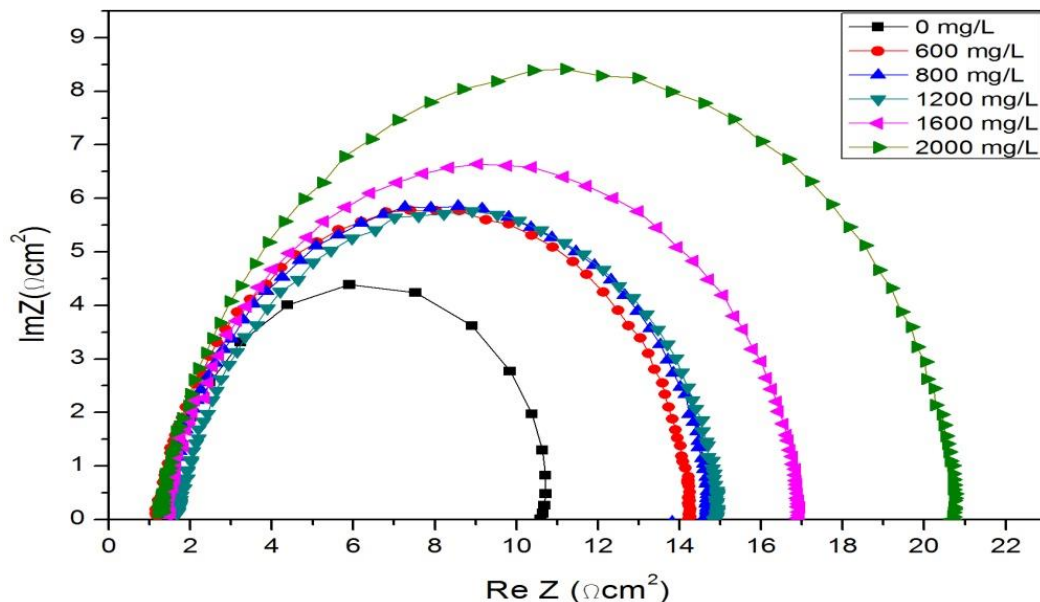
- ✚ Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites aux surtensions très négatives indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier X70 se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'addition de EX.S.PE fait varier légèrement la valeur de la pente cathodique  $\beta_c$ . Ce résultat nous amène à dire que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition de cet inhibiteur et que ce

dernier suit le modèle d'Heyrovski.

- ✦ L'action de l'inhibiteur EX.S.PE se traduit par une diminution des courants cathodiques. Ce résultat montre que l'addition de celui-ci ralentit la réaction d'évolution d'hydrogène, l'extrait agit comme un inhibiteur plutôt cathodique. ce comportement est déjà observé en présence des deux précédents inhibiteurs EX.M.AE et EX.S.DCM.
- ✦ Le potentiel de corrosion se déplace d'abord vers les potentiels électronégatifs aux faibles concentrations de la substance naturelle (i.e. jusqu'à 1200 mg/L) au-delà de cette concentration et jusqu'à la concentration de 2000 mg/L, le potentiel de corrosion tend vers les valeurs électropositives, à partir de cette concentration la surface du métal devient plus noble.
- ✦ L'étude de l'effet de la concentration de cet inhibiteur, montre que la valeur maximale de l'efficacité inhibitrice est obtenue pour la concentration optimum de 1600 mg/L, elle atteint 84.50 %. Ce solvant présente la meilleure efficacité obtenue.

### III.3.2. Les courbes d'impédance

Les figures IV.19 et IV.20 représentent les différents spectres d'impédance électrochimique obtenus à différentes concentrations de EX.S.PE.



**Figure. IV.19.** Diagramme de Nyquist de l'acier X70/ $H_2SO_4$  0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.PE

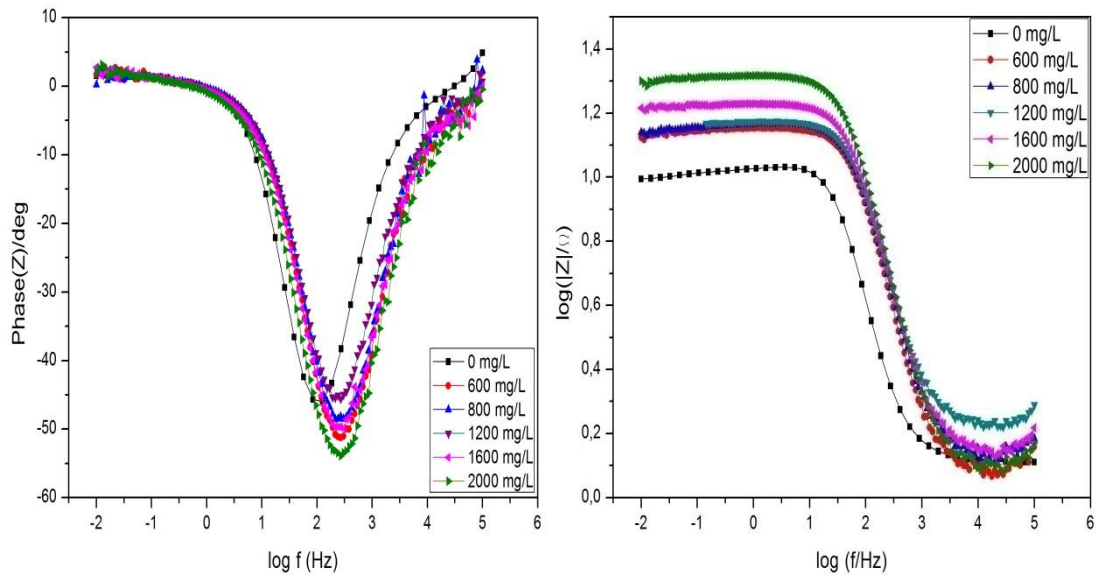


Figure IV.20. Diagrammes de Bode de l'acier X70/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.PE

Tableau IV.14. Paramètres électrochimiques de l'interface acier X70/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à différentes concentrations en inhibiteur EX.S.PE.

C (mg/L)	R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	n	Θ (%)
0	1.31	9.63	699	0.92	-
600	1,23	13,22	304	0,91	27,16
800	1,37	13,45	293	0,9	28,40
1200	1,71	13,41	314	0,89	28,19
1600	1,41	15,73	311	0,88	38,78
2000	1,26	19,75	289	0,89	51,24

Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M avec et sans extrait aqueux EX.S.PE sont regroupés dans le tableau IV.14 à partir duquel nous pouvons faire les remarques suivantes :

- ✚ l'addition de l'inhibiteur EX.S.PE diminue la valeur de la capacité de double couche Q<sub>dl</sub> et augmentent celle de la résistance de transfert de charge. La

capacité  $Q_{dl}$  diminue en raison du remplacement des molécules d'eau adsorbées sur la surface par les molécules de l'extrait, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [1, 63].

- Les coefficients (n) reflètent l'hétérogénéité de la surface de l'acier qui est le résultat de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier.
- Les valeurs de  $R_{ic}$  qui augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur traduit l'augmentation du taux de recouvrement qui atteint 51.24 % à 2000 mg/L. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par la méthode de polarisation linéaire.

Pour en conclure :

Quelque soit le solvant d'extraction, toutes les courbes de polarisation ont le même profil. Une diminution des courants cathodiques a été observée lorsque la concentration en extrait augmente. La partie anodique des courbes est affectée légèrement par la présence de l'extrait. L'extrait utilisé est un inhibiteur plutôt cathodique et ceci quelque soit le solvant utilisé.

Concernant les impédances, les diagrammes de Nyquist mettent en évidence une seule boucle capacitive. L'analyse des diagrammes montre que l'augmentation de la concentration induit une augmentation de la taille de la boucle capacitive. Les diagrammes d'impédance enregistrés en mode de Bode au potentiel d'abandon, montrent une seule constante de temps pour toutes les concentrations. L'évolution des inhibitions présente une croissance régulière, confirmant le pouvoir inhibiteur de l'extrait.

IV. Etude comparative entre les trois solvants

Pour simplifier la comparaison entre les trois inhibiteurs, on trace les variations des valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), les potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ), l'efficacité inhibitrice ( $P$ ), les résistances de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), les taux de recouvrement ( $\Theta$ ), les capacités de la double couche ( $Q_{dl}$ ) respectivement en fonction des concentrations de EX.M.AE; EX.S.DCM; EX.S.PE dans  $H_2SO_4$  0.5M.

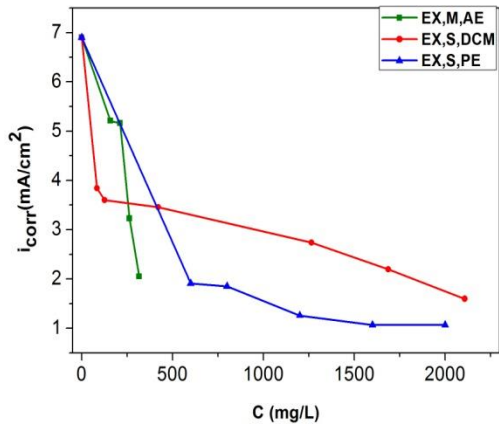


Figure IV.21. Variation de  $i_{corr}$  en fonction de la concentration des inhibiteurs

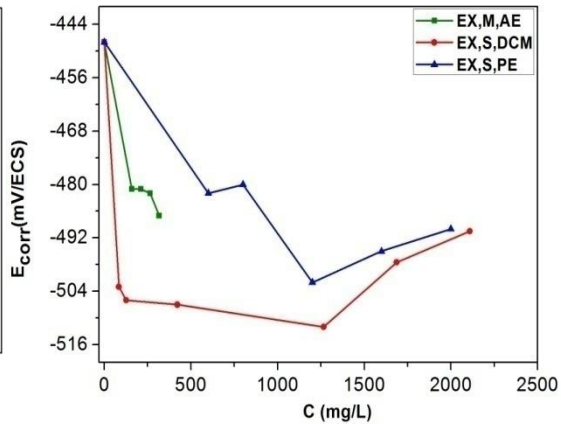


Figure IV.22. Variation de  $E_{corr}$  en fonction de la concentration des inhibiteurs

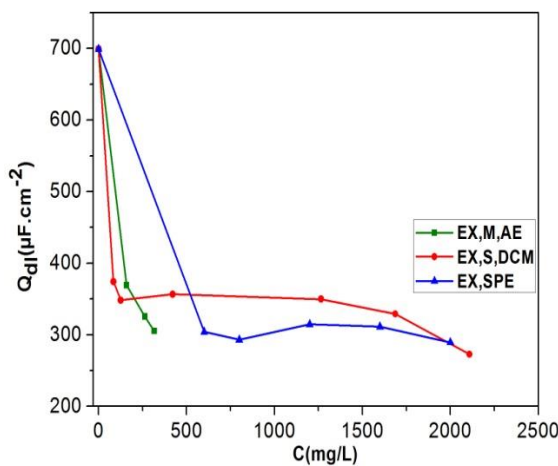


Figure IV.23. Variation de  $Q_{dl}$  en fonction de la concentration des inhibiteurs

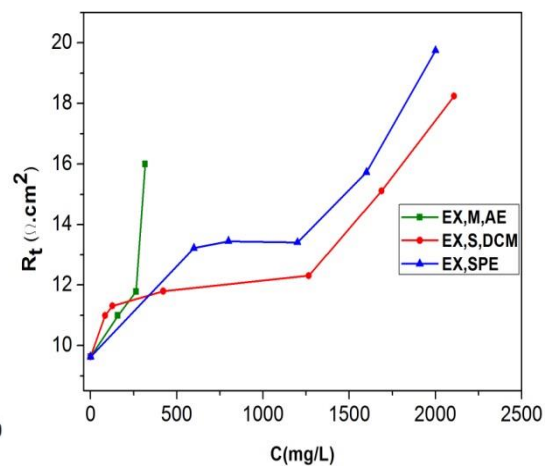
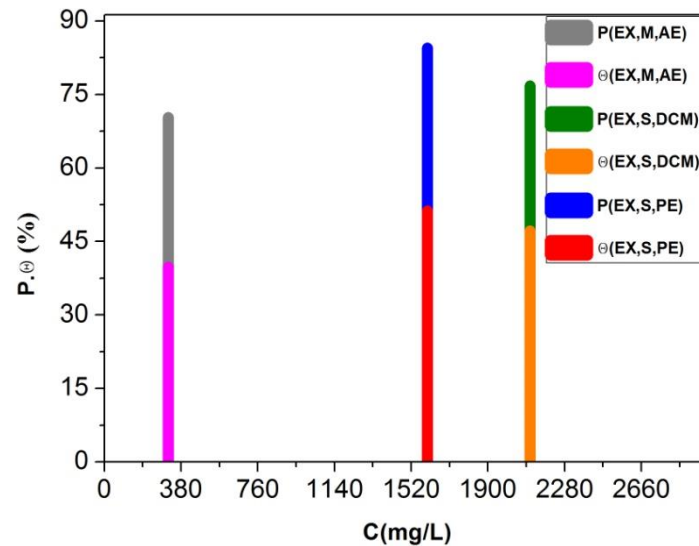


Figure IV.24. Variation de  $R_{tc}$  en fonction de la concentration des inhibiteurs



**Figure IV.25.** Variation de P et  $\Theta$  % en fonction de la concentration des inhibiteurs

L'analyse des courbes précédentes, nous montre clairement que les extraits possèdent d'excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 en milieu  $H_2SO_4$  0.5M, on peut admettre que l'inhibiteur EX.S.PE est le plus efficace c'est-à-dire qu'il présente un pouvoir protecteur important que ceux de EX.M.AE et EX.S.DCM. Ceci peut être attribué aux différences de proportions de molécules actives dans chaque extrait.

**V. Identification des trois extraits par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

*Les galles du pistachier* sont nos substrats de choix pour la réalisation de ce travail qui serviront pour l'inhibition de la corrosion de l'acier X70. Pour cela l'identification de la fonction chimique qui intervient directement dans le processus de l'inhibition est devenue nécessaire pour la détermination du mécanisme de la réaction d'adsorption à la surface métallique.

Les analyses FTIR sont réalisées sur un appareil FTIR modèle 4200. Pour l'analyse FTIR les trois électrodes en acier X70 sont immergées dans une solution d'acide sulfurique 0.5 M additionné de 316,8mg/L de EX.M.AE, 2018.9 mg/L de EX.S.DCM, 1600 mg/L de EX.S.PE pendant 24h. Après cette durée une couche de produits de corrosion est formée à la surface de chaque électrode, cette dernière est soigneusement décapée à l'aide d'une lamelle, les trois poudres sont ensuite comprimées en pastilles en présence de KBr et rapidement analysées par FTIR, les spectres ainsi obtenus sont représentés ci-dessous accompagnants des spectres FTIR de l'extrait EX.M.AE, EX.S.DCM, EX.S.PE.

La comparaison entre le spectre de produits de corrosion et celui de l'extrait naturel pur de chaque solvant choisi nous permet de mettre en évidence que la couche formée à la surface de l'électrode de travail est constituée essentiellement de l'extrait naturel; ce qui confirme que ce dernier participe activement au processus de l'inhibition; les différents groupements fonctionnels en commun ainsi que leur attribution aux différentes vibrations sont répertoriés dans les tableaux (IV.15), (IV.16), (IV.17).

D'après les spectres de produits de corrosion et les tableaux correspondants, nous pouvons bien constater la présence des liaisons (O-H); (C=C); (C-O); (C-H); mais aucune nouvelle bande d'absorption n'est identifiée, ce qui permet de déduire qu'aucune nouvelle liaison chimique n'est formée entre le métal et la substance naturelle; Ceci suggère que seuls les interactions de type électrostatique sont probables. Ce qui nous amène à approfondir nos investigations par une étude thermodynamique afin de discriminer le type d'adsorption.

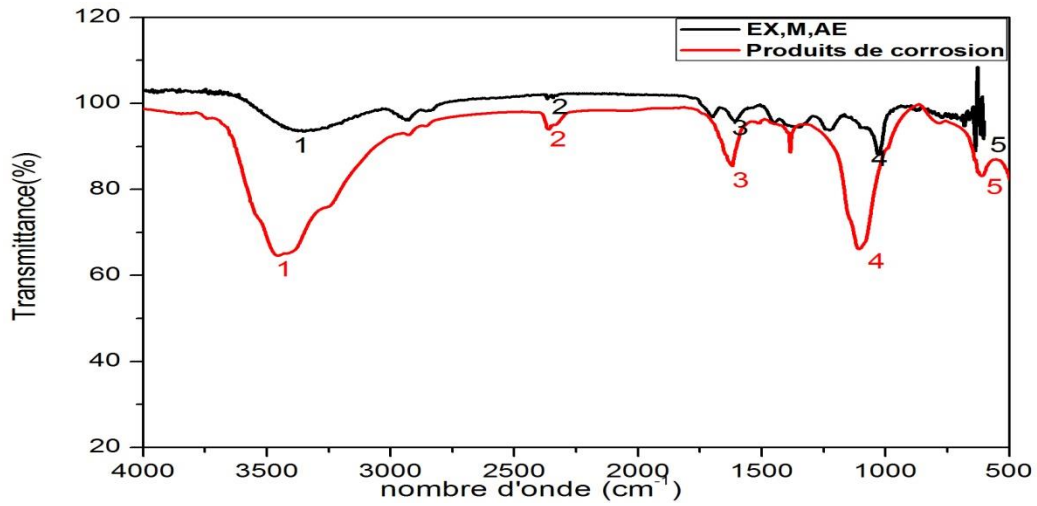


Figure IV.26. Spectres FTIR de produits de corrosion et de l'extrait naturel pur EX.M.AE

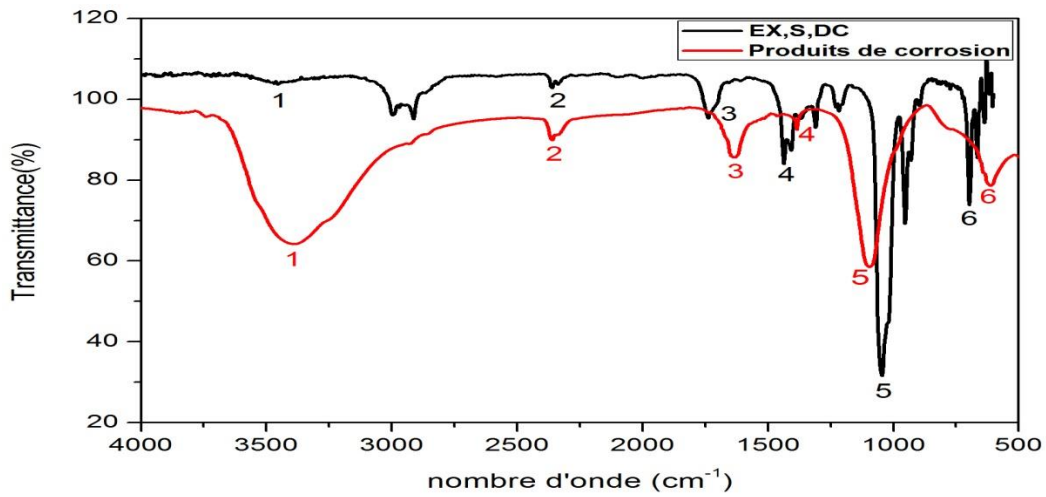


Figure IV.27. Spectres FTIR de produits de corrosion et de l'extrait naturel pur EX.S.DCM

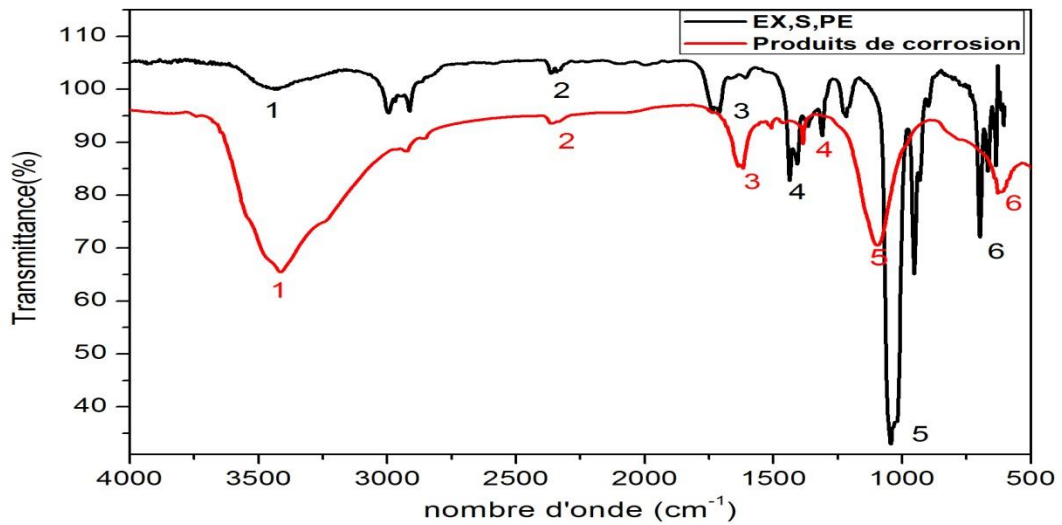


Figure IV.28. Spectres FTIR de produits de corrosion et de l'extrait naturel pur EX.S.PE

**Tableau IV.15.** Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour EX.M.AE

N° de pic	Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )	Tentative d'attribution
1	3455	O-H
2	2358	H <sub>2</sub> O
3	1647	C=O
4	1105	C-O
5	624	C-H aromatique

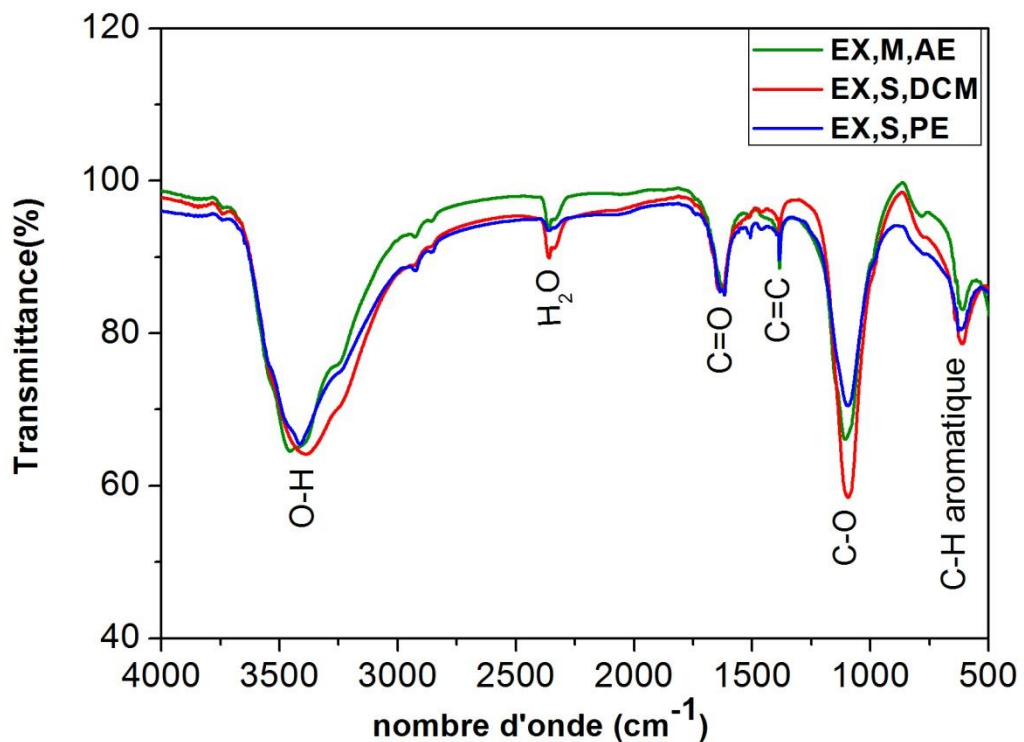
**Tableau IV.16.** Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour EX.S.DCM

N° de pic	Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )	Tentative d'attribution
1	3388	O-H
2	2354	H <sub>2</sub> O
3	1635	C=O
4	1464	C=C aromatique
5	1094	C-O
6	612	C-H aromatique

**Tableau IV.17.** Groupements fonctionnels présents et leurs positions pour EX.S.PE

N° de pic	Position de la bande (cm <sup>-1</sup> )	Tentative d'attribution
1	3414	O-H
2	2361	H <sub>2</sub> O
3	1668	C=O
4	1463	C=C aromatique
5	1095	C-O
6	616	C-H aromatique

## V.1. Spectres FTIR des trois solvants



**Figure IV.29.** Spectres IR des couches formées sur la surface après addition des différents solvants aux concentrations optimums

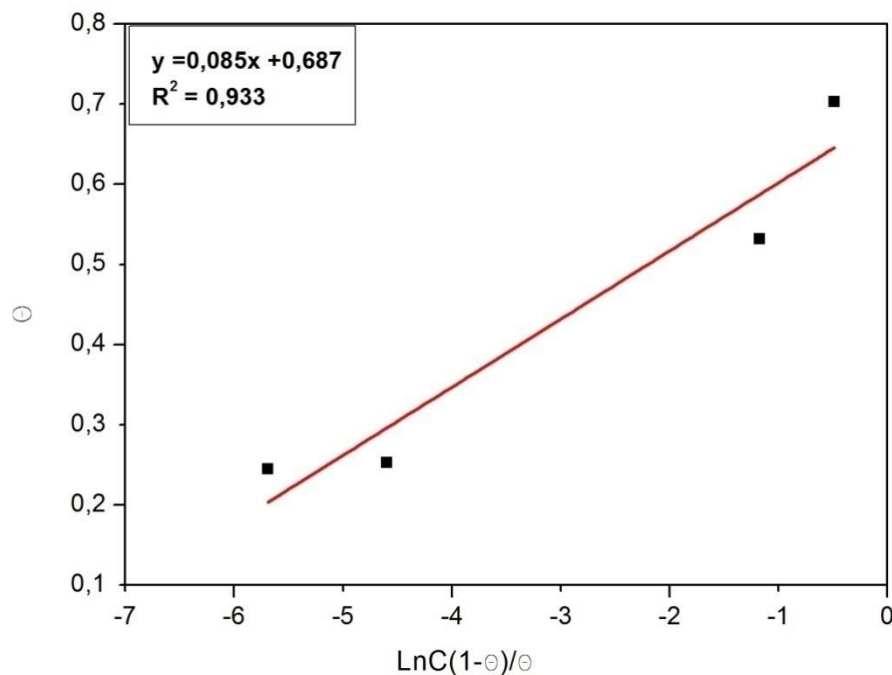
Les spectres IR pour les trois solvants d'extraction présentent la même allure ce qui confirme que seule la substance naturelle intervient dans le processus de l'inhibition indépendamment du solvant; ce dernier son rôle se limite à l'extraction de la molécule active et à l'obtention des extraits végétaux suffisamment concentrés en molécules actives.

## VI. Isothermes d'adsorption

Pour mieux comprendre comment les molécules de nos trois extraits réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour déterminer le mécanisme électrochimique d'adsorption des molécules. Il existe plusieurs modèles (Langmuir, Temkin et Frumkin) qui sont comparés pour identifier le mécanisme mettant en jeu les molécules de notre étude.

Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement de la surface métallique pour chacun des extraits aqueux, a été calculé à partir de l'équation (I.2). Trois isothermes d'adsorption ont été testées selon les formules citées dans le chapitre I.

Les figures (IV.30); (IV.31); (IV.32) représentent l'ensemble des isothermes calculées pour les trois extraits aqueux utilisés EX.M.AE; EX.S.DCM; EXSPE.



**Figure IV.30.** Isotherme d'adsorption pour EX.M.AE

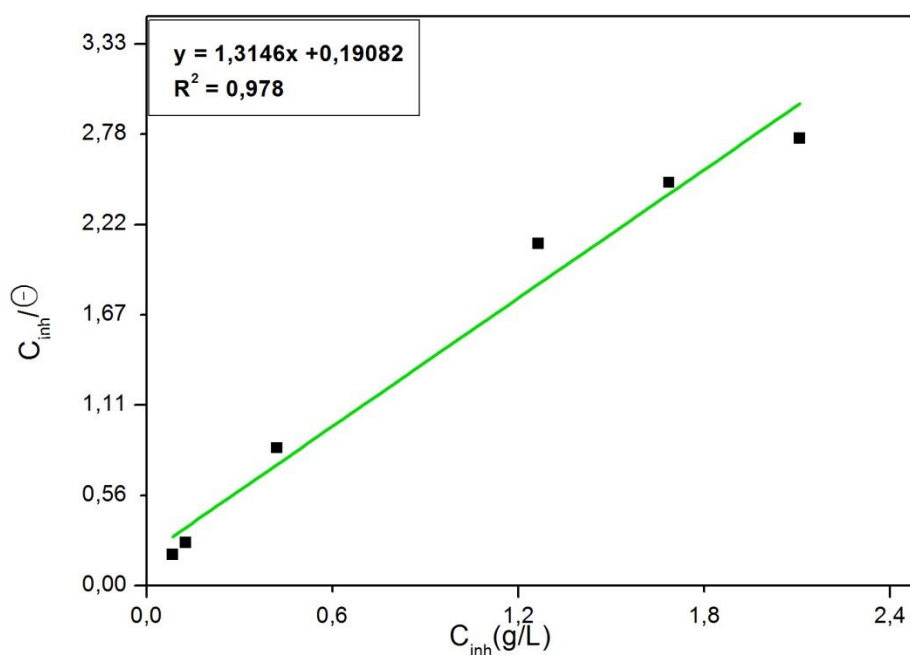


Figure IV.31. Isotherme d'adsorption pour EX.S.DCM

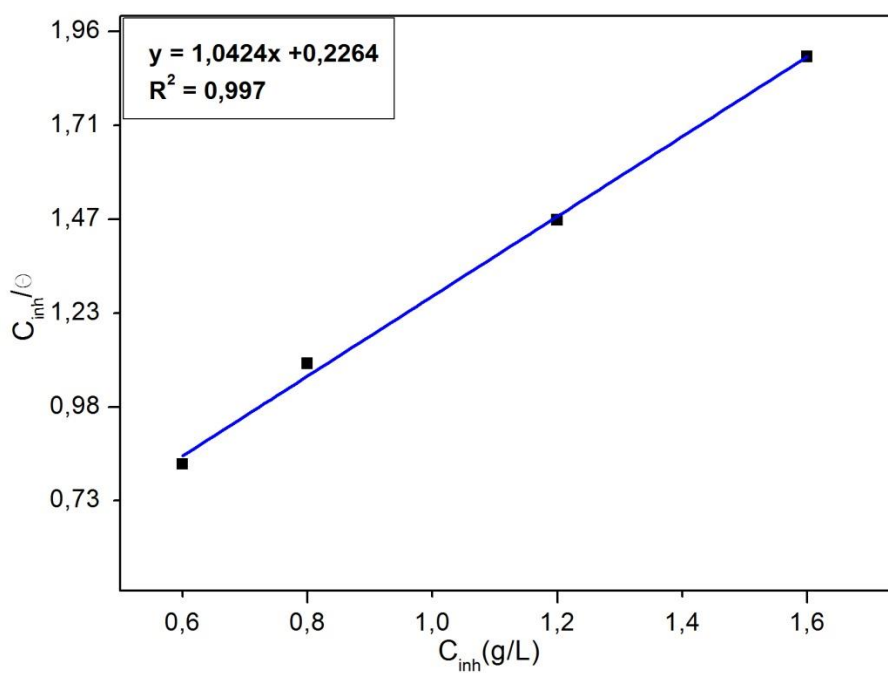


Figure IV.32. Isotherme d'adsorption pour EX.S.PE

Les valeurs de  $\Theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Pour choisir l'isotherme d'adsorption convenablement nous avons utilisé le coefficient de corrélation  $R^2$ .

La courbe  $\ln C(1-\Theta)/\Theta$  en fonction de  $\Theta$  (figure IV.30) est linéaire pour l'inhibiteur EX.M.AE, montre que l'adsorption de celui ci sur la surface de l'acier X70 en milieu acide sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin et la valeur du coefficient de régression 0.93 confirme le modèle choisi.

Les courbes  $C_{inh}/\Theta$  en fonction de la concentration sont linéaires avec une valeur du coefficient de régression 0.978 et 0.997 pour les inhibiteurs EX.S.DC et EX.S.PE (figure IV.31) et (figure IV.32), ce qui indique que l'adsorption de ces derniers sur la surface de l'acier X70 en milieu acide sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (tableau IV.18) ont été calculées à partir du modèle de Frumkin pour l'inhibiteur EX.M.AE et à partir de modèle de Langmuir pour les deux inhibiteurs EX.S.DCM et EX.S.PE.

Les valeurs du coefficient d'adsorption  $K_{ads}$ , déterminés par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe des ordonnées, nous a permis ensuite d'accéder aux valeurs des énergies libres standards d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  à partir de l'équation de Vant'Hoff :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R T \ln 1000.K_{ads} \tag{eq.IV.5}$$

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 [3].

**Tableau IV.18.** Paramètres thermodynamique d'adsorption des inhibiteurs dans  $H_2SO_4$  0.5M

Inhibiteur	$R^2$	La pente	$K_{ads}$ ( $mol^{-1}.L$ )	$\Delta G^{\circ}_{ads}(KJ.mol^{-1})$
EX.M.AE	0.933	0.0850	1.45	-18.04
EX.S.DCM	0.978	1.3146	5.26	-21.22
EX.S.PE	0.997	1.0424	4.42	-20.79

- ✦ L'examen du tableau IV.18 montre les valeurs négatives de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique.
- ✦ Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ , voisines de  $-20 \text{ KJ.mol}^{-1}$  ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de  $-40 \text{ KJ.mol}^{-1}$  ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [15, 64]. Dans la présente étude, Les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  calculées sont proches de  $-20 \text{ KJ.mol}^{-1}$  pour les trois solvants testés. Ce qui indique que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier X70 est de type physique à  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . ce résultat confirme les hypothèses déduites des spectres FTIR.

## VII. Influence de la température

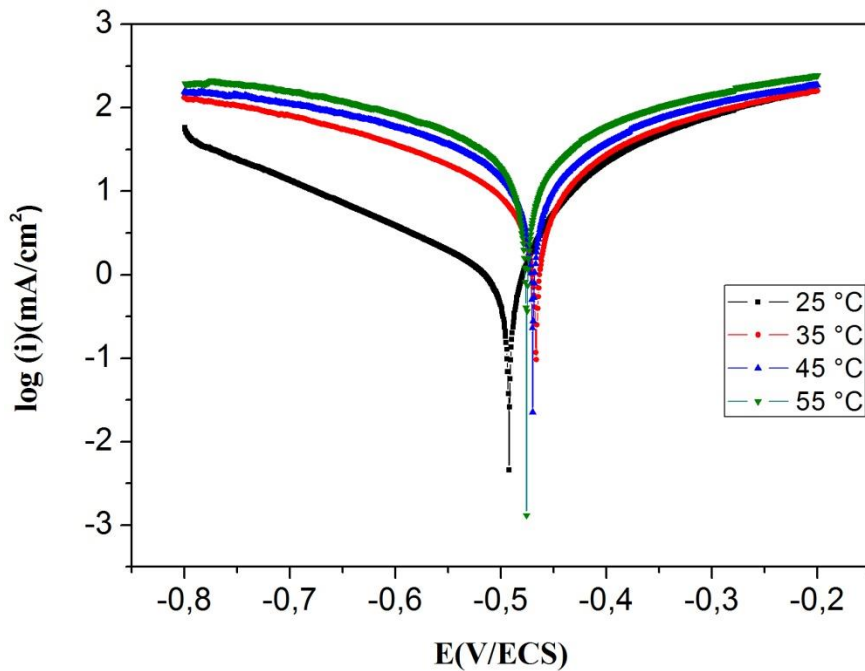
La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'extrait aqueux *des galles du pistachier* par le solvant éther de pétrole EX.S.PE a donné la meilleure valeur d'efficacité inhibitrice ( $P = 84.50 \%$ ), de ce fait il a été choisi pour l'étude d'effet de la température.

Afin d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'action de l'extrait aqueux EX.S.PE à la concentration optimum  $1600 \text{ mg/L}$ , nous avons effectué des mesures électrochimiques stationnaires et transitoire dans un intervalle de températures, allant de  $25$  à  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### VII.1. Courbes de polarisation

Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de l'acier X70 en présence de l'extrait aqueux EX.S.PE à différentes températures (figure IV.33).



**Figure IV.33.** Courbes de polarisation pour l'acier X70 dans la solution  $H_2SO_4$  à différentes températures en présence de EX.S.PE

Les paramètres électrochimiques issus de ces courbes sont illustrés dans le tableau IV.19.

**Tableau IV.19.** Paramètres électrochimiques obtenus par polarisation de l'acier X70 dans  $H_2SO_4$  0.5M en présence d'inhibiteur à différentes températures

Température (°C)	E (mV/ECS)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)
25	-490	1.07	54.1	194.5
35	-466	9.12	149.1	240.4
45	-470	20.95	246	306.2
55	-477	31.31	282	323.4

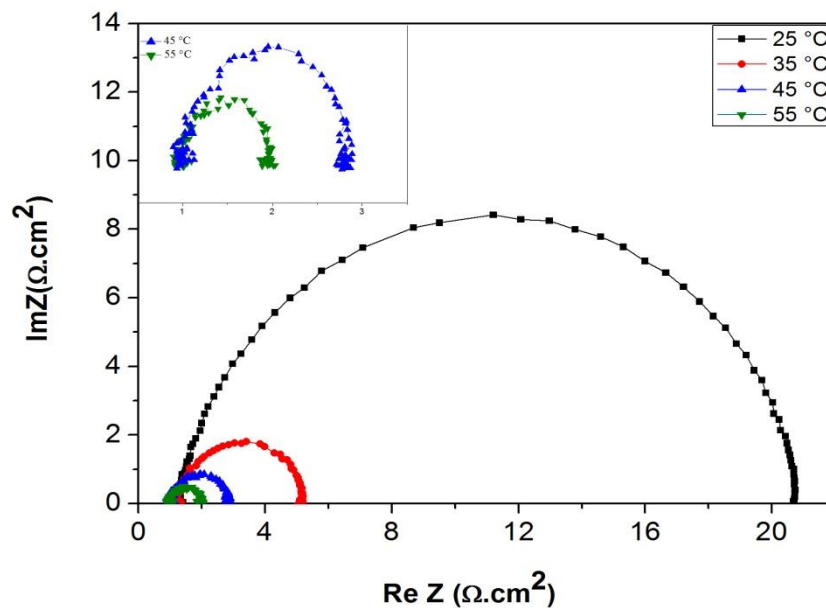
D'après les résultats obtenus, nous remarquons ce qui suit:

- ✚ Les densités de courant de corrosion augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 55°C, les courbes dans la partie cathodique sont sous forme de droites, indiquant que la réduction des ions  $H^+$  à la surface de l'acier X70 se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.

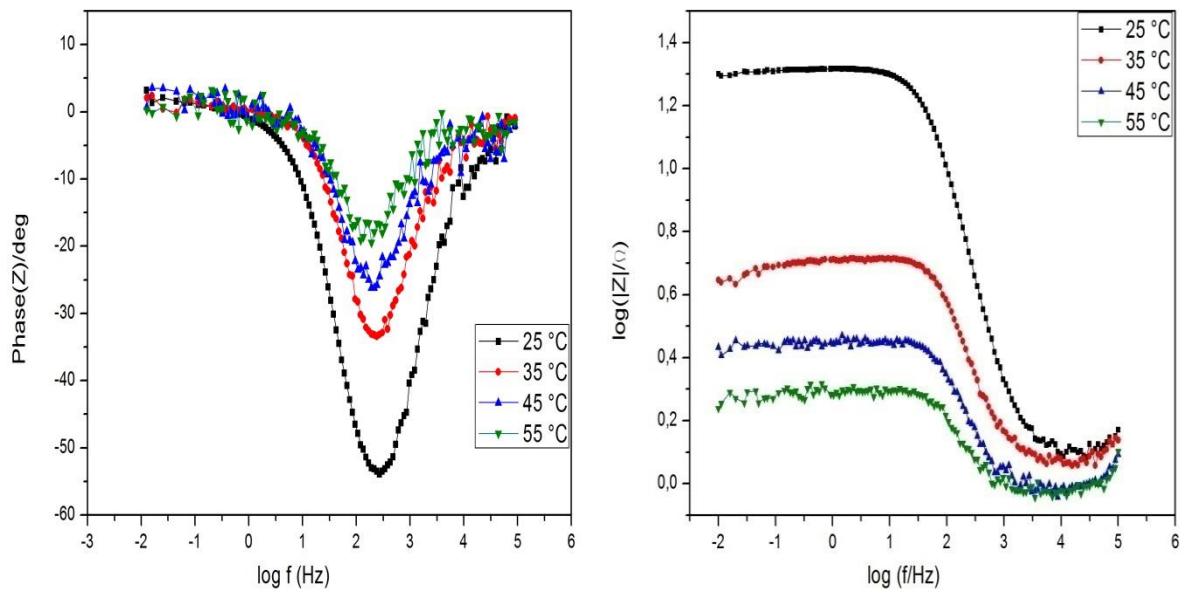
- Le potentiel de corrosion en présence de EX.S.PE se déplace globalement vers les valeurs électropositives à partir de la température 25 °C.
- D'une manière générale l'augmentation des densités de courants de corrosion avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier X70 avec ce paramètre. Ainsi l'élévation de ce dernier génère le processus d'adsorption de l'inhibiteur EX.S.PE et donc une faible interaction entre la surface du métal et l'inhibiteur.

## VII.2. Diagrammes d'impédance

Une heure d'immersion a été nécessaire afin d'atteindre l'équilibre. Les figures IV.34 et IV.35 présentent, à titre d'exemples les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus pour une concentration de 1600 mg/L de EX.S.PE par spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes températures dans une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M.



**Figure IV.34.** Diagramme de Nyquist de l'acier X70/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M en présence de EX.S.PE à différentes températures



**Figure IV.35.** Diagrammes de Bode de l’acier X70/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en présence de EX.S.PE à différentes températures

Le tableau IV.20 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité de double couche de l’acier X70, en présence de l’extrait EX.S.PE à 1600 mg/L déduites à partir des diagrammes précédents à différentes températures.

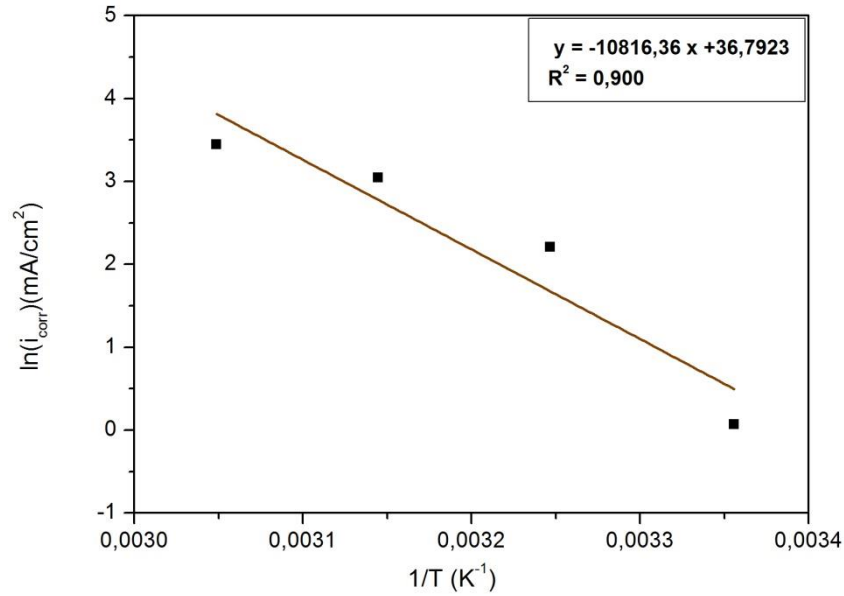
**Tableau IV.20.** Paramètres électrochimiques de l’acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M en présence d’inhibiteur à différentes températures

T (°C)	R <sub>e</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	Q <sub>dl</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	n
25	1.26	19.75	289	0.89
35	1.17	4.10	737	0.89
45	0.10	1.90	1281	0.90
55	0.94	1.07	2358	0.90

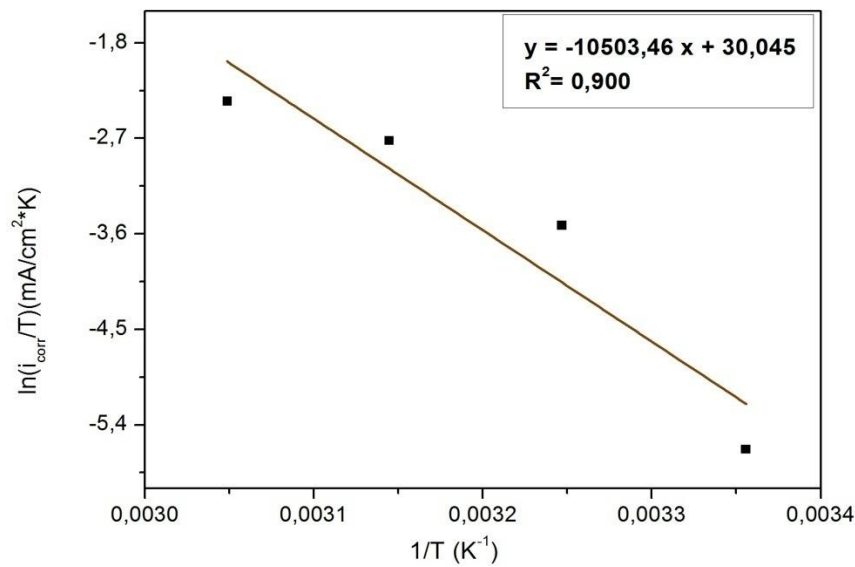
Nous observons une croissance importante dans les valeurs de Q<sub>dl</sub> s’accompagne à une diminution de R<sub>tc</sub> en fonction de la température. Ces résultats corroborent ceux obtenus par polarisation linéaire, confirmant que la température accélère le processus de corrosion de l’acier.

## VII.3. Calcul des paramètres thermodynamiques

De la même manière, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques en se basant sur les deux équations qui ont été déjà utilisées (éq.IV.2) et (éq.IV.4).



**Figure IV.36.** Droite d'Arrhenius calculée à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier X70 pour H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à 1600 mg/L de EX.S.PE



**Figure IV.37.** Variation de  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $(1/T)$  pour l'acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M à 1600 mg/L de EX.S.PE

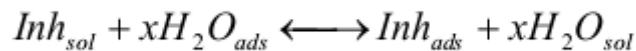
Nous pouvons donc calculer l'énergie d'activation à partir de la relation d'Arrhenius ainsi les valeurs de  $\Delta H_{ads}^\circ$  et  $\Delta S_{ads}^\circ$  (tableau IV.21).

**Tableau IV.21.** Paramètres thermodynamiques de l'acier X70 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Grandeurs	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M+1600 mg/L EX.S.PE
E <sub>a</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )	45.409	89.883
$\Delta H_{ads}^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	42.813	87.283
$\Delta S_{ads}^\circ$ (J.mol.K <sup>-1</sup> )	-85.85	52.234

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que

- Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H_{ads}^\circ$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier X70. L'augmentation de l'enthalpie  $\Delta H_{ads}^\circ$  en présence de EXS.PE correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- Il est généralement bien connu que l'adsorption est un phénomène exothermique ( $\Delta H_{ads}^\circ < 0$ ) qui s'accompagne d'une diminution d'entropie. Or, la valeur de  $\Delta S_{ads}^\circ$  obtenue dans la présente étude est élevée et positive. En effet, en solution aqueuse, l'adsorption à l'interface métal/solution, de molécules organiques venant de la solution (Inh)<sub>sol</sub>, est généralement accompagnée de la désorption de molécules d'eau déjà adsorbées sur la surface métallique (H<sub>2</sub>O)<sub>ads</sub>. Cette désorption est considérée comme un phénomène d'adsorption substitutionnelle [32, 65].



Ou x étant le nombre de molécules d'eau remplacées par la molécule de l'inhibiteur. La valeur positives de l'entropie d'adsorption est ainsi attribuée à une augmentation du désordre qui est du à la désorption de plusieurs molécules d'eau de la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [1, 4].

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} > E_a$ . Ces inhibiteurs s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles), ce type de

liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion, quand la température augmente [39]. En effet, la valeur de  $E_a^{inh}$  pour notre extrait EX.S.PE à la concentration de 1600 mg/L est supérieure à la valeur de  $E_a$  obtenue pour la solution sans inhibiteur, ceci est attribuée par de nombreux auteurs [39,12] à sa physisorption sur la surface de l'acier.

# *Conclusion Générale*

---

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet du solvant d'extraction sur le pouvoir inhibiteur de la substance naturelle, *les galles du pistachier*, et l'évaluation du pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans le milieu acide sulfurique 0.5M.

Au préalable nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu acide sulfurique exempt de toute substance inhibitrice, ainsi que l'effet de la température sur la vitesse de corrosion. La gamme de température choisie varie de 25 jusqu'à 55 °C. Pour ce faire, nous avons opté pour des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et mesures de l'impédance électrochimique), afin de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques. Les résultats ont montré que le système électrochimique est sous contrôle d'un régime de transfert de charge pur, impliquant la réaction d'oxydation du métal.

Nous avons montré que la température a un effet aussi bien sur la cinétique que sur la thermodynamique; ainsi la vitesse de corrosion croît avec l'augmentation de la température.

La méthode électrochimique stationnaire révèle que l'addition d'importantes quantités de l'inhibiteur, selon le type de solvant d'extraction, entraîne une diminution des densités des courants cathodiques avec un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels électropositifs. Ce résultat témoigne du caractère cathodique de l'inhibiteur quelque soit le solvant d'extraction utilisé. Le pouvoir inhibiteur a atteint environ 70% pour l'extrait EX.M.AE, 77% pour l'extrait EX.S.DCM et 85% pour l'extrait EX.S.PE.

La méthode électrochimique transitoire révèle des résistances de transfert de charges plus élevées, et des valeurs de la capacité de la double couche de plus en plus faibles, lorsque la concentration des inhibiteurs croît. Ces résultats plaident pour un mécanisme d'adsorption de ces derniers sur la surface métallique. Les diagrammes d'impédance montrent qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges pur sur une surface hétérogène, pour toutes les concentrations étudiées des trois inhibiteurs. Il est clair que le taux de recouvrement des extraits varie significativement d'un solvant à l'autre, la résistance augmente traduisant une augmentation des aires d'ancrages des molécules inhibitrices, cette augmentation atteint un maximum de, 40% pour EX.M.AE à 316.8 mg/L, 47% pour EX.S.DCM à 2108.9 mg/L et 51% pour EX.S.PE à 2000 mg/L.

Une étude comparative est présentée, et montre que ces trois extraits ont des pourcentages d'inhibition assez élevés; l'extrait EX.S.PE présente la meilleure efficacité, ceci peut être attribué à la différence des proportions de molécules actives participant au processus

de l'inhibition, selon chaque extrait et aussi aux différentes caractéristiques de chaque solvant (caractère polaire; dissociant,...etc.).

Une caractérisation de produits de corrosion par FTIR a été également réalisée, cette analyse a permis l'identification des groupements fonctionnels présents dans la substance naturelle avant et après utilisation, et d'en déduire le type d'adsorption sur la surface métallique. Les spectres FTIR obtenus ont la même allure, ceci montrent que les inhibiteurs utilisés n'ont pas perdu de leur identité, c.à.d. qu'aucune nouvelle liaison chimique n'est formée au contact du métal, cela suppose des interactions de type physique entre le métal et la substance inhibitrice.

Afin d'approfondir nos investigations une étude thermodynamique a été effectuée; pour ce faire, trois types d'isothermes ont été testés; Langmuir, Temkin et Frumkin, l'objectif étant de déterminer les grandeurs thermodynamiques ainsi que le mécanisme d'adsorption. Les résultats montrent que l'adsorption de EX.S.DC et EX.S.PE sur la surface de l'acier X70 en milieu acide sulfurique obéit à une isotherme de type Langmuir. Tandis que l'adsorption de EX.M.AE suit une isotherme de type Frumkin. Toutes les valeurs de  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  sont négatives, indiquant le caractère spontané du processus d'adsorption, elles sont voisines de  $-20 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ; ce qui confirme une adsorption de type physique.

Autre paramètre non moins important qui a été étudié, est la température; des essais ont été menés dans l'intervalle 25-55 °C à la concentration optimum de EX.S.PE, ce dernier présente la meilleure efficacité inhibitrice. L'augmentation de la température induit un accroissement des densités de courants et une diminution de la résistance de transfert de charge, ceci est dû aux faibles interactions entre le métal et l'extrait testé.

Finalement, cette étude a également permis de mettre en évidence le caractère physisorbé des molécules inhibitrices sur la surface, explicité à travers le calcul des grandeurs thermodynamiques : l'énergie d'activation ( $E_a = 89.883 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur, confirme que l'inhibiteur interagit avec la surface métallique par des interactions de types électrostatiques, en bloquant ainsi les sites actifs. L'augmentation de la variation de l'enthalpie ( $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 87.283 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) en présence de EX.S.PE correspond à une diminution de la dissolution du métal. La valeur de la variation d'entropie d'adsorption  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  augmente en présence de l'inhibiteur; elle passe de  $-85$  à  $+52 \text{ J.mol.K}^{-1}$ , ce qui signifie une augmentation du désordre; en effet plusieurs molécules de

même type (molécules d'eau) adsorbées à la surface du métal sont substituées par des molécules de différents types (molécules inhibitrices provenant de la substance naturelle).

Ce travail offre plusieurs perspectives; que nous résumons comme suit :

- ✓ les méthodes gravimétriques seraient un complément aux techniques électrochimiques.
- ✓ Caractérisation du film inhibiteur par des techniques d'analyse de surface, tels que MEB, XPS, DRX... etc.
- ✓ Discriminer la molécule inhibitrice via des techniques d'extraction sélective.
- ✓ Améliorer l'efficacité inhibitrice à travers l'étude de l'effet de synergie avec d'autres inhibiteurs commerciaux, dans différents milieux corrosifs.

- [1] 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 leave* (Apocynacées)**; Université des Antilles et de la Guyane; Thèse de doctorat, (2013).
- [2] Suedile F; **Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion**; Université des Antilles et de la Guyane; Thèse de doctorat, (2014).
- [3] Benmebarek A; Ferhat M; **Evaluation du pouvoir inhibiteur d'une substance naturelle vis-à-vis de la corrosion d'un alliage de fer en milieu acide**; Université de Laghouat; Mémoire de master, (2015).
- [4] Selles C; **Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacycluspyrethrum*L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans  $H_2SO_4$  0.5M**; Université de Tlemcen; Thèse de doctorat, (2012).
- [5] Benarioua M; **Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates**; Université de Batna; Mémoire de magister, (2012).
- [6] Djedid I; **Etude sur les défaillances des aciers API-5LX60 pour pipeline cas de la ligne GZ1**; Université de Tlemcen; Mémoire de master, (2013).
- [7] Taâmallah O; **Effet des traitements mécaniques de surface (TMS) sur l'écrouissage et la ténacité d'un acier**; Université de Annaba; Mémoire de magister, (2012).
- [8] Saadoune S; **Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction**; Université de Setif; Mémoire de magister, (2010).
- [9] Ouchenane S; **Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur *E.Coli***; Université de Annaba; Thèse de doctorat, (2013).
- [10] Oulabbas A; **Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement**; Université de Souk Ahras; Mémoire de magister, (2012).
- [11] Fernando S; Reinaldo S; Almir S; **Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor**; J. Braz. Chem. Soc, (2014), 25, 81–90.
- [12] Mezhoud B; **Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers**; Université de Constantine; Mémoire de magister, (2011).

- [13] Azzouz A; **Effets de la concentration de NaCl sur la corrosion de l'acier doux en présence des cations  $Zn^{2+}$  et anions  $CrO_4^{2-}$** ; Université de Batna; Mémoire de magister, (2010).
- [14] Ghamri A; **Etude de la protection par inhibiteur des ouvrages du gaz**; Université de Biskra; Mémoire de magister, (2013).
- [15] Said M; **Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d'un acier en milieu acide**; Université de Constantine; Mémoire de magister, (2009).
- [16] Khoukhi F; **Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux Multiphasiques**; Université de Boumerdes; Mémoire de magister, (2007).
- [17] 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**; J. Mater. Environ, (2013), 4, 855–866.
- [18] Qin H; Yubing Q; Guoan Z; Xingpeng G; **Capsella bursa-pastoris extract as an eco-friendly inhibitor on the corrosion of Q235 carbon steels in 1 M hydrochloric acid**; J. Chem. E, (2015), 15, 1–22.
- [19] Faustin M; Maciuk A; Salvin P; Roos C; Lebrini M; **Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies**; Corros. Sci, (2015), 92, 287–300.
- [20] Emmanuel R; Mirambet F; Dillmann P; Folzan M; Reguer S; **Traitements de protection à base de dérivés d'huiles végétales pour les objets ferreux corrodés**; Actes du colloque sciences des matériaux du patrimoine culturel, (2012), 120–125.
- [21] Bouyanzer A; Hammouti B; Majidi L; **Huile Pennyroyal de Menthapulegium comme inhibiteur de corrosion de l'acier**; Mater. Let, (2006), 60, 2840–2843
- [22] Bammou L; Mihit M; Salghi R; Bouyanzer A; Al-Deyab S; Bazzi L; Hammouti B; **Inhibition Effect of Natural Artemisia Oils Towards Tinsplate Corrosion in HCl solution: Chemical Characterization and Electrochemical Study**; Int. J. Electrochem. Sci, (2011), 6, 1454 – 1467.
- [23] Bouyanzer A; Hammouti B; **A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel**; Pigment and Resin Technology, (2004), 33, 287–292.
- [24] Chetouani A; Hammouti B; Benkaddour M; **Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil**; Pigment and Resin Technology, (2004), 33, 26–31.
- [25] Saxena A; Sharma A; Saxena D; Jain P; **Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Clove Oil on Iron in Acidic Medium**; Journal of Chemistry, (2012), 9, 2044–2051.

- [26] Lahhit N; Bouyanzer A; Desjobert J; Hammouti B; Salghi R; Costa J; Jama C; Bentiss F; Majidi L; **Fennel (*Foeniculum Vulgare*) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution**; Port. Electrochim. Acta, (2011), 29, 127–138.
- [27] Bencheham A; Hamrouni S; **Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits aqueux de quelques plantes**; Université de Ouargla; Mémoire d'ingénieur, (2006).
- [28] Abdel Gaber M; Sidahmed M; **Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media**; Corros. Sci, (2006), 45, 2765–2779.
- [29] Benali O; Benmehdi H; Hasnaoui O; Selles C; Salghi R; **Green corrosion inhibitor : inhibitive action of tannin extract of *chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**; J. Mater. Environ. Sci, (2012), 3, 127–138.
- [30] Migahed A; Attya M; Rashwan S; Abd el Raouf M; Al Sabagh A; **Synthesis of some novel nonionic surfactants based on tolyltriazole and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon steel**; Egyptian Journal of Petroleum, (2013), 22, 149–160.
- [31] Zenasni C; **Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base du poly (4-vinylpyridine)**; Université de Tlemcen; Mémoire de master, (2013).
- [32] Ichchou I; **Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38**; Université de Tlemcen; Mémoire de magister, (2011).
- [33] Bouras B; **Nouveaux copolymères poly (Acrylamide-co-4-Vinylpyridine)-propriétés et applications**; Université de Tlemcen; Thèse de doctorat, (2013).
- [34] 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**; Université de Tlemcen; Mémoire de magister, (2012).
- [35] Constantin F; **Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement**; Université de Pitesti-Roumanie; Thèse de doctorat, (2011).
- [36] Belhamra N; **Réalisations et caractérisations de revêtements durs à base de nitrures et de carbures : Applications à l'usinage des métaux**; Université de Biskra; Thèse de doctorat, (2014).
- [37] Muller J; **Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate**; Université de Paris-Est; Thèse de doctorat, (2010).

- [38] Vololonirina O; **Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé**; Université de Toulouse-France; Thèse de doctorat, (2011).
- [39] El boukili A; **Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux C38 en milieu chlorhydrique molaire par un dérivé de la mercaptobenzimidazole**; Université de Fes-Maroc; Mémoire de master, (2014).
- [40] Alexandre R; **Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés, Hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques**; Université de la Rochelle-France; Thèse de doctorat, (2014).
- [41] Prieto Y; **Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium**; Université de Toulouse-France; Thèse de doctorat, (2012).
- [42] Boisier G; **Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : Applications aux couches d'anodisations colmatées**; Université de la Rochelle-France; Thèse de doctorat, (2008).
- [43] Morakchi K; **Caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode en Platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique**; Université de Annaba; Thèse de doctorat, (2010).
- [44] Lebrini M; **Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide**; Université de Lille-France, Thèse de doctorat, (2005).
- [45] Asseli R; **Synthèse par voie électrolytique et caractérisation d'alliages NiW. Comportement électrochimique en milieu alcalin concentré**; Université de Setif; Mémoire de magister, (2014).
- [46] Jorcin J; **Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu**; Université de Toulouse-France; Thèse de doctorat, (2007).
- [47] Orazem E; Tribollet B; **Electrochemical impedance spectroscopy**; John Wiley & Sons, (2011), 48, 236p.
- [48] Scalbert A; Monties B; Janin G; **Tannins in wood : comparison of different estimation methods**; J. Agric Food. Chem, (1999), 37, 1324–1329.
- [49] Benseghier K; **Huile alimentaires de graines PinusPinea Extraction et Caractérisation physico-chimique**; Université de Ouargla; Mémoire d'ingénieur, (2014).

- [50] Venturini N; **Contribution chimique à la définition de la qualité : exemples des spiritueux de myrte (*myrtuscommunis L*) et de cedrat (*citrus medica L*) de corse**; Université de Corse-France; Thèse de doctorat, (2012).
- [51] Boudjemaa N; Ben guegua H; **L'effet antibactérien de *Nigella Sativa***; Université de Ouargla; Mémoire de master, (2010).
- [52] Messemeche F; **Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif**; Université de Biskra; Mémoire de master, (2013).
- [53] Ghorzi W; **Etude de la diffusion des molécules de baspoids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques**; Université de Tlemcen; Mémoire de magister, (2011).
- [54] Bouanaka F; **Spectroscopie d'émission optique par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression**; Université de Constantine; Mémoire de magister, (2008).
- [55] Sifi M; **Galles du Pistachier de l'Atlas (*Pistacia atlantica Desf.*) : Composition Chimique en Huiles Essentielles, Activités Antimicrobienne et Antioxydante**; Université de Laghouat; Mémoire de magister, (2009).
- [56] Benaradj A; Boucherit H; Bouazza M; Hasnaoui O; **Ethnobotanique du pistachier de l'atlas (*Pistacia atlantica*) auprès la population de Béchar (Algérie occidentale)**; Journal of Advanced Research in Science and Technology, 2015, 2, 139–146.
- [57] Benabdallah F; **Etude morphologique des feuilles et des fruits du pistachier de l'atlas (*Pistacia atlantica Desf.*) et valorisation des huiles essentielles des feuilles et de l'oléorésine**; Université de Biskra; Mémoire de magister, (2011).
- [58] Berdjouh N; Degachi M; **Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide**; Université d'El Oued; Mémoire de master, (2014).
- [59] Benchekroun K; Dalard F; Rameau J; El Ghazali A; **Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Part I. Etude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure**; New J. Chem, 2002, 26, 153–159.
- [60] Din E; **Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage**; Université de Lyon-France; Thèse de doctorat, (2005).
- [61] Boudieb N; **Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques**; Université de Boumerdes; Mémoire de magister, (2007).
- [62] Bekkouch K; Aouniti A; Hammouti B; Kertit S; **Inhibition de la corrosion d'acier au carbone En milieu  $H_3PO_4$  2M par des composés organiques de type «triazine»**; J. Chim. Phys, (1999), 96 ,838–850.

- [63] Rahim O; Ben Chenna A; Zaiz T; Chaouch K; Lanez T; **Evaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocéniques vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC70 par la spectroscopie d'impédance électrochimique**; Rev. Sci. Fond. App, (2011), 3, 85–98.
- [64] Hodaifa G; Ochando Pulido J, Ben Driss Alami S, Rodriguez Vives S, Martinez Ferez A; **Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones**, Ind. Crop. Prod, (2013), 49, 526–534.
- [65] Abboud Y; Abourriche A; Saffaj T; Berrada M; Charrouf M; Bennamara; Hannache H; **A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipirine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media**; Desalination, (2009), 237, 175–189.

## RESUME

Les substances naturelles deviennent de plus en plus une alternative écologique aux inhibiteurs commerciaux. Cependant leur mode d'extraction et le type de solvant utilisé peuvent affecter leur efficacité inhibitrice. La présente étude met en exergue l'effet de trois solvants d'extraction sur le pouvoir inhibiteur des *galles du pistachier*. Les techniques électrochimiques, stationnaires et transitoires, associées à la caractérisation par FTIR sont utilisées. L'analyse des paramètres électrochimiques et des grandeurs thermodynamiques, montrent que le solvant éther de pétrole améliore la proportion des molécules qui participent activement au processus d'inhibition.

**Mots clés :** inhibition – plante naturelle – solvant - acier X70 - SIE - FTIR

## ABSTRACT

Natural substances are becoming more and more environmentally friendly alternative to commercial inhibitors. However, their method of extraction and type of solvent used can affect their inhibitory efficiency. This study highlights the effect of three extraction solvents on the inhibitory power of scab pistachio. The electrochemical technics ; stationary and transitory associated with the FTIR characterization are used. Analysis of electrochemical parameters and thermodynamic values, show that the petroleum solvent improves the proportion of molecules involved in the inhibition process.

**Keywords :** inhibitor-natural plant- solvent- steel X70- EIS-FTIR.

## ملخص

أصبحت المواد الطبيعية أكثر وأكثر صديقة للبيئة بديل للمثبطات التجارية. ومع ذلك، طريقة الاستخلاص ونوع المذيبات يمكن أن تؤثر على فعاليتها المثبطة. هذه الدراسة تسلط الضوء على تأثير ثلاثة مذيبات الاستخلاص، على قوة ثبط مستخلص جرب نبات الفستق. وتستخدم التقنيات الكهروكيميائية، الثابتة والعبارة وطريقة التحليل بواسطة FTIR. تحليل النتائج الكهروكيميائية والكميات الحرارية تدل على أن المذيبات البترولية تحسن نسبة الجزيئات التي تشارك في عملية التثبيط.

**الكلمات المفتاحية :** مثبط -النباتات الطبيعية- مذيب -الفلواذ X70- FTIR-EIS