REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

LA PROTECTION DES ACIERS DOUX A PARTIR D'EXTRAITS DE PLANTES

Soutenu le 02/07/2023

Réalisé par : ABDESSEMED Roumaissa

BOUSTEILA Khouloud

CHARIM Nour El'houda Lina

Encadré par : KRID Feriel

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie des procèdes de l'université de 20 Août 1955 Skikda.

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

Nous tenons à remercier vivement notre encadrante M^{dme} KRID Feriel pour l'aide, le suivi et le grand intérêt accordé à notre travail, ainsi pour la patience dont elle nous a fait part à notre égard et pour toutes les orientations qu'elle nous a transmises.

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

On tient aussi a exprimé nos sincères remerciements aux techniciens de laboratoires de notre département de génie des procèdes pour leur disponibilité.

Notre sincère gratitude à tous ceux qui ont participé de prés ou de loin a réalisation de ce travail.

Dédicace

Ce projet de fin d'étude représente l'aboutissement du soutien et des encouragements de qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon chemin scolaire. Quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.je dédie précieux travail.

A l'homme de ma vie, qu'il ma toujours pris soin de moi et de m'avoir couvert d'amour dans les bons et les mauvais moments. Mon papa Nour Eddine

A la femme qui m'a donné la vie, quelle m'a surtout aimé inconditionnellement. Je n'ai pas assez de mot pour décrire à quel point tu es importante dans ma vie. Ma maman Fatiha.

AU formidable grand frère au monde Mohamed Taki Eddine.

Au plus beau et le plus sympathique frère Abd El Basset.

A la fille la plus adorable au monde ma sœur Takoua Bouchra.

A la mignonne de notre famille ma petite sœur Oumnia Basmala .

Au meilleur ami et le seul être au monde qui est toujours la pour moi et qui ait le pouvoir de me fortifier: Anis.

A ma famille, mes proches a tout à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

Sans oublier mes copines Nour El Houda Lina et Roumaissa pour le soutien morale, la patience et la compréhension tout au long de ce projet de fin d'étude.

Khouloud

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embarrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect :
mon cher père

A la femme de ma vie qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse :

mon adorable mère.

A **mon cher frère MEHDI**, et **mon meilleur ami Radouane**, qui sont toujours là pour moi qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager, et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protèges et leur offre la chance et le bonheur et la réussite ;

A **mon adorable cousine et sœur YARA** qui s'est soucier pour ce travail autant que moi, et me procure la joie et le bonheur ;

Et surtout a mes précieuses copines et sœurs de cœur et accompagnantes de parcours universitaire KHOULOUD et MAISOUSS pour leur soutien moral, leur patience et compréhension tout le long de ce projet.

Lina

Dédicace

Je dédie ce travail:

A mes chers parents

A ma très chère mère ; pour ton soutien, tes prières et ton réconfort pendant toutes ces années d'études. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher papa; pour ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter.

A mes chers grands-parents maternels

Qui m'ont accompagné par leurs prières, leurs douceur, puisse Dieu leurs prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.

A la mémoire de mon grand père et ma grande mère paternels

J'aurais tant aimé que vous soyez présents. Que Dieu ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

A mon frère *Amine*

A ma tante et à son mari

A mes oncles Salim, Farouk et Malik

A mon trinôme *Lina et Khouloud*

ROUMAISSA

Résumé

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans cette optique que notre travail s'inscrit. L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité inhibitrice de l'extrait de romarin ainsi que les graines de lin en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier X70 dans une solution de HCl 0,5M. L'influence de la concentration et du temps d'immersion et de la température sur le processus de corrosion en présence de l'inhibiteur a été étudié aux moyens de mesures gravimétriques et le mécanisme d'inhibition est contrôlé par une méthode électrochimique (courbe de polarisation). Les résultats obtenus montrent que les extraits inhibent efficacement la corrosion de l'acier X70 dans la solution corrosive en présence des inhibiteurs. L'efficacité des inhibiteurs est proportionnelle avec sa concentration et présente une meilleure efficacité inhibitrice de 97,64% à 4g/L pour l'extrait de romarin et de 96,5% à 20g/l pour le gel de graines de lin. Ces inhibiteurs présentent un caractère d'inhibition mixte et suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les interactions à l'interface acier/extrait est typique à l'adsorption physique pour nos deux inhibiteurs. Les résultats de la caractérisation de la surface de l'acier confirment la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier X70.

Mots-clés : Corrosion, inhibiteurs, extrait de romarin, gel de graines de lin, milieu acide, méthodes électrochimiques, acier X70.

Abstract

The preservation of the environment is a challenge faced by scientists. It is within this perspective that our work is framed. The objective of this study is to test the inhibitory efficiency of rosemary extract and flax seeds as corrosion inhibitors for X70 steel in a 0,5M HCl solution. The influence of concentration, immersion time and temperature on the corrosion process in the presence of the inhibitor was studied using gravimetric measurements, and the inhibition mechanism was controlled by an electrochemical method (polarization curve). The results obtained show that the extracts effectively inhibit the corrosion of X70 steel in the corrosive solution in the presence of the inhibitors. The inhibitory efficiency of the inhibitors is proportional to their concentration and exhibits a higher inhibitory efficiency of 97,64% at 4g/l for rosemary extract and 96,5% at 20g/l for flax seed gel. These inhibitors exhibits a mixed inhibition character and follow the Langmuir adsorption isotherm. The interactions at the steel/extract interface are typical of physical adsorption for both inhibitors. The results of the surface characterization of the steel confirm the formation of a protective film on the surface of X70 steel.

Keywords : Corrosion, inhibitors, rosemary extract, flax seed gel, acidic medium, electrochemical methods, X70 steel.

ملخص

الحفاظ على البيئة هو تحد يواجهه العلماء. يجب أن يكون عملنا جزءا من ذلك. الهدف من هذه الدراسة هو اختيار الفعالية المثبطة لمستخلص إكليل الجبل وكذلك بذر الكتان كمثبطات تآكل لفولاذ X70 في محلول HCl 0,5M. تمت دراسة تأثير التركيز ووقت الانغماس في عملية التآكل في وجود المانع عن طريق قياسات الجاذبية ويتم التحكم في آلية التثبيط بطريقة كهروكيميائية (منحنى الاستقطاب). اظهرت النتائج المتحصل عليها أن المستخلصات تمنع بشكل فعال تآكل فولاذ X70 في محلول التآكل في وجود المثبطات. تتناسب فعالية المثبطات مع تركيزها ولديها كفاءة أفضل مثبطة وتقدر ب 97,64٪ عند تركيز 4 جرام/لتر لمستخلص إكليل الجبل 96,5٪ عند تركيز 20 جرام/ لتر لهلام بذور الكتان. يُظهر هذان المانعان خاصية تثبيط مختلطة ويتبعان نموذج امتصاص لانجمويز. تعتبر التفاعلات في واجهة الفولاذ/ المستخلص, نموذجية للامتصاص الفيزيائي لكلا المثبطات لدينا. تؤكد نتائج توصيف السطح الفولاذي تشكيل طبقة واقية على سطح فولاذ X70.

الكلمات المفتاحية: التآكل، مثبطات، مستخلص إكليل الجبل، هلام بذور الكتان، الوسط الحمضي، الطرق الكهروكيميائية، فولاذ X70.

Tables des matiéres

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale…….	2
Chapitre I: Généralités sur la corrosion	
I.1. Introduction……..	5
I.2. Définition de la corrosion……	5
I.3. La classification des phénomènes de corrosion……..…….	6
I.3.1. Corrosion chimique.…….	6
I.3.2. Corrosion biochimique.……	6
I.3.3. Corrosion accompagnée d'usure ……..	7
I.3.4. Corrosion électrochimique (humide)……	7
I.4. Les principes formes de corrosion……..	7
I.4.1. Corrosion généralisée……...	7
I.4.2. la corrosion localisée……	8
I.4.2.1 Corrosion par piqûres.……	8
I.4.2.2. Corrosion galvanique.……	9
I.4.2.3. Corrosion intergranulaire..…….	10
I.4.2.4. Corrosion sélective.……...	10

I.4.2.5. Corrosion caverneuse……	11
I.4.2.6. Corrosion sous contrainte…….	12
I.4.2.7. La corrosion érosion……..	12
I.4.2.8. Corrosion filiforme ……...	13
I.5. Facteurs de corrosion ……..	14
I.6. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier…….	14
I.7. La corrosion d'acier en milieu acide ……..	15
I.8. Impacts économiques de la corrosion des métaux ……..	16
I.9. La lutte contre la corrosion ……	16
I.10. Conclusion…….	17
Chapitre II: Inhibiteurs de corrosion	
II.1. Introduction……	19
II.2. Définition……	19
II.3. Conditions et propriétés d'utilisation…….	19
II.4. Utilisations industrielles courantes…….	21
II.5. Classification des inhibiteurs de corrosion…….	22
II.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur……..	22
II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques……	22
II.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)……..	23
II.5.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique ……	24
II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques ……	24
II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques …….	24
II.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes …….	25
II.5.3. Classement selon le mécanisme d'action inter-faciale……	25
II.5.3.1. Inhibition de corrosion par adsorption ……	25
II.5.3.2. Les inhibiteurs agissant par passivation……...	25
II.5.3.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation…….	26
II.5.4. Classement selon le domaine d'application……	26
II.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide (HCl)……..	26

II.7. Inhibition de la corrosion par des substances naturelles……	27
II.8. Protection contre la corrosion……	30
II.8.1. Protection par revêtements……..	30
II.8.1.1. Revêtements non métalliques……...	30
II.8.1.2. Revêtements métalliques……..……	30
II.8.2. Protection électrochimique……..	30
II.8.3. Protection par inhibition……..	30
II.9. Isothermes d'adsorption…….	31
II.9.1. Isotherme de Langmuir……...	31
II.9.2. Isotherme de Temkin……..	32
II.9.3. Isotherme de Frumkin…….	32
II.10. Type d'adsorption……	33
II.10.1. Adsorption physique……..	33
II.10.2. Adsorption Chimique……	33
II.11. Conclusion……	34
Chapitre III :	
III.1. Introduction……...	36
III.2. Objectif d'étude…….	36
III.3. Description du matériau……	36
III.3.1. Acier hydrocarbure API X70…….	36
III. 3.2. Préparation des échantillons……..	37
III.3.2.1. Opération de découpage……..	37
III.3.2.2. Préparation des surfaces……..	37
III.3.2.2.1. Décapage chimique …….	37
III.3.2.2.2. Opération de polissage…….	37
III.4. Préparation de la solution corrosive……..	38
III.5. Généralités des inhibiteurs à tester……	39
III.5.1. Romarin ……	39
III.5.1.1. Préparation inhibitrice ……	40
III.5.1.1.1. Matériels utilisés …….	40
III.5.1.1.2 Processus de récupération ……	40

III.5.1.1.3. La macération et extraction sous vide …….	41
III.5.1.1.4. La Séparation ……..	42
III.5.1.1.5. Le reflux ……..	42
III.5.2. Graines de lin ……	44
III.5.2.1. Préparation inhibitrice…….	44
III.5.2.1.1. Matériels utilisés …….	44
III.5.2.1.2. Processus de récupération ……...	45
III.6. Préparation d'électrode de travail ……	45
III.7. La méthode gravimétrique ……...	46
III.8. Protocole de la perte de masse …….	48
III.9. Tests électrochimiques ……..	48
III.9.1. Cellule électrochimique …….....	49
III.9.2. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage …….....	50
III.9.3. Technique électrochimique ……...	50
III.9.3.1. Extrapolation des droits de Tafel ……...	50
III.9.3.2. Trace des courbes stationnaires intensité-potentiel…….	51
III.9.3.3. Résistance électrique de polarisation …….	52
III.10. Conclusion …….	52
Chapitre IV :	
IV.1. Introduction ……..	54
IV.2. Principe de travail…….	54
IV.3. l'étude gravimetrique……	54
IV.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur……	54
IV.3.1.1. Effet de la concentration…….	55
IV.3.2. Effet de la concentration et de la température……..	64
IV.4. Les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques……..	68
IV.4.1. Isotherme d'adsorption …….	69
IV.4.2. Les paramètres thermodynamiques……...	74
IV.5. Etude électrochimique …….	75
IV.5.1. Influence de la concentration sur l'alliage dans le milieu HCl 0.5M……	75
IV.5.1.1. Courbes de polarisation……..	75
IV.5.1.2. Isotherme d'adsorption	82

IV.5.2. Les paramètres thermodynamiques……..	87
IV.6. Conclusion……	88
Conclusion générale…….	90
Références	

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : Principaux facteurs de corrosion……..	14
Tableau III.1 : Composition chimique d'acier X70……	36
Tableau. III.2: Propriétés mécaniques d'acier X70…….....	36
Tableau III.3 : les propriétés de l'acide chlorhydrique……...	38
Tableau III.4 : Composition chimique (%) des graines de lin……	44
Tableau IV.1. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'extrait de romain pour la corrosion de l'alliage d'acier X70 dans milieu HCl 0,5M..…….	55
Tableau IV.2. La vitesse de corrosion en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence d'extrait de romarin à t=30min ……	57
Tableau IV.3. Taux d'inhibition en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence d'extrait de romarin à t=30min……	58
Tableau IV.4. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'extrait de grain de lin pour la corrosion de l'alliage d'acier X70 dans milieu HCl 0,5M……..…….	60
Tableau IV.5. La vitesse de corrosion en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence du gel de graines de lin à t=30min ..…….	62
Tableau IV.6. Taux d'inhibition en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence du gel de graines de lin à t=30min ……	63
Tableau IV.7. Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur de corrosion avec les valeurs de la perte de masse (Δm) de l'acier X70 dans HCl 0,5M à t=30min …….	64
Tableau IV.8. Vitesse de corrosion en présence du romarin avec les valeurs de la perte de masse (Δm) a la concentration optimale 4g/l pour la corrosion de l'acier X70 dans HCl 0,5M à t=30min ……...…….	65
Tableau IV.9. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du romarin à une concentration optimale 4g/l à t=30min ……..….	66
Tableau IV.10. Vitesse de corrosion en présence du gel de graine de lin avec les valeurs de la perte de masse (Δm) a la concentration optimale 20g/l pour la corrosion de l'acier X70 dans HCl 0,5M à t=30min…….	67

Tableau IV.11. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du gel de graine de lin à une concentration optimale 20g/l à t=30min ……	68
Tableau IV.12. Les paramètres nécessaires pour tracer les différentes isothermes de transferts du romarin…….……	70
Tableau IV.13. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption……	71
Tableau IV.14. Les paramètres nécessaires pour tracer les différents isothermes d'adsorption du gel de graines lin…….……	72
Tableau IV.15. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption ……...	73
Tableau IV.16. Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour les inhibiteurs..	75
Tableau IV.17. Paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans le milieu HCl (0,5M) à différentes concentrations et l'efficacité correspondante d'inhibition……...	77
Tableau IV.18. Paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans le milieu HCl (0,5M) à différentes concentrations et l'efficacité correspondante d'inhibition……...	80
Tableau IV.19. Les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption du romarin dans HCl 0,5M……	82
Tableau IV.20. Les équations et les coefficients de détermination R^2 des isothermes d'adsorption de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence de l'inhibiteur romarin, étude électrochimique……...	84
Tableau IV.21. Les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption de graines de lin dans HCl 0,5M……...	85
Tableau IV.22. Les équations et les coefficients de détermination R^2 des isothermes d'adsorption de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence de l'inhibiteur graines de lin, étude électrochimique…….	86
Tableau IV.23. Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour les inhibiteurs..	87

Liste des figures

Figure I.1. Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion……...	6
Figure I.2. (a) schéma de corrosion uniforme, (b) Corrosion générale d'une chaine en acier d'un échangeur……..	8
Figure I.3. Corrosion par piqûres……..…….	9
Figure I.4. Représentation schématique d'une pile de corrosion……..	9
Figure I.5 : Corrosion intergranulaire……..	10
Figure I.6. Corrosion sélective…….	11
Figure I.7. Corrosion caverneuse……...	11
Figure I.8. Corrosion sous contrainte……...	12
Figure I.9. Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau…….	13
Figure I.10. Corrosion filiforme……...	13
Figure II.1. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique……	23
Figure II.2. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide…….....	24
Figure III.1. Appareil de découpage : tronçonneuse……..	37
Figure III.2. Papiers abrasifs……...	38
Figure III.3. La polisseuse utilisée……..……	38
Figure III.4. Romarin……...	40
Figure III.5. Les feuilles du romarin……...	41
Figure III.6. Broyeur électrique……...	41
Figure III.7. Romarin poudre...……..	41
Figure III.8. La pompe à vide……..	42
Figure III.9. Centrifugeuse……..	42
Figure III.10. La séparation de l'extrait en deux phases après utilisation de la centrifugeuse…….…….	42
Figure III.11. Montage à reflux (Rotavap)……..	43

Figure III.12. Image de l'extrait par reflux…….	43
Figure III.13. Graines de lin……	44
Figure III.14. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques…….	49
Figure III.15. Cellule électrochimique à trois électrodes……	50
Figure III.16. Droites de Tafel pour les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation log i – E dans BC et BA sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i_0 est le courant d'échange……...	52
Figure IV.1. La vitesse de corrosion des concentrations en fonction de temps à température ambiante……	56
Figure IV.2. L'efficacité des concentrations de corrosion en fonction de temps à température ambiante…….	56
Figure IV. 3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations à température ambiante à t= 30min……..	58
Figure IV.4. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 0,5M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur d'extrait de romarin à température ambiante à 30min…….	59
Figure IV.5. La vitesse de corrosion des concentrations en fonction de temps à température ambiante……	60
Figure IV.6. La vitesse de corrosion des concentrations en fonction de temps à température ambiante…….	61
Figure IV.7. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations à température ambiante à t= 30 min……..	62
Figure IV.8. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 0,5M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur du gel de graines de lin à température ambiante à 30min……..	63
Figure IV.9. Variation de la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur de corrosion en fonction de la température à t=30min……..	64
Figure IV.10. Variation de la vitesse de corrosion en présence du romarin à la concentration optimale 4g/l en fonction de la température à t=30 min…….	65

Figure IV.11. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du romarin à une concentration optimale 4 g/l à t=30min……..	66
Figure IV.12. Variation de la vitesse de corrosion en présence du gel graine de lin à la concentration optimale 20g/l en fonction de la température à t=30min……	67
Figure IV.13. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du gel de graine de lin à une concentration optimale 20g/l à t=30 min.…….	68
Figure IV. 14. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C…….……...	70
Figure IV. 15. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C …….…….	71
Figure IV. 16. Isotherme d'adsorption de Frumkin à 20°C……..	71
Figure IV.17. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C…….	72
Figure IV. 18. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C……...	73
Figure IV.19. Isotherme d'adsorption de Fremkin à 20°C……...	73
Figure IV.20. Courbe de polarisation de l'acier X70 au milieu HCl 0,5M additionné d'inhibiteur à différentes concentrations……...	76
Figure IV.21. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait de romarin……	78
Figure IV.22. Variation de la résistance de polarisation de l'acier X70 à différentes concentrations de l'extrait de romarin……...	78
Figure IV.23. Courbe de polarisation de l'acier X70 au milieu HCl 0,5M additionné d'inhibiteur à différentes concentrations……...	79
Figure IV.24. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du gel de graines de lin……...	81
Figure IV.25. Variation de la résistance de polarisation de l'acier X70 à différentes concentrations du gel de graines de lin……..	81
Figure IV.26. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C…….	83
Figure IV.27. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C……	83
Figure IV.28. Isotherme d'adsorption de Frumkin à 20°C……...	84
Figure IV.29. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C…….	85
Figure IV.30. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C……	86
Figure IV.31. Isotherme d'adsorption de frumkin à 20°C……...	86

Liste des schémas

Schéma I.1: les techniques de protection contre la corrosion……..	16
Schéma II.1 : Propriétés des inhibiteurs…….....	21
Schéma II.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion……	22
Schéma II.3 : Les moyens de protection contre la corrosion……...	31
Schéma III.1 : représente les étapes de la préparation d'inhibiteur graines de lin……..	45
Schéma III.2 : Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimique…….	46
Schéma III.3 : Schémas d'échantillon enrobé représentant l'électrode de travail…….	46
Schéma III.4 : représente le protocole de la perte de masse……	48

Abréviations

Symboles	Significations	Unités
HCl	acide chlorhydrique	/
m_0	la masse de l'échantillon avant l'essai	G
m_1	la masse de l'échantillon après l'essai.	G
mg	Milligramme	/
ml	Millilitre	/
cm	centimètre	/
M	Masse molaire	g/mol
Log	Logarithme décimale	/
g	Gramme	/
%	Pourcentage	/
μ	polarisation	
βa	coefficient de Tafel anodique	mV
βc	coefficient de Tafel cathodique	mV
Δm	La perte de masse	G
k_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	/
C_{inh}	la concentration de l'inhibiteur dans la solution	
Θ	le taux de couvrement	
S	la surface de l'échantillon	cm^2

t	temps d'immersion	
W_{corr}	vitesse de corrosion	$g/h.cm^2$
W_{inh}	vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur	$g/h.cm^2$
T	température	K°
°k	kelvin	/
E %, η%	efficacité de l'inhibiteur en pourcentage	%
I_{corr}	le courant de corrosion	
E_{corr}	potentiel de corrosion	
A	Allongement	(%)
C	Concentration	g/l
R_e	Limite d'élasticité	(N/mm^2)
R_m	Résistance à la traction	(N/mm^2)
d	Densité	/
R_p	la résistance de polarisation	ohm.cm2
R	constante des gaz parfaits	$KJ.mol^{-1}.K^{-1}$
$\Delta G°_{ads}$	énergie d'adsorption libre	KJ/mol
$\Delta H°_{ads}$	l'enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
$\Delta S°_{ads}$	l'entropie	KJ/mol
NACE	National Association of Corrosion Engineers	/
ISO	organisation internationale de normalisation	/

AFNOR	Association française de normalisation	/
CVD	Déposition chimique par phase gazeuse	/
MEB	Microscopie électronique à balayage	/
PVD	Déposition physique par phase gazeuse	/
XPS	La spectroscopie des photoélectrons	/
NaCl	Chlorure de sodium	/
H_2SO_4	L'acide sulfurique	/
PH	potentiel d'hydrogène.	/
ppm	Partie par million par une solution aqueuse	1mg/l =1ppm
Ea	Energie d'activation	

Introduction générale

Introduction générale

La majorité des métaux et des alliages ont tendance à subir une dégradation superficielle lorsqu'ils sont exposés à des environnements corrosifs, (en particulier des milieux acides qui sont largement utilisés dans l'industrie et dans de nombreux procédés industriels, notamment dans les bains de décapage des métaux, le nettoyage des installations industrielles, la stimulation des puits de pétrole et les procédés pétrochimiques). La corrosion se réfère à la détérioration des matériaux due à des interactions physico-chimiques avec leur environnement, ce qui entraîne des modifications des propriétés du métal accompagnées souvent d'une dégradation fonctionnelle (telle qu'une altération des propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes impliqués sont variés et conduisent à différentes formes de corrosion à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. Les aciers ordinaires sont couramment utilisés dans l'industrie pétrolière, notamment pour les pipelines et autres installations industrielles, ce qui expose ces matériaux à des dommages considérables.

Selon les principes de la thermodynamique, la plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Cependant, si la vitesse des réactions de corrosion est faible et que des techniques de protection appropriées sont mises en place, les aciers peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue pour une application technique donnée.

Le remplacement de pièces corrodées, les accidents et les risques de pollution sont des événements fréquents, avec parfois de lourdes implications économiques. En général, les dommages causés pendant l'utilisation peuvent être atténués, voire évités, par l'utilisation d'un matériau plus résistant. Cependant, cela s'accompagne généralement de coûts supplémentaires. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire comprennent les revêtements, la protection cathodique, la protection anodiques et l'utilisation des inhibiteurs qui est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.

Les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné à une protection permanente de la pièce, ou provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion). Sachant que les inhibiteurs verts font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité qui sont respectueux de l'environnement et biodégradable. C'est dans

ce cadre que l'intérêt pour la chimie verte a considérablement augmenté. Ainsi que leur efficacité dans le domaine de la corrosion, notre travail c'est basé sur l'utilisation de deux extraits de plantes, le premier à base de feuille de romarin, et le second à base de graines de lin.

Ces plantes sont très accessibles car se sont herbacées annuelles ; de jour en jour elles attirent l'attentions des scientifiques à cause de leurs multifonctionnalités, et devinent de plus en plus visé pour leurs intérêts écologique, environnemental et socioéconomique, sans oublier le domaine industriel, médicinal, pharmaceutique et cosmétique.

Le mécanisme et l'efficacité de l'inhibition ont été étudiés en utilisant des méthodes gravimétriques et électrochimiques. Ces études ont révélé que lorsque le potentiel de corrosion est modifié suite à l'ajout d'inhibiteurs de corrosion, l'inhibition est très probablement due à l'effet de blocage géométrique des espèces adsorbées à la surface du métal corrodant. En d'autres termes, les inhibiteurs de corrosion interfèrent avec les réactions chimiques responsables de la corrosion en formant une couche protectrice sur la surface métallique, empêchant ainsi l'attaque corrosive.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du pouvoir des deux inhibiteurs précédemment prescrit (extrait de romarin et gel de graines de lin) contre la corrosion d'un acier au carbone X70 en milieu d'acide chlorhydrique (HCl 0.5M).

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion générale :

➢ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique axée sur les phénomènes de corrosion et les moyens de protection ;

➢ Le deuxième chapitre lutte contre la corrosion par l'emploi d'inhibiteurs ;

➢ Le troisième chapitre sur les matériels et méthodes ;

➢ Le dernier chapitre, le quatrième rassemble les résultats trouvés et leurs interprétations ;

➢ La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clôturer notre étude.

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

I.1. Introduction

La corrosion se présente comme une manifestation naturelle qui influe sur la grande majorité des matériaux métalliques, entraînant inévitablement leur détérioration progressive. Pratiquement toutes les installations et équipements conçus en métal sont en constante interaction avec divers environnements agressifs. Chaque année, des dégâts considérables sont constatés, occasionnant ainsi des pertes financières se chiffrant à plusieurs milliards de dollars. Il en résulte un intérêt marqué de la part des chercheurs pour l'étude approfondie de la corrosion et la mise en place de stratégies de lutte appropriées. Des mesures préventives adaptées sont systématiquement mises en œuvre en fonction de chaque situation et type d'installation, tout en continuant à développer des méthodes et des techniques d'expertise de plus en plus performantes ; Dans ce chapitre nous donnons des définitions, les différents types, la morphologie de la corrosion et nous présentons une liste des différents moyens de protection contre la corrosion.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Ou encore comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement (soit un milieu agressif, liquide ou gazeux) [1].

La corrosion est donc un problème sérieux, elle détruit le matériau et le rendant inapte à une application prévue.

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

I.3. La classification des phénomènes de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [2].

I.3.1. Corrosion chimique

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

I.3.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

I.3.3. Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérant et uniforme sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par usure abrasive ou érosive. Il y' a alors accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.

I.3.4. Corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur H_2O, H_2... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut pas se produire. Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables, elles se produisent simultanément [2].

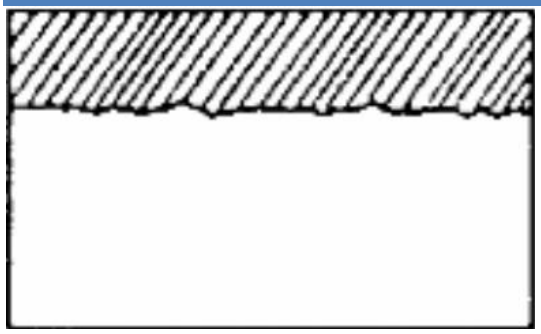
I.4. Les principes formes de corrosion

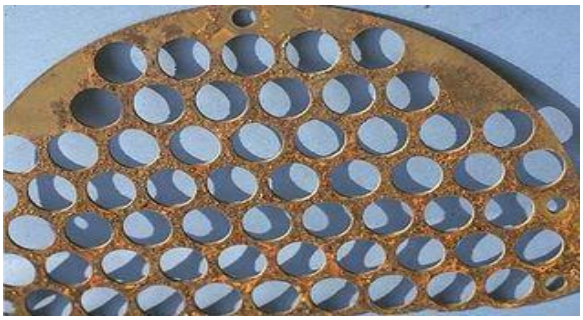
Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal, principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée. On distingue deux types de corrosion : **la corrosion généralisée et la corrosion localisée**.

I.4.1. Corrosion généralisée

C'est le phénomène le plus rencontré se traduisant par une attaque générale de la surface par le milieu environnant, c'est le cas des aciers au carbone dans l'atmosphère, on assiste ainsi, à la formation d'une homogène couche d'oxydes de fer qui couvre tout la surface. Cette homogénéité du comportement peut être due à homogénéité intrinsèque du matériau. La vitesse de corrosion dans ce cas est exprimée aux pertes de masse [3].

Autrement dit la corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [4].





(a) **(b)**

Figure I.2. (a) schéma de corrosion uniforme, (b) Corrosion générale d'une chaine en acier d'un échangeur.

I.4.2. la corrosion localisée

Corrosion localisée à des emplacements discrets sur une surface métallique exposée à un environnement corrosif, qui peut se manifester par des piqûres, des fissures, des rainures, etc. En pratique, la corrosion localisée provient de l'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement, et pose souvent de nombreux problèmes, c'est donc l'aspect le plus dangereux de la corrosion, car la corrosion s'effectue à certains endroits de la surface métallique [5].

Cette forme de corrosion se produit à certains points de surface du matériau et les chercheurs l'ont subdivisée en huit catégories [2].

I.4.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures…), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre (Figure I.3). La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). Cette forme de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [2].

Figure I.3. Corrosion par piqûres.

I.4.2.2. Corrosion galvanique

Contrairement à certaines formes de corrosion, la corrosion galvanique est largement indépendante des données métalliques des matériaux. Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la solution. La polarisation des surfaces métalliques par couplage galvanique a pour conséquence l'accroissement de la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et la réduction de la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (l'anode). Elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

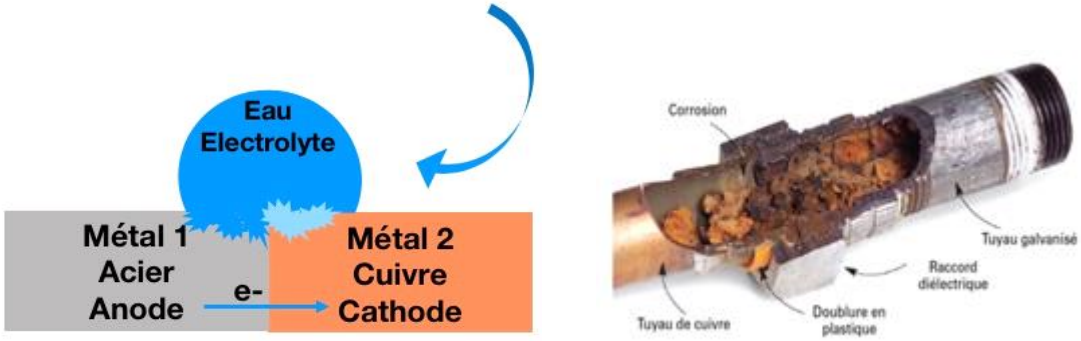


Figure I.4. Représentation schématique d'une pile de corrosion.

I.4.2.3. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit leur résistance mécanique [5].

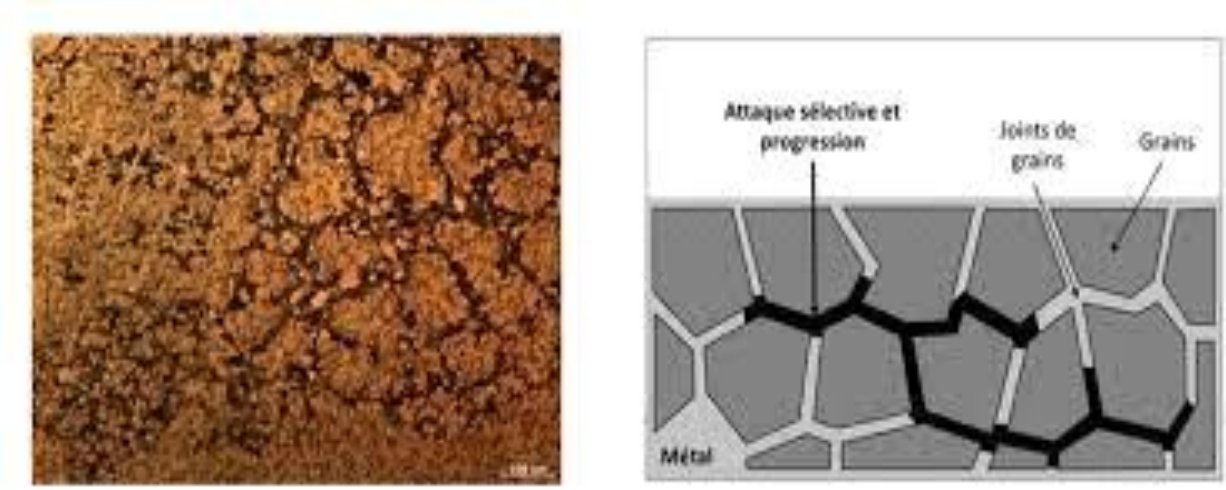


Figure I.5. Corrosion intergranulaire**.**

I.4.2.4. Corrosion sélective

Elle est très dangereuse parce qu'elle est indétectable. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est la dézincification des laitons [3].

Figure I.6. Corrosion sélective.

I.4.2.5. Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante dans des cavités et des surfaces jointives ou dans des dépôts discontinus [1].

Figure I.7. Corrosion caverneuse.

I.4.2.6 Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, d'initiation et de propagation. Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température [5].

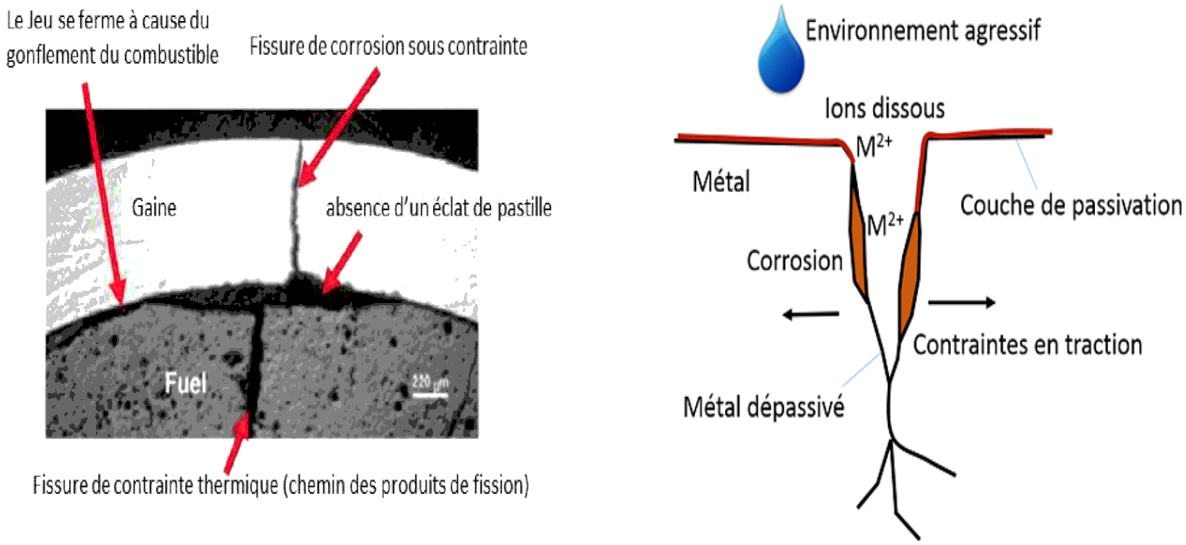


Figure I.8. Corrosion sous contrainte

I.4.2.7. La corrosion érosion

La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [1].

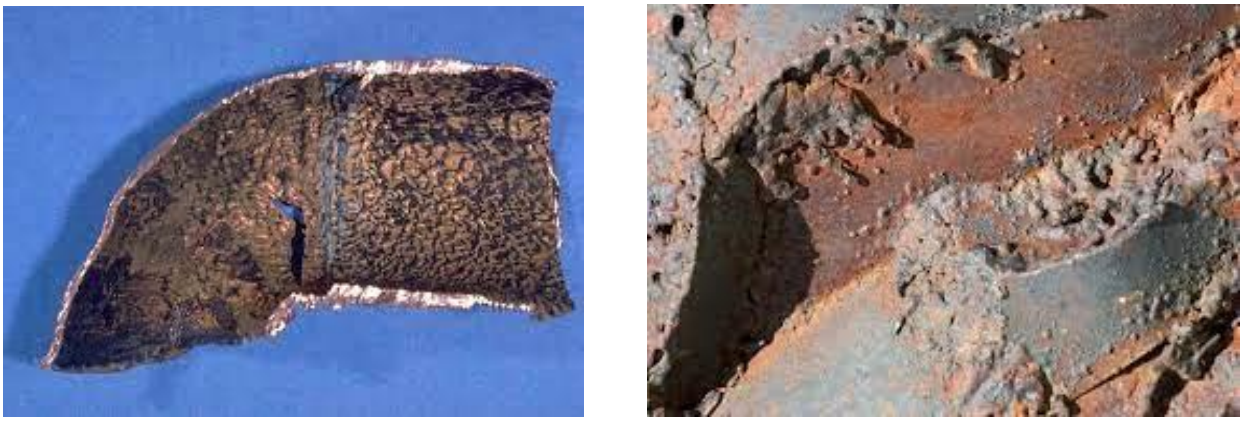


Figure I.9. Corrosion érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

I.4.2.8. Corrosion filiforme

Elle est souvent associée à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis, ...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20°C et 30°C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme [6]. La présence d'ions agressifs tels que Cl- favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant des produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement [7,8].

Figure I.10. Corrosion filiforme.

I.5. Facteurs de corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, dépend d'une multitude de facteur, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux. (Tableau I.1) :

Tableau. I.1. Principaux facteurs de corrosion [9].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissants les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif ; - Teneur en oxygène ; - PH du milieu ; - Température ; - Pression.	- Composition de l'alliage ; - Impuretés ; - Traitement thermique ; - Traitement mécanique.	- Etat de surface ; - Forme des pièces ; - Emploi d'inhibiteur ; - Procédés d'assemblage.	- Vieillissement ; - Tension mécanique ; - Modification des revêtements protecteurs.

I.6. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier

Lorsque de l'acier se dégrade, différents produits de corrosion tels que la lépidocrocite, la goethite et la magnétite peuvent se former. Ces dépôts de produits de corrosion peuvent jouer un rôle de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Toutefois, ces couches sont souvent minces et leur épaisseur peut varier considérablement. De plus, leur composition peut changer une fois qu'elles sont extraites de leur milieu de formation [10,11].

I.7. La corrosion d'acier en milieu acide

Les milieux acides sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière, mais ils peuvent également poser de graves problèmes de corrosion dans d'autres industries de transformation. Ces environnements sont naturellement corrosifs et constituent des milieux agressifs pour les métaux et les alliages. En présence d'acides, les atomes de métal se dissolvent au niveau des zones anodiques par réaction d'oxydation, devenant ainsi des ions métalliques en solution. La réaction de réduction d'équilibrage qui se produit au niveau des cathodes est la consommation des ions

hydrogène dans l'acide, avec le dégagement d'hydrogène. Dans les acides sulfurique (H_2SO_4) et phosphorique (H_3PO_4), la surface du métal est considérée comme exempte de toute couche protectrice, telle qu'un oxyde ou un hydroxyde. Cependant, avec le temps, la surface peut être recouverte d'hydrogène atomique uniformément adsorbé et de couches de produits de corrosion insolubles. La corrosion du fer dans les milieux acides est due à l'oxydation du fer et à la réduction du dioxygène, avec l'intervention du couple O_2/H_2O [12].

$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2\,e^{-}$$

$$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O$$

$$2Fe + O_2 + 4\,H^{+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$$

Lorsqu'un métal est plongé dans un milieu acide, le taux de corrosion est souvent déterminé par le taux de la réaction de réduction. Dans un milieu acide concentré, il y a une importante migration d'électrons qui peut activer la réaction de corrosion. Le comportement d'un acier immergé dans un milieu acide est influencé par la concentration et la température de ce milieu [13]. Les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique sont considérés comme des acides forts. La capacité de l'acier à être passivé dans l'acide ainsi que le pouvoir oxydant de ce dernier sont deux facteurs essentiels pour comprendre la variété de comportements qui peuvent survenir.

I.8. Impacts économiques de la corrosion des métaux

La corrosion est un domaine très étendu qui concerne divers types de matériaux tels que les métaux, les céramiques et les polymères, dans des environnements variables tels que l'eau, l'atmosphère et les hautes températures. La corrosion des équipements et des matériaux peut causer d'importants dommages dans différents secteurs, notamment le bâtiment, le génie civil, le transport, les communications, l'industrie chimique et pétrolière [11].

I.9. La lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation, afin de garantir une durée de vie suffisante et d'éviter les problèmes qui pourraient survenir dans des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les

risques d'accidents peuvent avoir des conséquences extrêmement graves pour les personnes et l'environnement [13].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, en sélectionnant des matériaux adaptés, en utilisant des formes adaptées et en appliquant des contraintes en fonction des applications, par exemple. Il est également possible d'agir sur la surface des matériaux en appliquant des revêtements, des peintures ou tout autre type de traitement de surface. Enfin, il est possible d'agir sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact, par exemple en utilisant des inhibiteurs de corrosion [14].

Le schéma ci-dessous représente les techniques de protection contre la corrosion :

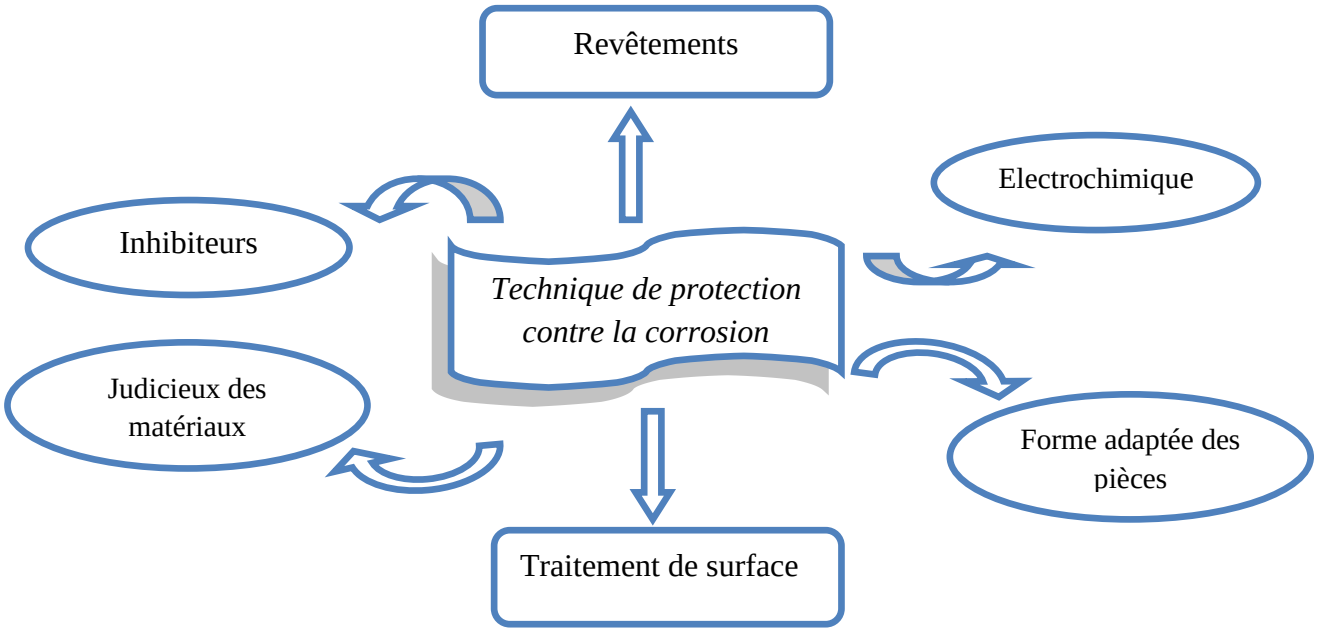


Schéma I.1. Les techniques de protection contre la corrosion.

I.10. Conclusion

En conclusion, la corrosion est un phénomène naturel qui peut causer des dommages significatifs aux métaux et aux alliages. Cependant, grâce à une compréhension approfondie des types de corrosion, des facteurs environnementaux et des méthodes de prévention et de traitement.

Il est important de prendre des mesures proactives pour protéger les structures métalliques contre la corrosion afin d'assurer leur durabilité et leur sécurité à long terme.

La lutte contre la corrosion est un enjeu important dans de nombreux secteurs, notamment l'industrie, la construction et le transport. En continuant à développer des méthodes innovantes pour prévenir et traiter la corrosion, nous pouvons assurer un avenir durable pour les matériaux métalliques et les structures qu'ils soutiennent.

Chapitre II

Inhibiteurs de corrosion

II.1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances essentielles pour la protection des matériaux métalliques contre les effets néfastes de la corrosion, suscitent un intérêt croissant dans le domaine de l'ingénierie et de la préservation des structures métalliques. Leur rôle est d'interférer avec les réactions chimiques et électrochimiques responsables de la détérioration des métaux. En formant une barrière protectrice ou en modifiant les conditions de corrosion, les inhibiteurs de corrosion contribuent à prolonger la durée de vie des structures métalliques, réduire les coûts de maintenance et assurer la fiabilité des équipements industriels.

II.2. Définition

Un inhibiteur désigne une substance chimique qui est ajoutée en quantité minime dans le milieu afin de réduire la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger, en favorisant la formation d'une couche superficielle sur le métal, que ce soit de manière directe ou indirecte [15].

- Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation) :

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [16].

- Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers):

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [17].

II.3.Conditions et propriétés d'utilisation

a) Conditions d'utilisation

- Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection dans les cas suivants :

- Protection permanente : Dans ce cas, l'inhibiteur permet l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes en termes de résistance à la corrosion.
- Toutefois, il est nécessaire de surveiller régulièrement l'installation pour s'assurer de son bon fonctionnement.

- Protection temporaire : Un inhibiteur peut également être utilisé comme mesure de protection temporaire lorsqu'une pièce ou une installation est particulièrement vulnérable à la corrosion, par exemple lors du stockage, du décapage ou du nettoyage. Dans ces situations, la surveillance du système est généralement plus simple, car il est plus facile de prévoir le comportement de l'inhibiteur dans le temps.

-Un inhibiteur peut également être combiné à d'autres méthodes de protection, telles que :

- Protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion : L'inhibiteur peut être utilisé en complément d'un alliage spécifiquement conçu pour résister à la corrosion, renforçant ainsi la protection globale.
- Addition à un revêtement de surface : L'inhibiteur peut être incorporé à un revêtement de surface tel qu'une peinture, une graisse, une huile, etc. Cette combinaison permet de renforcer la protection contre la corrosion, offrant une double barrière de protection pour les matériaux métalliques [18].

b) Propriétés d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentaux :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Peu onéreux par rapport aux économies ;
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [19].

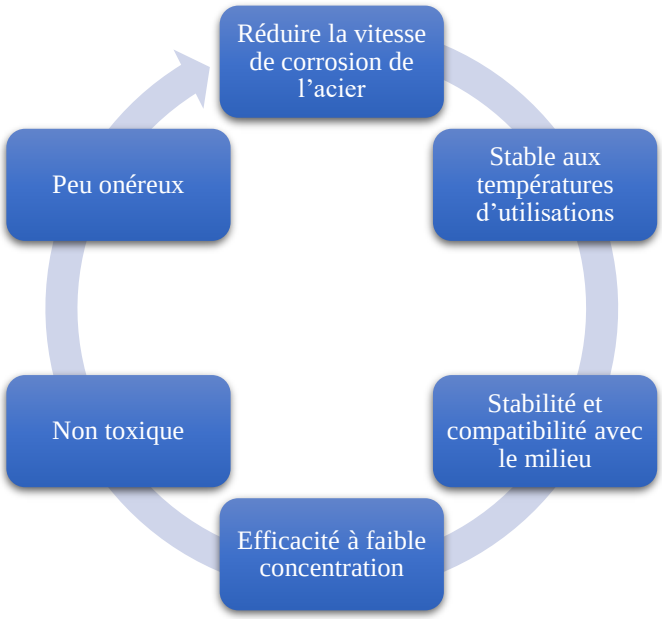


Schéma II.1. Propriétés des inhibiteurs.

II.4. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs de corrosion trouvent de nombreuses applications traditionnelles dans divers domaines, et il est théoriquement envisageable de les utiliser dans la plupart des situations de corrosion [20] :

- Traitement des eaux : Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans le traitement des eaux, que ce soit pour l'eau sanitaire, l'eau de production industrielle, l'eau de chaudière, etc. Ils jouent un rôle crucial dans la protection des installations contre les effets corrosifs de l'eau.

- Industrie pétrolière : L'industrie pétrolière fait un usage intensif des inhibiteurs de corrosion à toutes les étapes, du forage à l'extraction, en passant par le raffinage, le stockage et le transport. La présence d'inhibiteurs de corrosion est essentielle pour préserver les installations des effets dévastateurs de la corrosion.

- Protection temporaire des métaux : Les inhibiteurs de corrosion sont également utilisés pour la protection temporaire des métaux lors de processus tels que le décapage, le nettoyage des installations ou le stockage atmosphérique. Des inhibiteurs volatils sont ajoutés aux huiles et graisses pour offrir une protection temporaire contre la corrosion.

- Industrie des peintures sur métaux : Dans l'industrie des peintures sur métaux, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés comme additifs pour assurer la protection contre la corrosion des

surfaces métalliques. Ils contribuent à prolonger la durabilité et la résistance des revêtements de peinture appliqués sur les métaux.

II.5. Classification des inhibiteurs de corrosion

Il existe plusieurs possibilités de classification des inhibiteurs, qui varient de diverses manières, soit [21] :

- A partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- A partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- A partir de leurs mécanismes d'action d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- A partir du domaine d'application (milieu acide, milieux neutre, phase gazeuse).

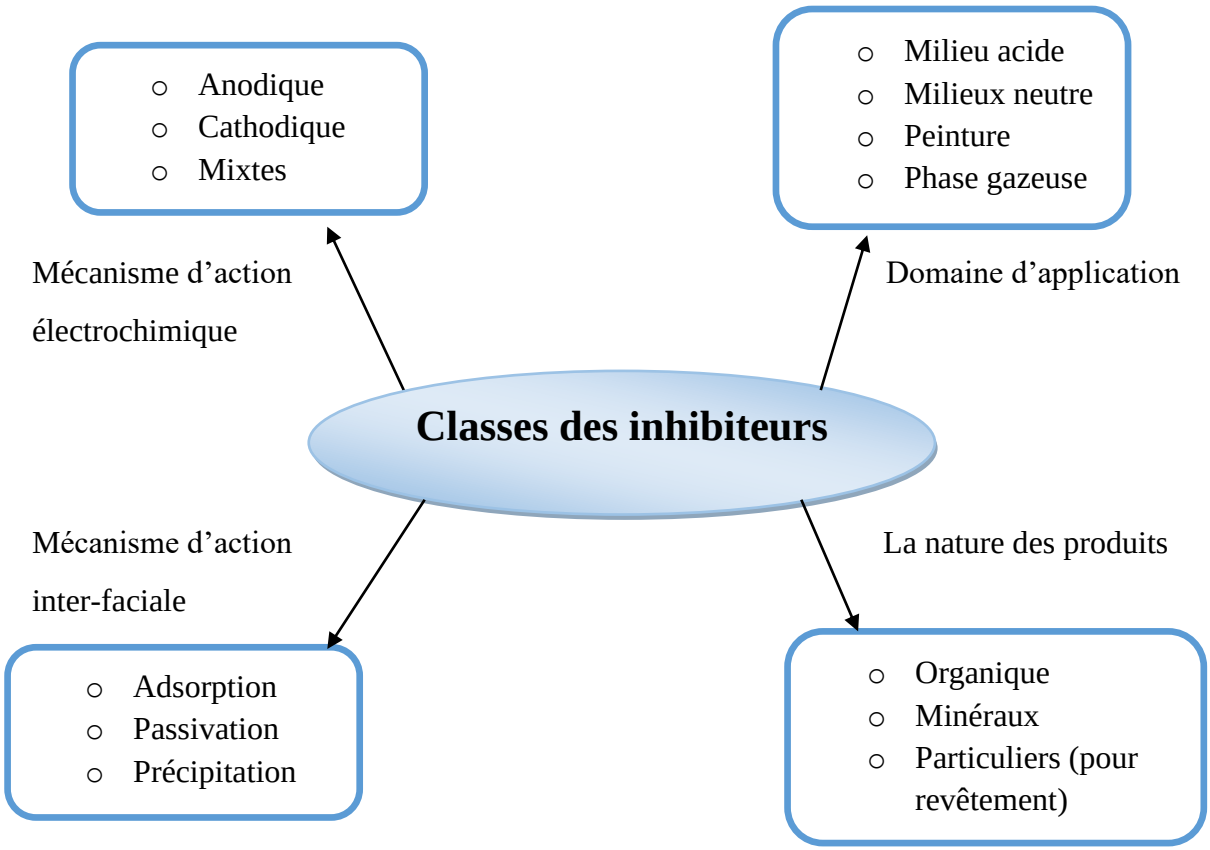


Schéma II.2. Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont des produits couramment utilisés dans l'industrie pétrolière et sont largement employés en milieu acide. Ils se composent généralement d'une

partie non polaire [22], hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que d'une partie polaire, hydrophile, comprenant un ou plusieurs groupes fonctionnels tels que -NH_2 (amine), -OH (hydroxyde), etc.

Ces inhibiteurs organiques jouent un rôle essentiel en formant des couches protectrices dont l'efficacité dépend de leur structure, de leur concentration et de la chimie des couches formées dans des conditions spécifiques. Leur efficacité est basée sur leur adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption, ils agissent simultanément en ralentissant les processus anodiques et cathodiques. La plupart de ces inhibiteurs organiques contiennent des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure. Les inhibiteurs contenant du soufre sont généralement plus efficaces que ceux contenant de l'azote, car le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. Une caractéristique notable de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. En outre, leur effet inhibiteur a tendance à augmenter avec le poids moléculaire de l'inhibiteur [23]. Les inhibiteurs organiques sont largement utilisés pour protéger les métaux de la corrosion dans de nombreux milieux acides agressifs.

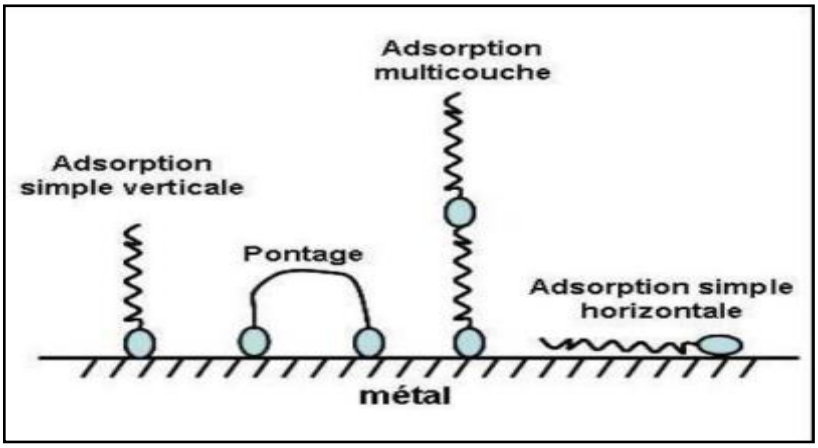


Figure II.1. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [24].

II.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)

Ces inhibiteurs sont fréquemment utilisés dans des milieux proches de la neutralité, voire en milieu alcalins, et moins couramment en milieu acide. Leurs produits de dissociation (anions ou cations) sont généralement efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs couramment utilisés, on retrouve le chromate, le phosphate, le molybdate, le nitrate, le nitrite, le silicate, etc. Quant aux cations inhibiteurs, les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} sont principalement employés.

Il convient de souligner que les molécules minérales sont de moins en moins utilisées comme inhibiteurs de corrosion en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement. Cependant, des progrès ont été réalisés dans le développement de nouveaux complexes organométalliques qui se sont avérés efficaces contre la corrosion tout en étant non toxiques [25].

II.5.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique

Lors de la classification des mécanismes d'action électrochimiques, on distingue les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche protectrice sur la surface métallique, ce qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (lieu d'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (lieu de réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou lieu de réduction du proton H^+ en milieu acide) [26], voire les photos au-dessous (Figure II.3).

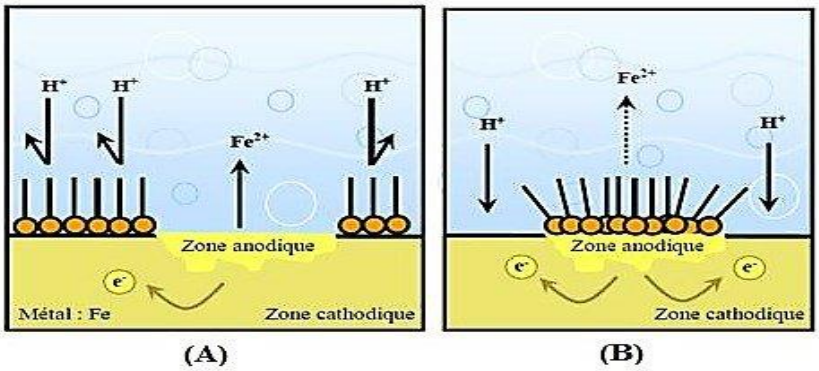


Figure II.2. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [27].

II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs agissent spécifiquement au niveau des sites anodiques, réduisant ainsi la densité du courant partiel anodique. Ils déplacent également le potentiel de corrosion dans le sens positif, contribuant ainsi à la protection contre la corrosion [28].

II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques agissent principalement au niveau des sites cathodiques, réduisant la densité du courant partiel cathodique. Leur action permet de déplacer le potentiel de corrosion dans le sens négatif, ce qui contribue à la prévention de la corrosion [28].

II.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent simultanément au niveau des sites anodiques et cathodiques. Leur mécanisme d'action vise à réduire la densité des deux courants, à la fois anodique et cathodique, sans modifier significativement le potentiel de corrosion. Cette approche permet une protection globale en agissant sur les deux processus de corrosion simultanément [28].

II.5.3. Classement selon le mécanisme d'action inter-faciale

D'après le mécanisme d'action inter-faciale, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

II.5.3.1. Inhibition de corrosion par adsorption

En général, l'inhibition de corrosion par adsorption est un mécanisme couramment utilisé, notamment par les inhibiteurs organiques. Ces inhibiteurs se fixent à la surface métallique, empêchant ainsi l'action du milieu corrosif. Bien que d'autres parties polaires puissent également être adsorbées, c'est la fonction active de l'inhibiteur qui est principalement responsable de cette fixation. Dans le cas de la chimisorption, le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'espèce inhibitrice, ce qui rend les inhibiteurs basés sur la chimisorption souvent plus efficaces que ceux agissant par physisorption. En présence de chimisorption, la molécule inhibitrice agit en tant que donneur d'électrons tandis que le métal agit en tant qu'accepteur d'électrons [15].

II.5.3.2. Les inhibiteurs agissant par passivation

En effet, certains inhibiteurs oxydants peuvent provoquer une passivation spontanée du métal, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion. La passivation peut également être favorisée par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique.

Les inhibiteurs minéraux agissent généralement par passivation. Ils favorisent la formation spontanée et renforcent la couche d'oxyde protectrice qui se forme naturellement à la surface du métal. Ces inhibiteurs sont réduits à l'intérieur des pores d'une couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs de passivation les plus efficaces, mais son utilisation est limitée en raison de sa cancérogénicité et de sa forte toxicité [15].

II.5.3.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation

Les inhibiteurs agissant par précipitation conduisent à la formation de films superficiels constitués de sels inorganiques ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodiques, tout en empêchant la dissolution anodique. Ce sont généralement des sels d'acides faibles et de bases fortes tels que les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [15].

II.5.4. Classement selon le domaine d'application

Dans la classification liée au domaine d'application, une distinction peut être faite entre inhibiteurs de corrosion pour milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés pour choisir un milieu aqueux en fonction du pH du milieu. Inhibiteurs d'environnement acide utilisé, entre autres, pour prévenir l'attaque chimique des métaux lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, ils sont ajoutés aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres sont principalement utilisés pour protéger le circuit d'eau de refroidissement.

Dans les milieux organiques, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les lubrifiants pour moteur et essence. Ces fluides contiennent généralement des traces d'eau et de substances ions pouvant provoquer de la corrosion. Les inhibiteurs sont également utilisés dans peintures (pigments inorganiques ou tanins).

Enfin, les inhibiteurs en phase gazeuse sont souvent utilisés pour protection temporaire de divers objets métalliques pendant le transport et le stockage. Ce sont généralement des composés organiques à haute pression de vapeur. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [20].

II.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide (HCl)

Les molécules organiques sont les inhibiteurs les plus couramment utilisés dans des environnements acides. Leur action prédominante consiste en une adsorption initiale à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion afin d'en réduire la vitesse.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent naturellement à la surface du métal en raison de leur caractère polaire. Ainsi, les inhibiteurs organiques doivent déplacer ces molécules d'eau adsorbées. Selon Bockris, l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être représentée par la réaction suivante :

$$Org_{(s)} + n\ H_2O_{(ads)} \rightarrow Org_{(ads)} + n\ H_2O_{(s)}$$

Où **n** est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n'est pas indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de la surface géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption d'une molécule organique se produit car l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est supérieure à celle entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion par les composés organiques est généralement due à leur adsorption sur les surfaces métalliques. Ce phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances [29].

II.7. Inhibition de la corrosion par des substances naturelles

De nos jours, de nombreux inhibiteurs de corrosion sont synthétisés à partir de matières premières abordables ou dérivées de composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur structure aromatique ou leur chaîne carbonée. Cependant, la majorité de ces substances anticorrosives présentent des risques pour la santé tels que la toxicité ou le potentiel cancérigène, en plus des impacts environnementaux même lorsqu'elles sont efficaces en termes d'inhibition. Ces inconvénients ont ainsi suscité des recherches axées vers l'utilisation de substances naturelles qui peuvent également exercer des effets inhibiteurs sur les métaux et les alliages.

L'intérêt de ce domaine de recherche réside principalement dans le fait que les produits naturels sont biodégradables, écologiques, peu coûteux et disponibles en abondance. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou d'huiles essentielles solubles dans les milieux corrosifs [20].

Les plantes ont été reconnues comme une source précieuse de composés naturels, parmi lesquels certains présentent des structures moléculaires complexes et une grande diversité de propriétés physiques, biologiques et chimiques. Bien que la plupart de ces composés extraits des plantes soient principalement utilisés dans le domaine pharmaceutique

et la production de biocarburants, l'utilisation de substances naturelles suscite un grand intérêt. En effet, ces substances sont biodégradables, respectueuses de l'environnement, économiquement avantageuses et disponibles en quantité abondante. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche se sont penchés sur l'étude de l'utilisation de produits végétaux en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les métaux et autres alliages dans différents environnements corrosifs [20].

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930, lorsque des extraits botaniques tels que ceux de la chélidoine et d'autres plantes ont été utilisés dans des bains d'acide H_2SO_4. En 1964, les tanins et leurs dérivés ont été utilisés pour protéger l'acier, le fer et d'autres outils métalliques. En 1972, Marangoni et Stephanelli ont fait état de l'utilisation d'extraits de colle, de gélatine et de son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans des bains acides. De plus, des extraits de lawsonia, de miel, de cactus, de banian et de jojoba ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium, le zinc et l'acier dans des milieux acides et alcalins [30].

Dans une étude menée par Saleh et all., les extraits d'écorces de grenade et de racines de betterave ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu acide. Cabrera et ses collègues ont constaté que la mélasse traitée dans une solution alcaline inhibe la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) utilisé dans les nettoyants acides. Srivastava et Sanyal ont étudié l'efficacité de la caféine et de la nicotine dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre.

Dans une autre étude, Khamis et all., ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique en utilisant six herbes différentes, notamment la coriandre, le thym, l'hibiscus, l'anis, le cumin noir et le cresson de fontaine, en utilisant des techniques électrochimiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée avec succès pour évaluer les performances de ces composés. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixte. En particulier, le thym, qui contient du thymol antiseptique, offre une excellente protection à la surface de l'acier [31].

Une étude menée par El-Etre et all., a examiné l'effet du miel naturel sur la corrosion du cuivre en milieu aqueux, en utilisant des mesures de perte de poids et la polarisation cathodique. Les résultats ont révélé que le miel naturel présente une excellente capacité d'inhibition de la corrosion du cuivre. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de miel. Les valeurs d'énergie libre d'adsorption obtenues indiquent que

l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Des études similaires ont également été menées sur l'acier au carbone.

Dans une autre étude, Sathiyanathan et all., ont testé les extraits éthanoliques des feuilles de ricin en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu neutre. Ils ont utilisé différentes techniques telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques. Les résultats de la perte de poids ont montré que l'efficacité inhibitrice était d'environ 84% à une concentration de 300ppm. Les courbes de polarisation ont indiqué qu'il agissait comme un inhibiteur de type anodique [31].

Kliskic et all., ont mené une étude sur l'inhibition de la corrosion d'un alliage aluminium-magnésium en milieu NaCl 3% à 25°C en utilisant des extraits aqueux de feuilles de romarin. Des expériences ont été réalisées avec différentes concentrations. Les résultats obtenus montrent une adsorption conforme à l'isotherme de Freundlich. Les courbes de Tafel indiquent qu'il agit comme un inhibiteur de type cathodique.

Dans une autre étude, OlusegunK et all., ont examiné l'effet de l'extrait de feuilles d'Aloevera sur la corrosion du zinc dans une solution de HCl 2M. Ils ont utilisé la perte de poids comme méthode de mesure. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, mais diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du zinc est conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Enfin, Odiongenyi et all., ont étudié l'effet de l'extrait d'éthanol au miel sur l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu HCl en utilisant la méthode de gravimétrie. Les résultats obtenus indiquent que l'extrait de miel présente une efficacité d'inhibition minimale et maximale de 30,57% et 72,01% à 333K et 303K, respectivement. En général, l'efficacité d'inhibition de l'extrait augmente avec l'augmentation de la concentration, mais diminue avec l'augmentation de la température [31].

Les recherches sur les effets inhibiteurs de ces extraits de plantes ont connu de nombreux progrès significatifs. L'un des avantages majeurs de ces composés est leur facilité d'utilisation, leur faible coût et leur caractère non toxique tant pour les manipulateurs que pour l'environnement.

De nombreux travaux de recherche se sont concentrés sur l'extraction d'huiles essentielles à partir de matières premières végétales. Ces huiles sont composées exclusivement de molécules terpéniques odorantes volatiles présentes dans les organes producteurs des plantes et des arbres aromatiques.

II.8. Protection contre la corrosion

La corrosion est le résultat de l'interaction entre deux éléments : le métal ou l'alliage d'une part, et la solution réactive d'autre part. Il est donc nécessaire d'intervenir sur l'un de ces éléments pour contrer ce phénomène. Dans la plupart des cas, il est difficile de modifier la nature de la solution, mais il est possible d'ajouter de faibles quantités d'un composé appelé inhibiteur de corrosion. Cependant, il est souvent plus pratique d'agir sur la composition du métal en utilisant, par exemple, un métal noble ou un alliage chimiquement inerte ou passif dans l'environnement concerné.

Cependant, dans le domaine de la protection contre la corrosion, il est important de prendre en compte les aspects économiques. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages peut s'avérer coûteuse. Dans le souci de concilier sécurité et rentabilité, la résolution des problèmes liés à la corrosion est souvent complexe. Le choix des méthodes de protection doit donc être soigneusement étudié. Voici une liste des principaux procédés utilisés dans la lutte contre la corrosion [32].

II.8.1. Protection par revêtements

II.8.1.1. Revêtements non métalliques

- Peintures ;
- Matières plastiques.

II.8.1.2. Revêtements métalliques

- Immersion dans un bain fondu ;
- Electrolyse ;
- Métallisation au pistolet ;
- Métallisation sous vide ;
- PVD (dépôt en phase vapeur) ;
- CVD (dépôt en phase chimique).

II.8.2. Protection électrochimique

- Protection anodique ;
- Protection cathodique.

II.8.3. Protection par inhibition

- Les inhibiteurs organiques ;

- Les inhibiteurs minéraux.

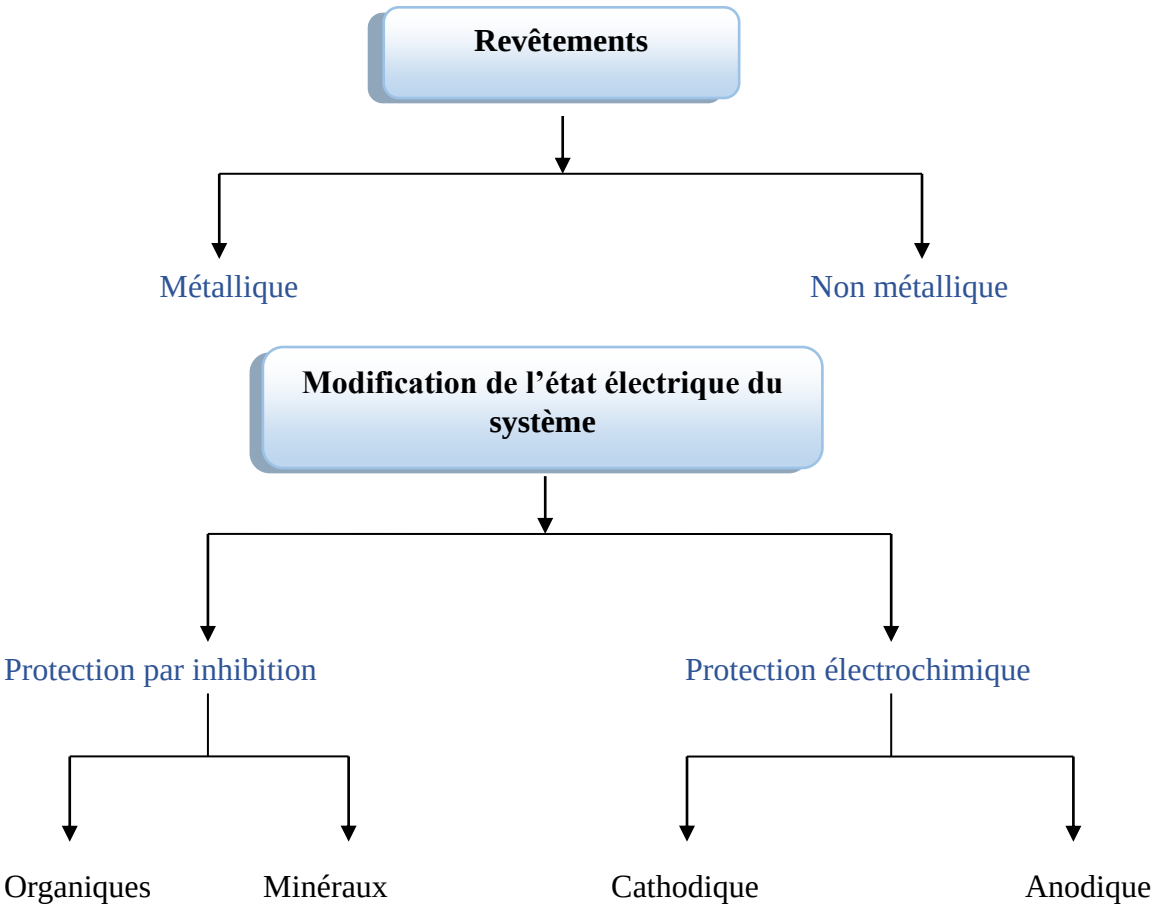


Schéma II.3. Les moyens de protection contre la corrosion.

II.9. Isothermes d'adsorption

La corrélation entre la quantité d'espèces adsorbées par unité de surface sur l'électrode et son activité dans la solution à une température spécifique est exprimée par une isotherme d'adsorption. Les isothermes les plus fréquemment observées dans le contexte de l'inhibition acide des composés organiques sont les isothermes de Langmuir, de Temkin et de Frumkin.

II.9.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose l'existence d'un nombre fixe de sites de surface, où chaque site peut adsorber une seule particule. De plus, il néglige l'interaction entre les particules adsorbées et considère une énergie d'adsorption constante. La vitesse d'adsorption, notée $\mathbf{V_{ads}}$ est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur $\mathbf{C_{inh}}$ et à la fraction de sites d'adsorption non occupés **(1-θ)**, où **θ** représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur **(0 < θ < 1)** [20].

$$\boldsymbol{V_{ads} = k_{ads}(1-\theta)C_{inh}} \qquad \text{(II.1)}$$

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

$$V_{des} = K_{des}\theta \qquad \textbf{(II.2)}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1-\theta)C_{inh} = K_{des}\theta \qquad \textbf{(II.3)}$$

Cela nous conduit à l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = bC_{inh} \qquad \textbf{(II.4)}$$

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \qquad \textbf{(II.5)}$$

Où, b représente le coefficient d'adsorption.

II.9.2. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement **θ**, et les constantes de vitesse chimiques dépendent de **θ**. La valeur de (a)caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées [20].

L'équation de l'isotherme de Temkin estreprésentée par l'expression suivante :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \qquad \textbf{(II.6)}$$

Sachant que :

- a : est une constante d'interaction entre particules adsorbées ;
- b : désigne le coefficient d'adsorption ;
- C_{inh}: La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.9.3. Isotherme de Frumkin

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

L'isotherme de Frumkin est représentée par l'expression suivante [25] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = KC_{inh} \qquad \textbf{(II.7)}$$

Où, $\boldsymbol{a}$ exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

Remarque :

- Si $\boldsymbol{a}$est **supérieure** à 0, les interactions entre deux espèces à la surface sont **attractives** ;
- Si $\boldsymbol{a}$ est **inférieure** à 0, les interactions sont **répulsives** ;
- Si $\boldsymbol{a}$ tend vers 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

II.10. Type d'adsorption

Pour mieux comprendre l'adsorption, il est essentiel de comprendre les facteurs qui y influent. Parmi ces facteurs, on retrouve la structure électronique de l'adsorbant, la composition chimique de la solution, le potentiel électrochimique à l'interface entre l'adsorbant et la solution, la nature de la surface de l'adsorbant ainsi que la température de la réaction. L'inhibition de la corrosion par des composés organiques dépend généralement de leur capacité à s'adsorber à la surface du métal.

Ce phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface par des techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

L'adsorption peut être caractérisée par diverses modalités d'interactions : la physisorption, la chimisorption et l'adsorption mixte [33].

II.10.1. Adsorption physique

La physisorption, également connue sous le nom d'adsorption physique, se produit à des températures basses. Elle est caractérisée par des liaisons de type Van der Waals, qui se distinguent par des énergies de liaison faibles, inférieures à -20 kJ/mol, ou par des interactions électrostatiques entre les ions de l'inhibiteur et du substrat. L'adsorption peut se produire sous forme de mono ou multicouches [33].

II.10.2. Adsorption Chimique

La chimisorption, ou adsorption chimique, entre l'inhibiteur et l'adsorbant implique le partage de paires d'électrons pour former des liaisons covalentes, et/ou des interactions électrostatiques dans les liaisons ioniques. Dans le cas du cuivre, un métal de transition, il y a

un transfert d'électrons des orbitales de haute énergie de l'inhibiteur vers les orbitales "d" vides de faible énergie du cuivre. Le cuivre est considéré comme un accepteur d'électrons. Cette situation peut se produire avec des molécules inhibitrices comportant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques contenant des électrons π. De plus, ce transfert est favorisé par la présence de doublets libres d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, etc.

La chimisorption est généralement irréversible, et les molécules adsorbées peuvent s'accumuler en formant deux couches ou plus. L'énergie d'adsorption associée à ce phénomène est supérieure a -40 kJ/mol.

Cependant, lorsque l'enthalpie libre est comprise entre -20 et -40kJ/mol, les molécules adsorbées peuvent subir une forme d'adsorption mixte qui combine des caractéristiques à la fois physiques et chimiques [33].

II.11. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion sont des agents de protection essentiels contre la corrosion des métaux. Leur particularité réside dans le fait qu'ils sont le seul moyen d'intervention directement à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et économiquement avantageuse, à condition que les produits utilisés soient abordables. Les nombreuses études menées au cours des dernières décennies sur ces composés ont permis de proposer des produits spécifiques ou des combinaisons de produits adaptés à des systèmes de corrosion métal/solution spécifiques. Cependant, chaque cas de corrosion demeure unique et il est essentiel de comprendre les principes fondamentaux de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation et leur toxicité spécifique afin de les utiliser en toute sécurité, avec une marge de sécurité adéquate.

Chapitre III

Méthodes et materiels

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter la partie expérimentale de cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques gravimétrique et électrochimique, sont à leur tour présentées de manière à souligner leurs intérêts dans l'étude d'inhibiteur naturel.

III.2. Objectif d'étude

- ❖ L'étude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion : le romarin et les graines de lin ;
- ❖ L'étude du comportement électrochimique de l'acier X70 dans un milieu corrosif HCl a une concentration de (0,5M).

III.3. Description des matériels

III.3.1. Acier hydrocarbure X70

A. Composition chimique de l'acier X70

Tableau III.1. Composition chimique d'acier X70 [34].

Eléments (AFNOR)	C	Nb	Si	Cu	Mn	Cr	Mo	Ni	S	P
Teneur (%)	0,12	0,035	0,274	0,055	1,26	0,042	0,01	0,044	0,003	0,001

B. Composition mécanique d'acier X70

Tableau III.2. Propriétés mécaniques d'acier X70 [34] [35].

	Résistance à la traction $\boldsymbol{Rm}$ (N/mm^2)	Limite d'élasticité $\boldsymbol{Re}$ (N/mm^2)	Allongement **A** (%)
Etat normalisé	615	548	28

- **Domaine d'application**

L'acier X70 utilisé pour la construction de pipelines (canalisation) ; il est réceptionné sous la forme d'un tronçon de pipeline de diamètre 710mm, d'épaisseur 12,7mm.

III. 3.2. Préparation des échantillons

Le matériau en étude est l'acier X70 ; l'obtention de la surface d'observation commence par le prélèvement de l'échantillon jusqu'à l'attaque chimique.

III.3.2.1. Opération de découpage

Les échantillons sont coupés à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme rectangulaire de dimensions 1cm de langueur 1cm de largeur et 0,9cm de hauteur.

Figure III.1. Appareil de découpage : tronçonneuse.

III.3.2.2. Préparation des surfaces

Ses surfaces doivent être nettoyées selon des étapes de traitements :

III.3.2.2.1. Décapage chimique

Les échantillons sont trompés dans une solution d'acide chlorhydrique pour enlever les premières couches de crasse.

III.3.2.2.2. Opération de polissage

Les faces de l'échantillons ont été polies aux disques abrasifs de granulométries (grades 60, 120, 200, 300, 400, 600, 800, 1200 puis 2000) avec lubrification à l'eau et une vitesse de 100-500 tours/min, comme le montre la (figure III.2) jusqu'à obtention de surfaces lisses et brillantes. Enfin, l'échantillon est nettoyé et stocké à l'abri de l'humidité.

Figure III.2. Papiers abrasifs.

Figure III.3. La polisseuse utilisée.

III.4. Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail nous avons utilisé l'acide chlorhydrique 0,5M comme solutions corrosive. Elle est préparée à partir de la solution commerciale l'acide chlorhydrique (36.5 %-38 %) en utilisant de l'eau distillée.

$$HCl \longleftrightarrow H^+ + Cl^-$$

Tableau III.3. Les propriétés de l'acide chlorhydrique.

La masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Densité	Volume prélevé (ml)
36,46	37	1,18	83,54

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,5M, obtenue par la dilution avec l'eau distillée de l'acide commercial concentré à 37% à partir de la normalité (0,5M) on mélange 83,54ml de HCl avec 1000ml de l'eau distillée.

- **Calcul du volume prélevé**

La solution d'0,5M est préparée comme suit : $\boldsymbol{m = \frac{M}{eq} \times V \times N}$ ..... **(III.1)**

Soit :

m : la masse de la solution en g ;

M : la masse molaire de la solution en g/mol ;

V : volume de la fiole en l ;

eq : l'équivalent gramme de la solution (ici c'est l'acide HCl donc eq est le nombre d'ion H^+ dans la solution)

Après le calcul de la masse de pureté 37% on calcul la masse de la solution de pureté 100%

Comme suit :

$$\boldsymbol{M(100\%) = \frac{M(37\%)}{37} \times 100} \quad \text{.....(III.2)}$$

Donc il ne reste que calculer le volume prélevé à partir de la solution mère de pureté 37% pour prépare la solution d'0,5M :

$$\boldsymbol{V = \frac{M\ (100\%)}{d}} \quad \text{.....(III.3)}$$

Où :

V : Le volume prélevé de la solution mère 37% ;

d : La densité de la solution mère 37%.

Quand on aura le volume a prélevé on prépare la solution fille (0,5M) par dilution de la solution mère concentrée.

III.5. Généralités des inhibiteurs à tester

Au cours de notre étude, nous avons utilisé deux inhibiteurs verts à savoir les graines de lin et le romarin.

III.5.1. Romarin

Le romarin (*Rosmarinus officinalis*) est l'une des plantes aromatiques, médicinales et ornementales, incontournable. Le romarin fait partie de la famille botanique des lamiacées.

Il se présente sous la forme d'un petit arbuste aromatique qui délivre une odeur fraîche et typique, qualifiée de « camphrée ». Il peut atteindre jusqu'à 1,50m de hauteur et de largeur.

Rosmarinus officinalis est originaire du bassin méditerranéen. C'est une plante indigène poussant spontanément dans toute l'Algérie. Le commun dans les maquis, les garrigues et les forêts claires, il est subspontané en plusieurs endroits privilégiant un sol calcaire, de faible altitude, ensoleillé et modérément sec. Le romarin se trouve dans toutes les contrées mondiales de l'Europe, plus particulièrement sur le pourtour méditerranéen, de préférence dans les lieux secs et arides, exposés au soleil, à l'état sauvage il se trouve sur des sols calcaires [36].

Figure III.4. Romarin.

III.5.1.1. Préparation inhibitrice

III.5.1.1.1. Matériels utilisés

- Une balance de précision ;
- Broyeur électrique ;
- Romarin ;
- Centrifugeuse ;
- Rotavap ;
- Pompe à vide.

III.5.1.1.2. Processus de récupération

- Les feuilles du romarin, ont été récoltées et arrivées au laboratoire les échantillons de feuilles subissent un tri et un nettoyage à l'‘eau distillé (une fois) ;
- Une fois égouttées, laisser les séchées à l'ombre, étalées sur des étagères à température ambiante (25°C) et retournés afin d'éviter la formation éventuelle de moisissures induites par l'humidité ;

- En fin de séchage, les feuilles sont broyées à l'aide d'un broyeur électrique jusqu'au l'obtention d'une poudre ;
- La poudre obtenue est stockée dans de petits bocaux en verre.

Figure III.5. Les feuilles du romarin. **Figure III.6**. Broyeur électrique. **Figure III.7.** Romarin poudre.

.

III.5.1.1.3. La macération et extraction sous vide

271g de poudre du romarin ont été macérés dans un bécher avec 750ml d'eau et 750ml d'éthanol soumis à une agitation. Laisser poser durant 48h à une température ambiante à l'abri de la lumière.

Apres ce temps-là et à l'aide d'un papier filtre, on filtre le mélange dans une fiole à vide reliée à une pompe et récupérer l'extrait.

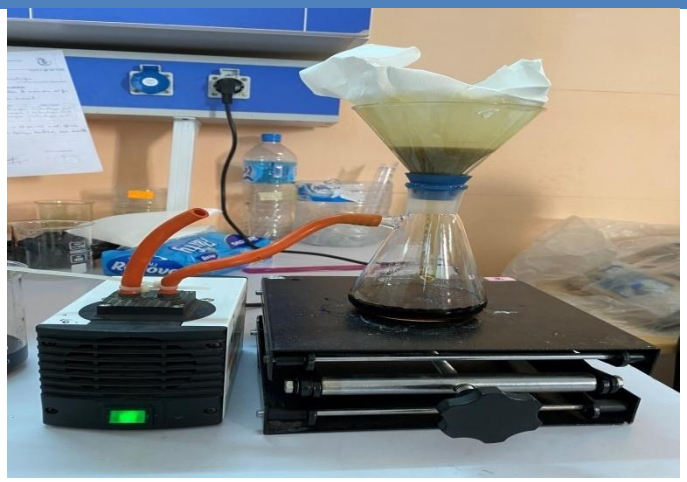


Figure III.8. La pompe à vide.

III.5.1.1.4. La Séparation

La centrifugeuse est un dispositif permettant de séparer les particules d'une solution homogène par un mouvement de rotation et une accélération centrifuge, provoquant la sédimentation de ses composants et grâce à leur différence de densité.

Figure III.9. Centrifugeuse.

Figure III.10. la séparation de l'extrait en deux phases après utilisation de la centrifugeuse.

.

III.5.1.1.5. Le reflux

Cette étape est pour but de se débarrasser du solvant.

Dans une bassine chauffante remplie d'eau on plonge le ballon dans le quel on a mis notre solution après chauffage, les vapeurs dégagées par le mélange à ébullition se condensent sur les parois froides du réfrigérant et le liquide retombe dans le ballon par gravité. Le corps qui distille est le plus volatil (température d'ébullition la plus basse) du mélange. Il est ainsi constamment recyclé et enfin pouvoir récupérer l'extrait.

Figure III.11. Montage à reflux (Rotavap).

Le ballon est alors gratté et relavé à l'éthanol à 70% pour transférer l'extrait dans un pilulier. Le pilulier est à nouveau séché à l'évaporateur rotatif.

Figure III.12. Image de l'extrait par reflux.

Pour cette quantité utilisée on a obtenu 126,46g/l d'extrait de romarin.

III.5.2. Graines de lin

La graine de lin, aussi appelée lin, c'est une plante dicotylédone autogame [37] annuelle, bisannuelle ou vivace, d'une extrême finesse, assez peu profondément enracinée (racine pivotante) car le lin est arraché, il n'est pas fauché [38].

La récolte de la graine de lin s'effectue à sa parfaite maturité, on l'arrache, on le fait sécher en plein air ou à l'abri, on bat les tiges pour en détache les graines. Une soufflée d'air chaud termine le séchage et élimine les fibres ou la feuille restantes [39].

Tableau III.4. Composition chimique (%) des graines de lin [40].

Humidité	Protéine	Lipide	Fibre	Cendre
4-8	20-25	30-40	20-25	3-4

Figure III.13. Graines de lin.

III.5.2.1. Préparation inhibitrice

III.5.2.1.1. Matériels utilisés

- Une balance de précision ;
- Agitateur magnétique avec chauffage ;
- Eau distillée ;
- Graines de lin.

III.5.2.1.2. Processus de récupération

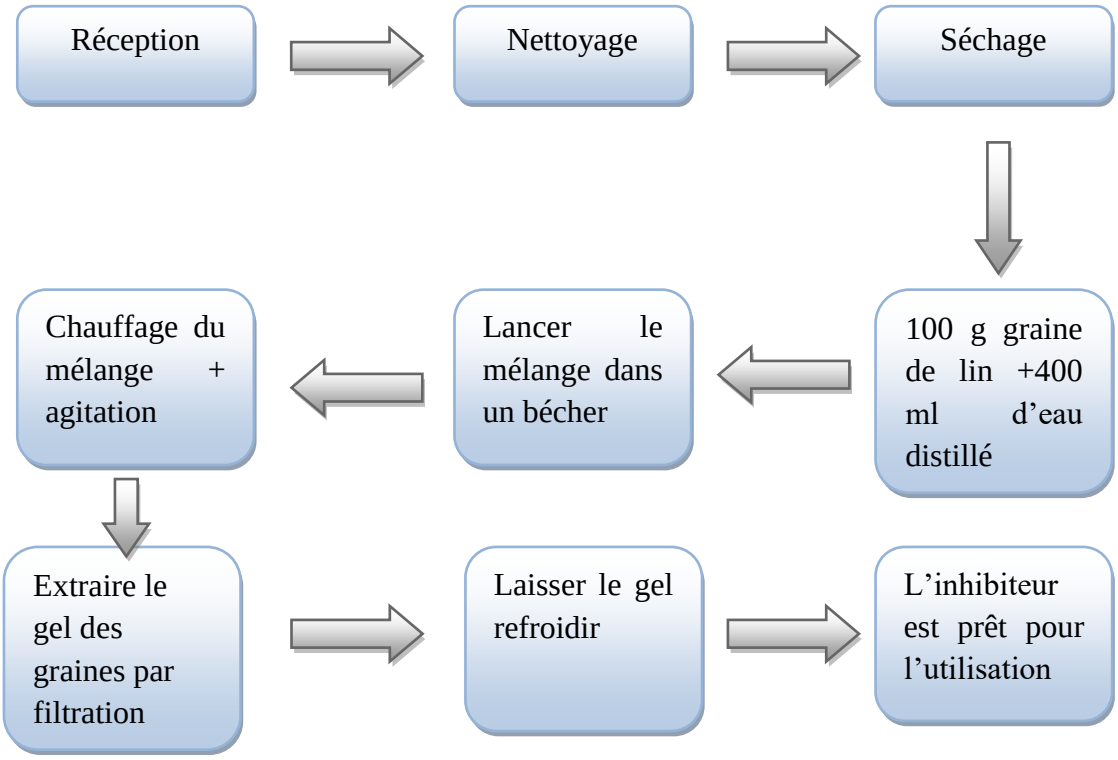


Schéma III.1. Représente les étapes de la préparation d'inhibiteur graines de lin.

Pour cette quantité utilisée on a obtenu 230,85g d'extrait de gel de graines de lin.

III.6. Préparation d'électrode de travail

- **Echantillons destinés aux tests électrochimiques**

L'échantillon d'acier X70, a été soudé à un fil conducteur en utilisant l'étain puis les enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur et de la résine).

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'aire ambiante pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Le polissage a été ensuite effectué de la même manière que précédemment.

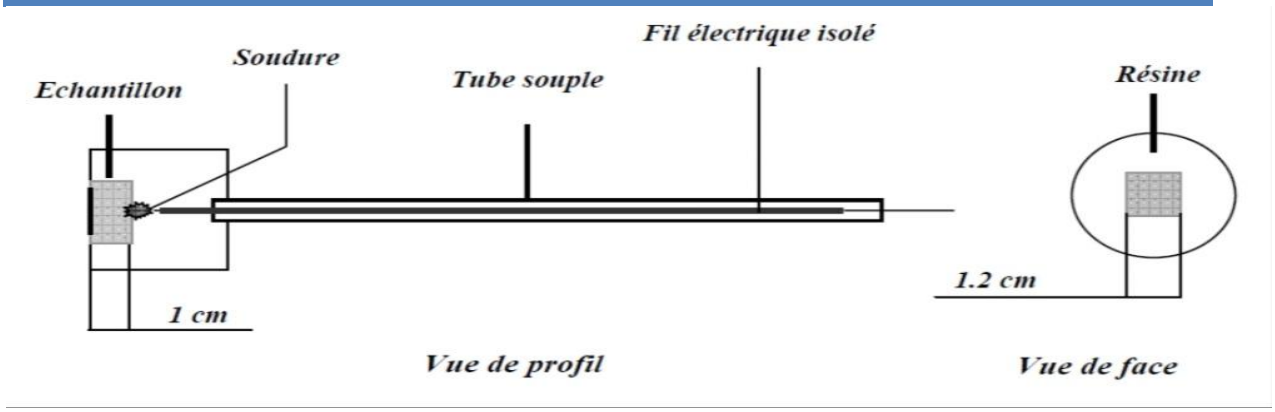


Schéma III.2. Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimique.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste un polissage de la surface de l'électrode aux papiers abrasifs en de finesse en grains décroissante (1200, 1800, 2000) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'eau distillée puis d'un séchage.

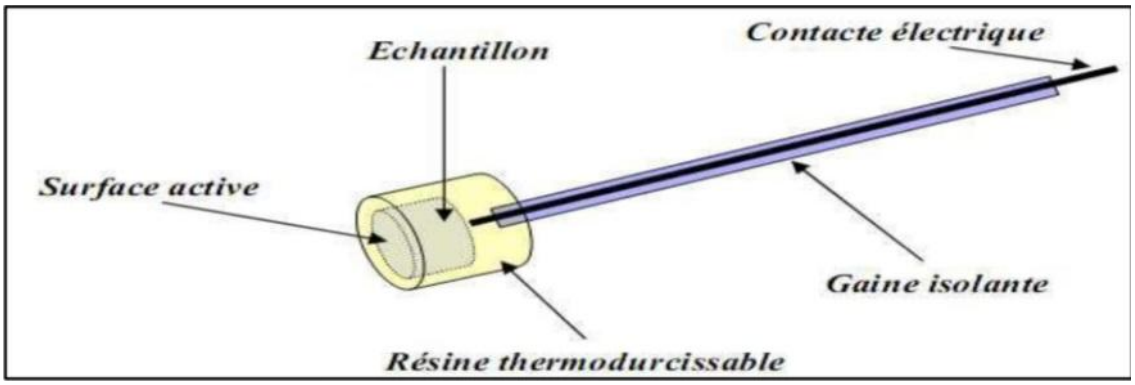


Schéma III.3. Schémas d'échantillon enrobé représentant l'électrode de travail.

III.7. La méthode gravimétrique

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués.

La méthode de perte de masse présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S, pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Elle consiste à exposer des échantillons de surface (S) à un milieu corrosif maintenue pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse (m_1- m_2) des échantillons avant et après chaque essai.

Alors on obtient :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \text{..... (III.4)}$$

On peut aussi calculer la vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$W_{Corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \text{.....(III.5)}$$

Avec **Δm :** la perte de masse en **(**g) ;

S : la surface en **(**mm^2**)** ;

t : le temps d'immersion en (h) ;

L'unité de $\mathbf{W_{corr}}$ est : ($g/h.mm^2$).

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E\,(\%) = \frac{W_{Corr} - W_{inh}}{W_{Corr}} \times 100 \text{ ..... (III.6)}$$

Où W_{corr} et W_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sas et avec inhibiteur [41].

III.8. Protocole de la perte de masse

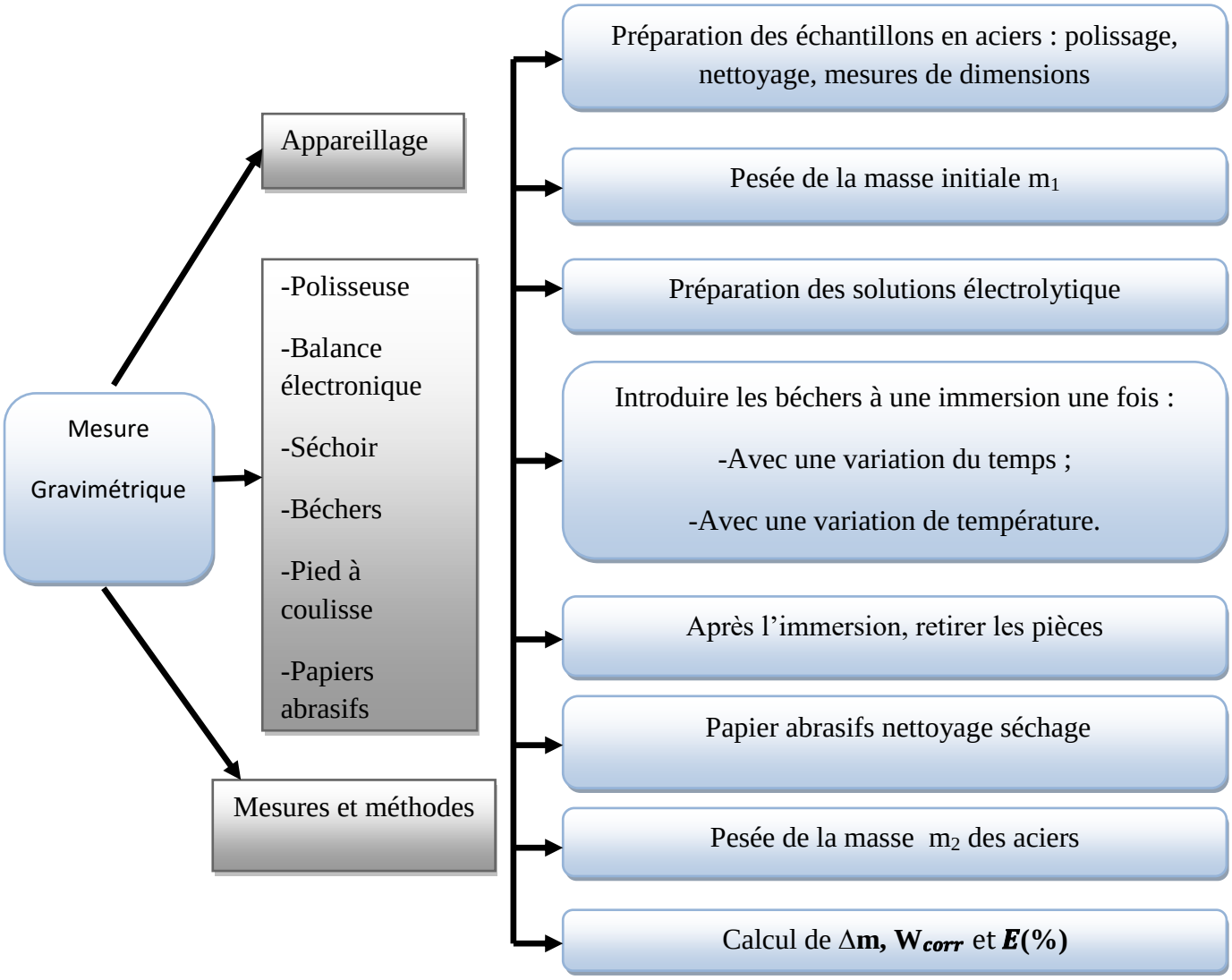


Schéma III.4. Représente le protocole de la perte de masse.

III.9. Tests électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été effectués au laboratoire de la recherche scientifique en électrochimie de l'université de 20 Août 1955 Skikda ; en utilisant un Potentiostat/Galvanostat de type PGZ301 à trois entrées permettant le contrôle de la polarisation et le balayage automatiques du potentiel, relié à un micro-ordinateur qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées et enregistrées à l'aide d'un logiciel d'analyse « Voltamaster4 ».

Cette technique nécessite le matériel de laboratoire suivant :

− Echantillons (avec connexion électrique) ;

− Potentiostat, micro-ordinateur ;

− Electrode de référence (KCl) ;

− Electrode auxiliaire (Platine).

La chaîne de mesure utilisée lors des essais électrochimiques est représentée sur la figure III.14 :

Figure III.14. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

III.9.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique décrite repose sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Elle est constituée d'une électrode de référence contenant du calomel saturé en Chlorure de Potassium (KCl) à température ambiante. Cette électrode de référence est positionnée à proximité de l'électrode de travail, dans le but de réduire au minimum la résistance de la solution. Une électrode auxiliaire en platine est également présente en face de l'électrode de travail, permettant ainsi une distribution aussi uniforme que possible des lignes de courant. Enfin, l'électrode de travail contient le composé à caractériser.

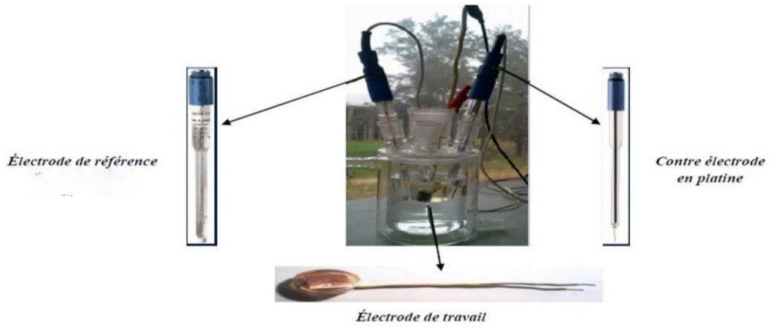


Figure III.15. Cellule électrochimique à trois électrodes.

III.9.2. Description et principe de fonctionnement de l'appareillage

L'électrode de travail (X70), l'électrode de référence (calomel) et l'électrode auxiliaire (platine) ont été immergées dans 200ml de solution électrolytique HCl 0,5M et connectées à un Potentiostat/Galvanostat, qui est une source de courant dont le rôle principal est de maintenir le potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence au moyen d'un amplificateur. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni de logiciel Voltamaster4, permettant le tracé des courbes de polarisation et détermine ainsi plusieurs paramètres de corrosion (vitesse, résistance, etc.). Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans le domaine complet de potentiel correspond à (-1200mV jusqu'à +1200mV), enregistrées à une vitesse de balayage de 10mV/s. Cette vitesse permet de s'approcher, le plus possible, des conditions de l'état stationnaire du système étudié.

III.9.3. Technique électrochimique

Les techniques électrochimiques constituent une méthode d'étude du phénomène de corrosion et son processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée : dans notre étude) permet d'accéder à des vitesses de réaction de corrosion et à certaines valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, etc.) [42].

III.9.3.1. Extrapolation des droits de Tafel

La méthode potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de prédire et d'évaluer les processus de corrosion. La polarisation anodique dans les tests potentiostatique est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux. Lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodique et cathodique change de manière à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué. Cette différence de potentiel

favorise les réactions d'oxydo-réduction. La méthode potentiostatique utilisée pour étudier le phénomène de corrosion, d'une part et d'autre part pour étudier l'efficacité inhibitrice d'un l'inhibiteur [43].

Elle consiste à utiliser ces parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur de potentiel de corrosion (E_{corr}) et la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}) [44].

III.9.3.2. Trace des courbes stationnaires intensités-potentiel

Il permet de corroborer les indications fournies par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur les réactions anodique et cathodique élémentaires à l'électrode. En utilisant la partie linéaire des transformations semi-logarithmiques E = f (1og i), il est également possible d'estimer la valeur de la densité de courant de corrosion selon la loi de Tafel [45].

Cependant, il convient de rappeler que les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être altérées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier en fonction du potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se dissiper à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe I = A (E) doit être effectuée en tenant compte de ses limitations ; le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne reflète pas nécessairement la véritable densité de courant de dissolution du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement O) [46].

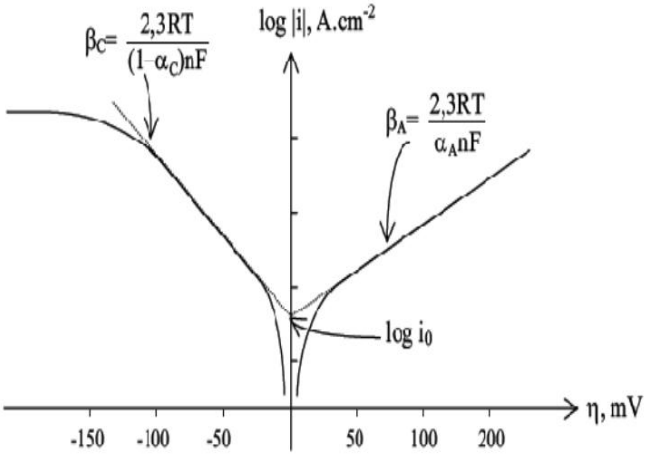


Figure III.16 : Droites de Tafel pour les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation log i – E dans BC et BA sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i_0 est le courant d'échange [44].

- **L'efficacité inhibitrice**

Dans ce travail, nous allons déterminer la meilleure valeur d'inhibition des inhibiteurs pris à différentes concentrations à la température ambiante. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation :

$$E\% = \frac{(I_{Corr} - I_{inh})}{I_{Corr}} \times 100 \quad \text{.....(III.7)}$$

I : densité de courant en (mA/cm²)

III.9.3.3. Résistance électrique de polarisation

Cette technique de résistance électrique de polarisation évite certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel. La méthode de la résistance électrique de polarisation est utilisée dans le cas d'une surtension n relativement faible [47].

III.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs expérimentaux et les conditions utilisées pour chacune des techniques : gravimétrique et électrochimique qui ont été utilisés durant ce travail.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre les méthodes gravimétriques ainsi que l'électrochimiques seront appliquées pour étudier le phénomène de corrosion qui peut affecter l'acier au carbone X70 dans le milieu HCl 0,5M, pour l'optimisation et la validation des différents essais.

IV.2. Principe de travail

L'étude du comportement de norte echantillon X70 au milieu HCl 0,5M en absence et en présence d'inhibiteurs (Romarin ; Graines de lin) est basée sur le calcule de la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité : differentes concentrations d'inhibiteurs, et aussi les traçage des courbes de polarisation et les droites de tafel .

IV.3. L'étude gravimétrique

IV.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

On a utilisé la méthode de la perte de masse dont le matériel et les solutions utilisés sont décrit ci-dessous :

- Echantillons en acier ;
- Agitateur ;
- Béchers de 100ml ;
- Plaque Chauffante ;
- Une balance analytique à précision de quatre chiffres après la virgule.

Chaque échantillon propre a été pesé à l'aide d'une microbalance. L'échantillon a été mis dans un bécher contenant 100 ml de solution inhibitrice.

Les concentrations des inhibiteurs sélectionnés sont : 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 (g/l) pour notre premier inhibiteur (Romarin) et 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 25 (g/l) pour le deuxieme inhibiteur (graines de lin) ; dans un milieu corrosif (83,54ml/l) d'acide chlorhydrique.

Après chaque expérience, l'échantillon est retiré ensuite nettoyer pour éliminer les impuretés organiques après l'avoir rincé avec une solution de lavage (HCl + eau distillée) puis dans de l'acétone et séché avec un séchoir à froid. Les résidus de corrosion sont éliminés avec du papier abrasif (800 ; 1500 ; 2000). Après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon est pesé à nouveau.

- **Vitesse de Corrosion**

La vitesse de corrosion du matériau est calculée par l'expression **(III.5)** :

$$W = \frac{\Delta m}{S.t} \text{.....(III.5)}$$

- **Efficacité de l'inhibiteur**

L'efficacité de l'inhibiteur est donnée par la relation suivante :

$$E\,(\%) = \frac{W_{Corr} - W_{inh}}{W_{Corr}} \times 100 \text{ .....(III.6)}$$

Le calcul de la vitesse de corrosion et de l'efficacité pour les deux inhibiteurs utilisés est représenté dans les tableaux suivants :

IV.3.1.1. Effet de la concentration

- **<u>Romarin</u>**

Tableau IV.1. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'extrait de romain pour la corrosion de l'alliage d'acier X70 dans milieu HCl 0,5M.

	Δm (g)			**W (g/h.mm^2) . (10^{-5})**			**E%**		
t / C_{inh} (g/l)	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min
Blanc	0,021	0,021	0,026	18,42	10,64	9,285	-		
1	0,0018	0,0098	0,0029	2,027	0,523	1,0677	88,99	95,23	88,55
2	0,0007	0,0023	0,0009	7,894	1,3271	0,356	57,14	87,52	96,16
3	0,0034	0,0015	0,0008	3,894	0,8771	0,3045	78,85	91,75	96,72
4	0,0007	0,0045	0,0006	5,8771	2,4385	0,219	68,09	77,08	97,64
5	0,0067	0,0046	0,0015	7,563	2,6302	0,553	58,94	75,28	94,04

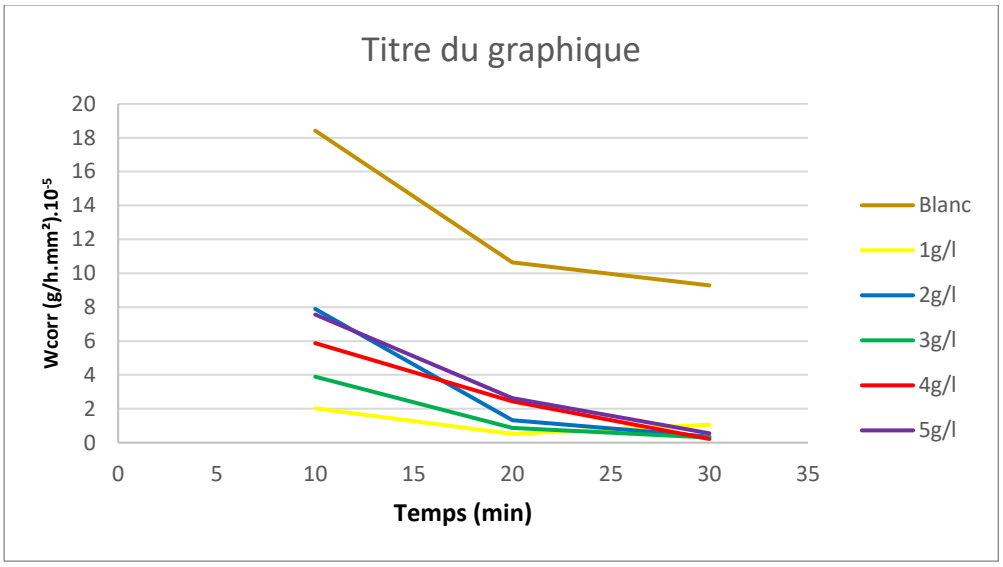


Figure IV.1. La vitesse de corrosion des concentrations en fonction de temps à température ambiante.

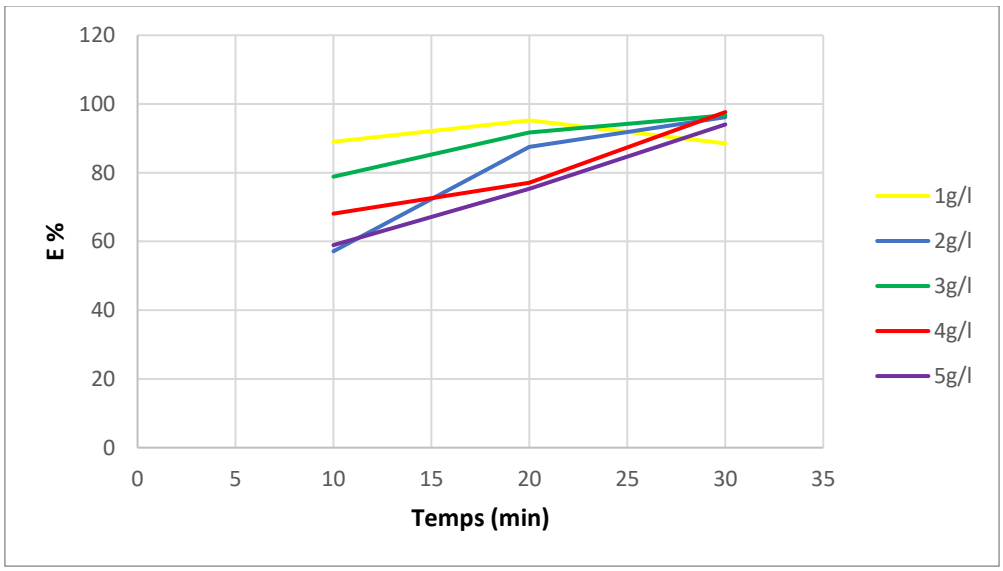


Figure IV.2. L'efficacité des concentrations de corrosion en fonction de temps à température ambiante.

❖ **Interprétation**

D'après le tableau IV.1 et les figures (IV.1 ; IV.2) on remarque que :

- La vitesse de corrosion diminue après l'utilisation de la solution inhibitrice au fur et à mesure qu'on augmente la concentration. Par conséquent l'efficacité augmente et atteinte une valeur maximale en présence de l'extrait de Romarin.
- Les résultats rassemblés dans le tableau permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion jusqu'à une valeur maximale à la concentration de **4g/l** avec **97,64%**.
- L'extrait de romarin donne la meilleure valeur d'efficacité dans la concentration **4g/l**.

Dans notre cas on a choisi t=30min comme temps d'étude optimal car c'est là où l'inhibiteur se comporte le mieux et donne de bons résultats inhibiteurs.

Tableau IV.2. La vitesse de corrosion en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence d'extrait de romarin à t=30min.

Inhibiteur	**Concentration (g/l)**	**Δm (g)**	**W (g/mm^2.h)**
Extrait de romarin	Blanc	0,026	$9{,}285.10^{-5}$
	1	0,0029	$1{,}0677.10^{-5}$
	2	0,0009	$0{,}356.10^{-5}$
	3	0,0008	$0{,}3045.10^{-5}$
	4	0,0006	$0{,}219.10^{-5}$
	5	0,0015	$0{,}553.10^{-5}$

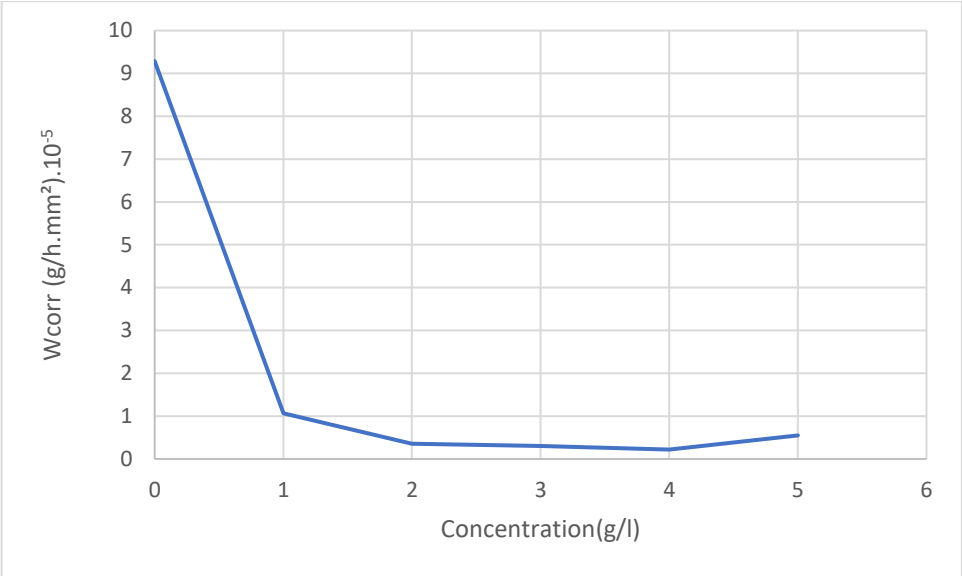


Figure IV.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations à température ambiante à t=30min.

❖ **Interprétation**

D'après la figure IV.3, nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'extrait jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale de **4g/l** et prend une valeur de **0,219.10^{-5} g/h.mm^2** pour un temps d'immersion de 30min. Ce qui indique que le romarin possède d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M.

Tableau IV.3. Taux d'inhibition en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence d'extrait de romarin à t= 30 min.

Inhibiteur	**Concentration (g/l)**	**E (%)**
Extrait de romarin	Blanc	-
	1	88,55
	2	96,16
	3	96,72
	4	97,64
	5	94,04

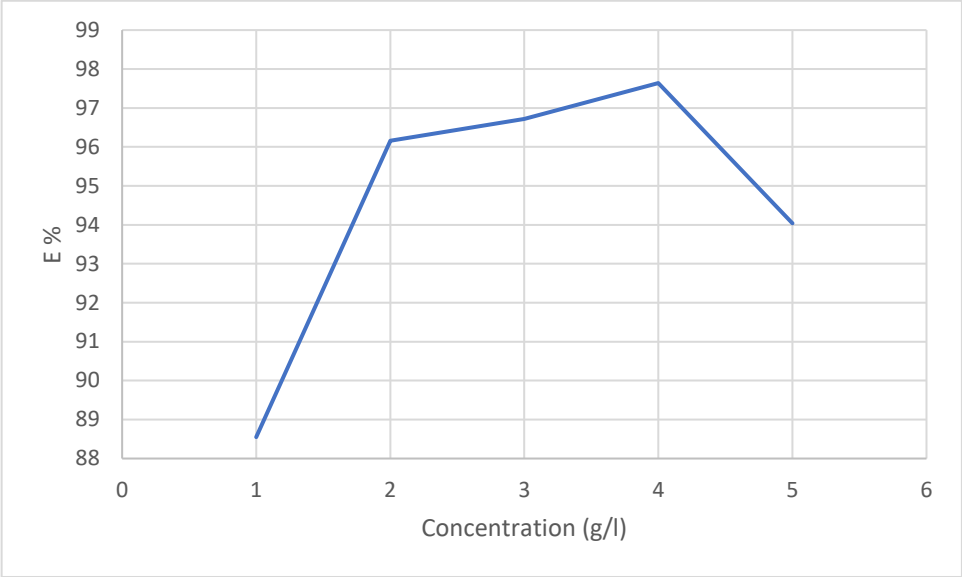


Figure IV.4. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 0,5M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur d'extrait de romarin à température ambiante à 30min.

❖ **Interprétation**

D'après les résultats de figure nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente tandis que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration d'extrait de romarin dans HCl 0,5M. Nous constatons que l'efficacité inhibitrice optimale attient une valeur maximale de **97,10%** pour une concentration de **4g/l**.

- **Graines de lin**

Tableau IV.4. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations du gel de graines de lin pour la corrosion de l'alliage d'acier X70 dans milieu HCl 0,5M.

	Δm (g)			W (g/h.mm²) . (10^{-5})			E%		
t / C_{inh} (g/l)	10 min	20 min	30 min	10 Min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min
Blanc	0,021	0,021	0,026	18,42	10,64	9,2857	-		
5	0,008	0,014	0,0023	8,108	3,094	0,847	55,98	70,92	90,868
10	0,005	0,014	0,0016	5,208	2,291	0,5906	71,72	78,46	93,639
15	0,009	0,002	0,0016	12,5	1,388	0,573	32,13	86,95	93,822
20	0,003	0,002	0,0008	3,125	1,041	0,3183	83,03	90,21	96,572
25	0,01	0,007	0,0033	10,135	3,547	1,2006	44,97	66,66	87,07

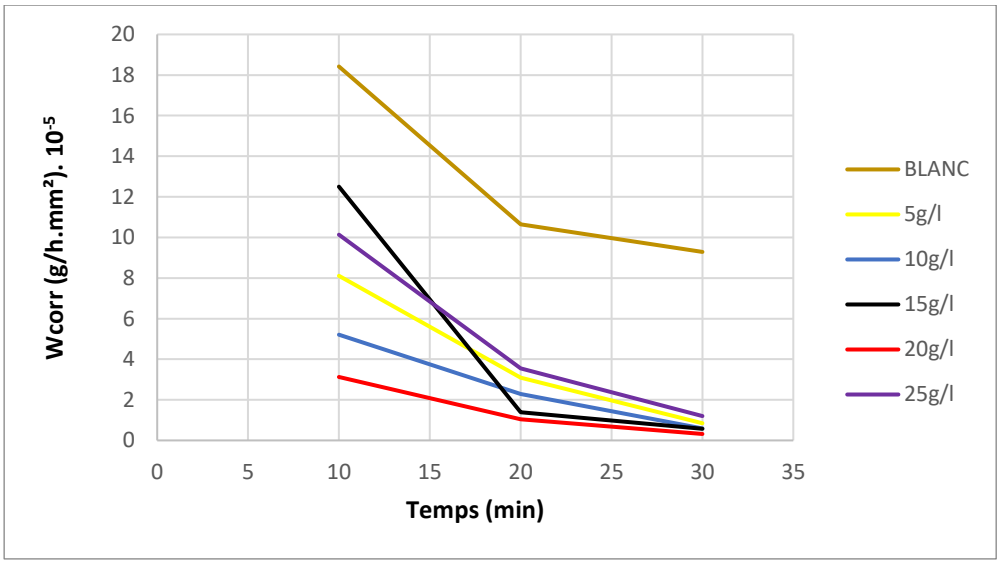


Figure IV.5. La vitesse de corrosion des concentrations en fonction de temps à température ambiante.

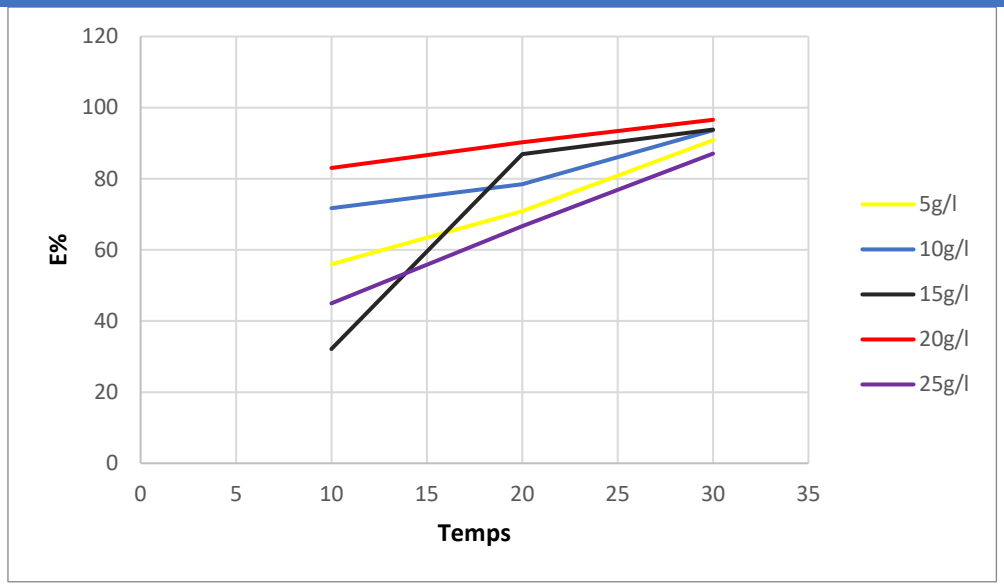


Figure IV.6. La vitesse de corrosion des concentrations en fonction de temps à température ambiante.

❖ **Interprétation**

D'après le tableau IV.4 et les figures (IV.5 ; IV.6) on remarque que :

- La vitesse de corrosion de l'acier X70 diminue quand la concentration de l'inhibiteur augmente. Par conséquent l'efficacité augmente et atteinte une valeur maximale en présence du gel de graines de lin.

- Les résultats de l'étude de l'effet du temps illustrés dans le tableau IV.4 permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité jusqu'à une valeur maximale à la concentration de **20g/l** et d'un rendement de **96,5%**.
- Le gel de graines de lin donne la meilleure efficacité à la concentration de **20g/l**.

Dans notre cas on a choisi t=30min comme temps d'étude optimal car c'est là où l'inhibiteur se comporte le mieux et donne de bons résultats inhibiteurs.

Tableau IV.5. La vitesse de corrosion en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence du gel de graines de lin à t= 30 min.

Inhibiteur	Concentration (g/l)	Δm (g)	W (g/mm^2 .h)
gel de graines de lin	Blanc	0,026	$9{,}2857.10^{-5}$
	5	0,0224	$0{,}847.10^{-5}$
	10	0,015	$0{,}5906.10^{-5}$
	15	0,014	$0{,}573.10^{-5}$
	20	0,008	$0{,}3183.10^{-5}$
	25	0.03	$1{,}2006.10^{-5}$

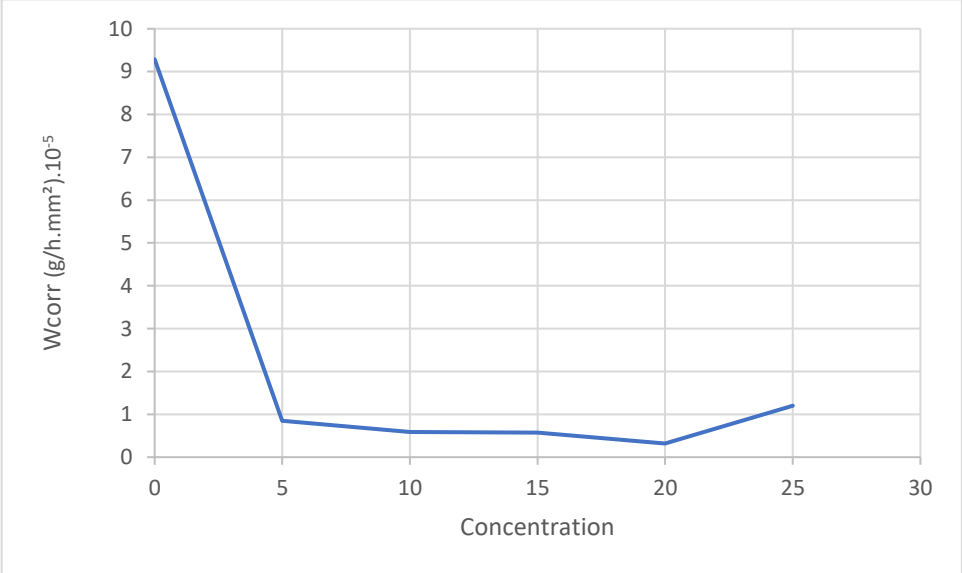


Figure IV.7. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 0,5M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations à température ambiante à t=30min.

❖ **Interprétation**

D'après les résultats nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration du gel de grain de lin jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale **20g/l** et prend une valeur de **$0{,}3183.10^{-5}$g/h.mm^2** pour un temps d'immersion 30min, ce qui indique que les graines de lin possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5M, on peut expliquer cela par la bonne adsorption du que le gel de grains de lin sur la surface de l'acier et empêche la dissolution de l'acier.

Tableau IV.6. Taux d'inhibition en fonction de la concentration et du temps d'immersion de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence du gel de graines de lin à t= 30min**.**

Inhibiteur	Concentration (g/l)	E (%)
gel de graines de lin	Blanc	-
	5	90,8683
	10	93,639
	15	93,822
	20	96,572
	25	87,802

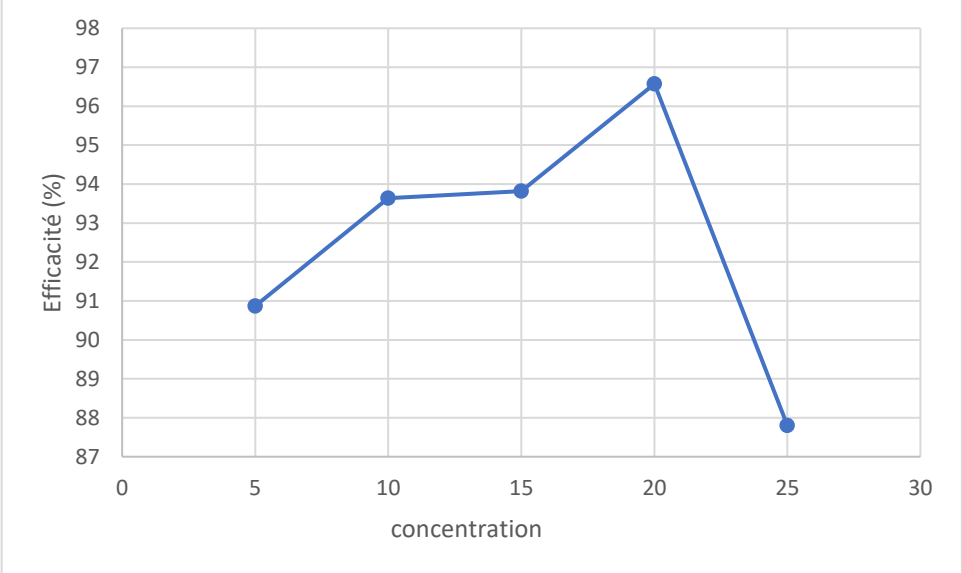


Figure IV.8. Evolution du taux d'inhibition de l'acier dans HCl 0,5M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur du gel de graines de lin à température ambiante à 30 min.

❖ **Interprétation**

D'après les résultats de la figure IV.8**,** nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente tandis que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration du gel de graines de lin dans HCl 0,5M. Nous constatons que l'efficacité inhibitrice optimale attient une valeur maximale de **96,57%** pour une concentration de **20g/l**.

IV.3.2. Effet de la concentration et de la température

Pour vérifier le mécanisme d'adsorption à des températures élevées, nous avons effectué des tests de corrosion de l'acier en présence et en absence d'extraits de romarin et de graines de lin dans une solution d'HCl (0,5M) à des températures de 20, 30, 40, 60, 70 et 90 °C. Il est bien connu que la plupart des réactions chimiques et électrochimiques s'accélèrent avec l'augmentation de la température. En ce qui concerne les phénomènes de corrosion, la température exerce généralement un impact significatif : la vitesse de corrosion augmente avec l'élévation de la température, ce qui entraîne des modifications dans l'efficacité des inhibiteurs. Les résultats obtenus mettent en évidence que la vitesse de corrosion est influencée par l'élévation de la température, indépendamment de la concentration d'extrait ajoutée.

Tableau IV.7. Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur de corrosion avec les valeurs de la perte de masse (Δm) de l'acier X70 dans HCl 0,5M à t=30min.

Inhibiteur	**Température (°C)**	**20**	**30**	**40**	**60**	**70**	**90**
Blanc	Δm (g)	0,026	0,0266	0,0422	0,0497	0,0586	0,0783
	W_{corr} $(g/h.mm^2).10^{-5}$	9,2857	9,532	15,359	18,432	22,115	30,121

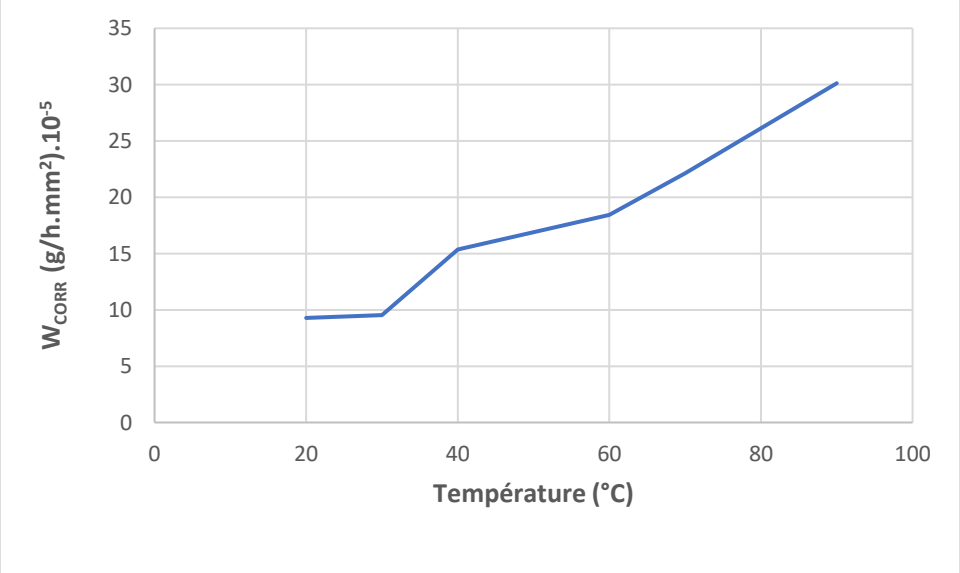


Figure IV.9. Variation de la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur de corrosion en fonction de la température à t=30 min.

❖ **Interprétation :**

- Dans la gamme de température étudiée, et d'après les résultats nous remarquons que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à **30,121.10^{-5} g/h.mm^2** à T=90°C pour un temps d'immersion (30min), généralement l'augmentation de la température accélère la réaction de corrosion, ce qui entraine une vitesse de dissolution du métal plus élevée.

- **Romarin**

Tableau IV.8. Vitesse de corrosion en présence du romarin avec les valeurs de la perte de masse (Δm) a la concentration optimale 4g/l pour la corrosion de l'acier X70 dans HCl 0,5M à t=30min.

Inhibiteur	Température (°C)	20	30	40	60	70	90
Romarin	Δm (g)	0,0006	0,00053	0,0021	0,0064	0,0118	0,0236
	W (g/h.mm^2) .10^{-5}	0,219	0,1896	0,7998	2,3906	4,4583	8,933

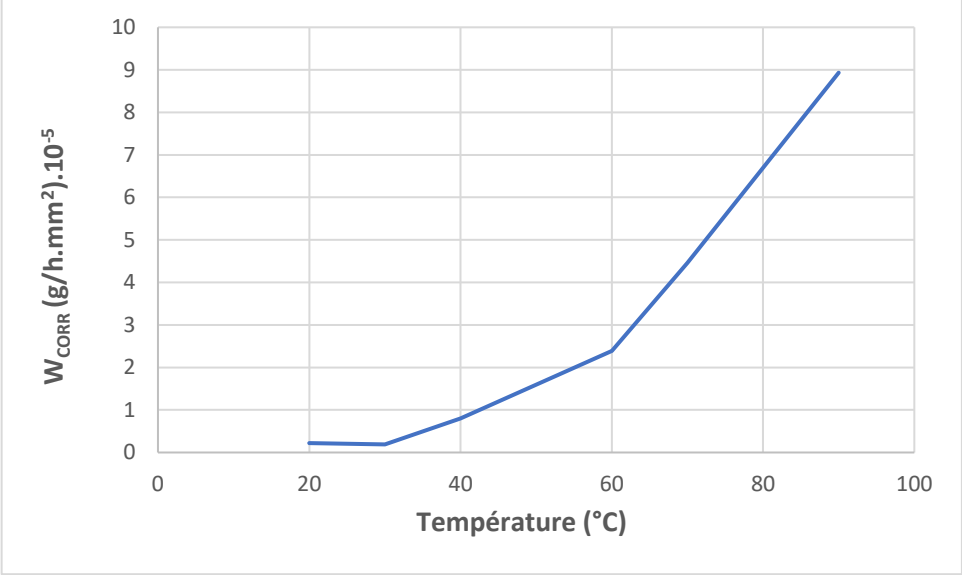


Figure IV.10. Variation de la vitesse de corrosion en présence du romarin à la concentration optimale 4g/l en fonction de la température à t=30 min.

❖ **Interprétation**

- D'après les résultats de la figure IV.10, nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur de **8,933.10^{-5}g/h.mm^2** à T=90°C pour un temps d'immersion (30min) dans le milieu HCl 0,5M en présence de l'inhibiteur.

Tableau IV.9. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du romarin à une concentration optimale 4g/l à t=30 min.

Inhibiteur	**Température (°C)**	**20**	**30**	**40**	**60**	**70**	**90**
Romarin	Δm (g)	0,0006	0,00053	0,0021	0,0064	0,0118	0,0236
	E (%)	97,64	98,01	95,85	87,03	79,84	70,34

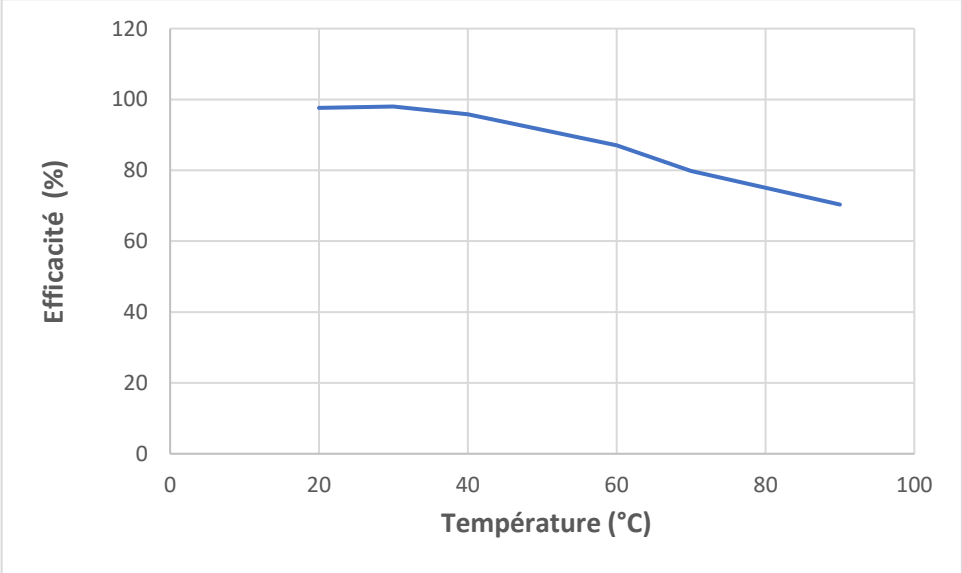


Figure IV.11. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du romarin à une concentration optimale 4g/l à t=30 min.

❖ **Interprétation**

- La représentation graphique de ce résultat montre que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à **70,34%** à T= 90°C pour un temps

d'immersion (30min), ce qui indique qu'il y'a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de notre alliage.

- **Graine de lin**

Tableau IV.10. Vitesse de corrosion en présence du gel de graine de lin avec les valeurs de la perte de masse (Δm) a la concentration optimale 20g/l pour la corrosion de l'acier X70 dans HCl 0,5M à t=30min.

Inhibiteur	Température (°C)	20	30	40	60	70	90
Graine de lin	Δm (g)	0,008	0,00082	0,004	0,0099	0,0159	0,0293
	W_{Inh} $(g/h.mm^2).10^{-5}$	0,3183	0,295	1,457	3,6790	6,0108	11,105

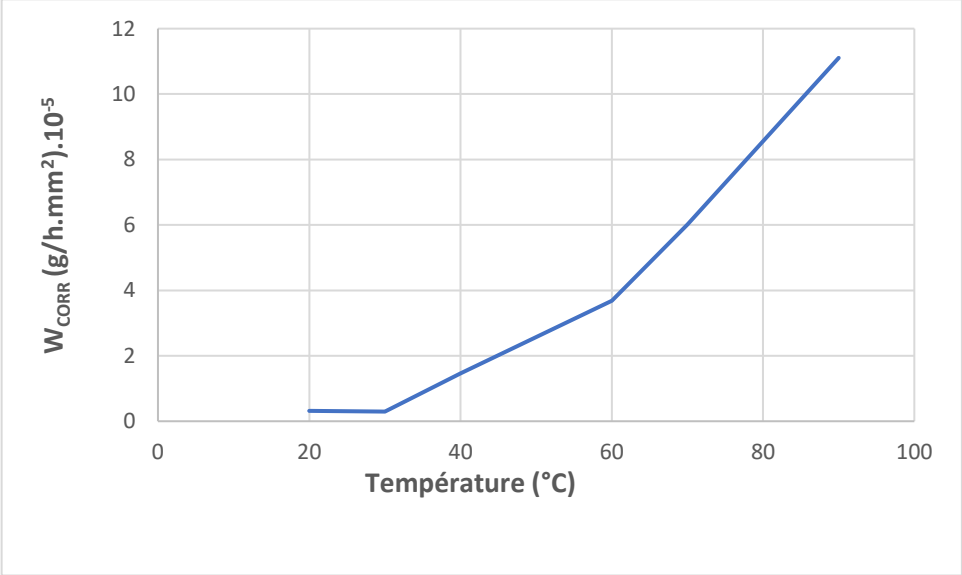


Figure IV.12. Variation de la vitesse de corrosion en présence du gel graine de lin à la concentration optimale 20g/l en fonction de la température à t=30 min.

- **Interprétation**

D'après les résultats de la figure IV.12, nous remarquons que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à **11,105.10^{-5} g/h.mm^2** à T= 90°C pour un temps d'immersion (30min) dans le milieu corrosif en présence du gel de graine de lin.

Tableau IV.11. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du gel de graine de lin à une concentration optimale 20g/l à t=30min.

Inhibiteur	Température (°C)	20	30	40	60	70	90
Graine de lin	Δm (g)	0,008	0,00082	0,004	0,0099	0,0159	0,0293
	E (%)	96,572	96,9	90,51	80,04	72,82	63,13

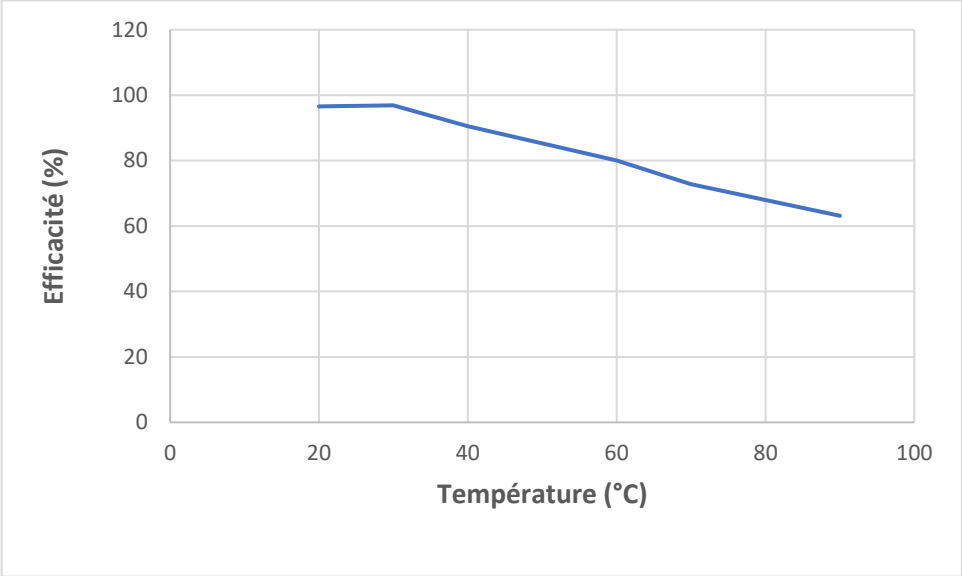


Figure IV.13. Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier dans HCl 0,5M en présence du gel de graine de lin à une concentration optimale 20g/l à t=30min.

❖ **Interprétation**

- La représentation graphique de ce résultat met en évidence la diminution de l'efficacité inhibitrice à mesure que la température augmente jusqu'à **63,13%** à T=90°C pour un temps d'immersion (30min), ce qui suggère une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de notre alliage.

IV.4. Les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques

L'inhibition de la corrosion des métaux est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme qui conduit à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface. Afin

d'obtenir un modèle d'isotherme correspondant au processus d'adsorption, le taux de recouvrement (Ɵ) pour différentes concentrations doit être obtenu. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal est définie par la relation (IV.1) :

$$\boldsymbol{\theta = \frac{W_{corr} - W_{inh}}{W_{corr}}} \quad \textbf{.....(IV.1)}$$

IV.4.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes les plus couramment utilisés sont les isothermes de Langmuir, de Temkin, et de Frumkin. Selon ces isothermes, la quantité adsorbée (θ) est liée à la concentration de l'inhibiteur par l'équation suivante :

- Isotherme de Langmuir:

$$\boldsymbol{\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}} \textbf{.....(IV.2)}$$

- Isothermes de Temkin :

$$\boldsymbol{exp(-2a) = K.C_{inh}} \textbf{.....(IV.3)}$$

- Isothermes de Frumkin :

$$\boldsymbol{Ln[\frac{\theta}{C_{inh}}(1-\theta)] = Ln\,K + 2a\theta} \textbf{.....(IV.4)}$$

K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

C : La concentration de l'inhibiteur ;

θ : Le taux de recouvrement pour différentes concentrations est déterminé.

- **Romarin**

Tableau IV.12. Les paramètres nécessaires pour tracer les différentes isothermes de transferts du romarin.

Langmuir			Temkin		Frumkin	
Cinh (g/l)	Θ	$\frac{C_{inh}}{\theta}$	Cinh (g/l)	Ln Cinh	Cinh (g/l)	Ln($\frac{Cinh.(1-\theta)}{\theta}$)
1	0,8855	1,129	1	0	1	-2,04557
2	0,9616	2,079	2	0,69314	2	-2,52739
3	0,9671	3,101	3	1,09861	3	-2,28536
4	0,9764	4,096	4	1,38629	4	-2,33633

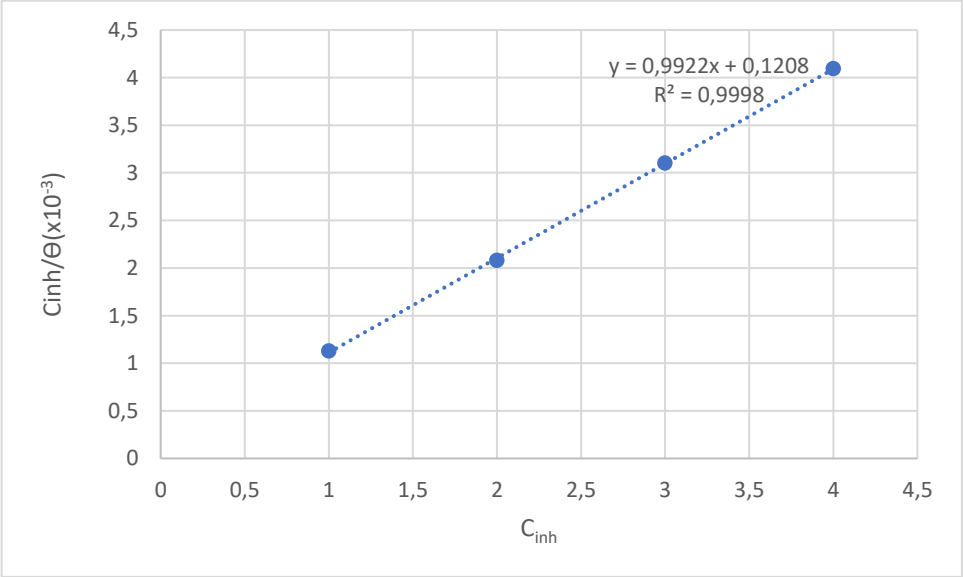


Figure IV. 14. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C.

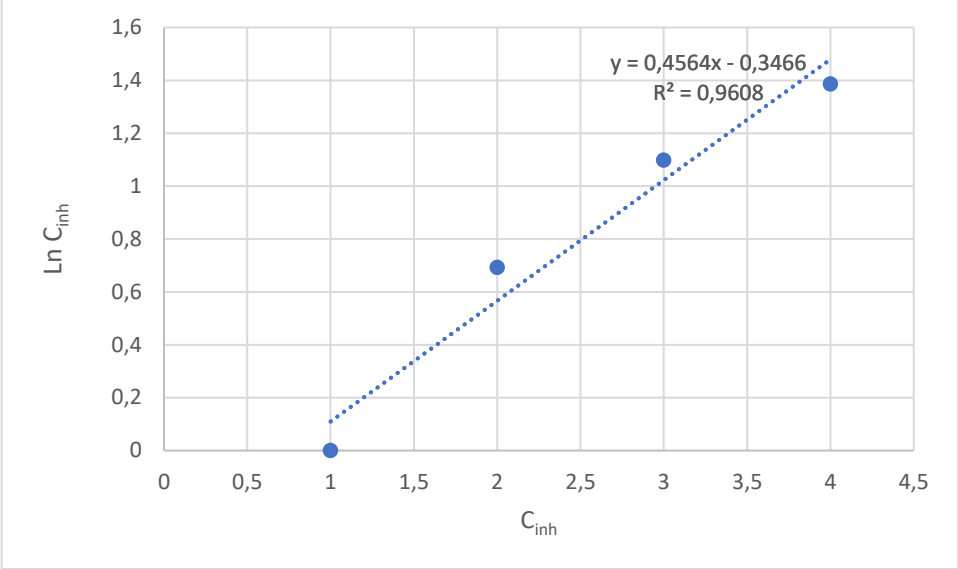


Figure IV. 15. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C.

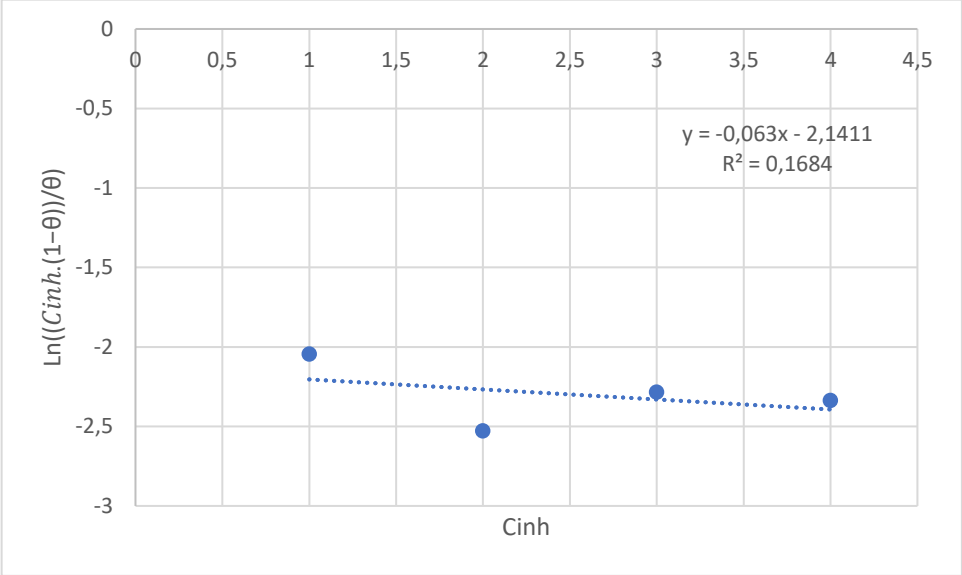


Figure IV. 16. Isotherme d'adsorption de Frumkin à 20°C.

Tableau IV.13. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption.

Isothermes d'adsorption	**Langmuir**	**Temkin**	**Fremkin**
Coefficient de corrélation	0,9989	0,9608	0,1684

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux trouvés, nous avons utilisé le critère du coefficient de détermination R^2.

D'après les résultats du tableau IV.13 on peut nettement voir que l'isotherme d'adsorption de Langmuir a un coefficient de corrélation supérieur à 0.99, ce qui prouve que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier X70 en milieu HCl 0,5M obéit à l'isotherme de Langmuir.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante (formation d'une seule couche) [43].

- **Graines de lin**

Tableau IV.14. Les paramètres nécessaires pour tracer les différents isothermes d'adsorption du gel de graines lin.

Langmuir			**Temkin**		**Fremkin**	
C_{inh} (g/l)	θ	$\frac{Cinh}{\theta}$	C_{inh} (g/l)	Ln C_{inh}	C_{inh} (g/l)	Ln $(\frac{Cinh.(1-\theta)}{\theta})$
5	0,90868	5,5024871	5	1,60943	5	-0,68722
10	0,93639	10,679311	10	2,30258	10	-0,38516
15	0,93822	15,987721	15	2,70805	15	-0,012
20	0,96572	20,709937	20	2,99573	20	-0,3419

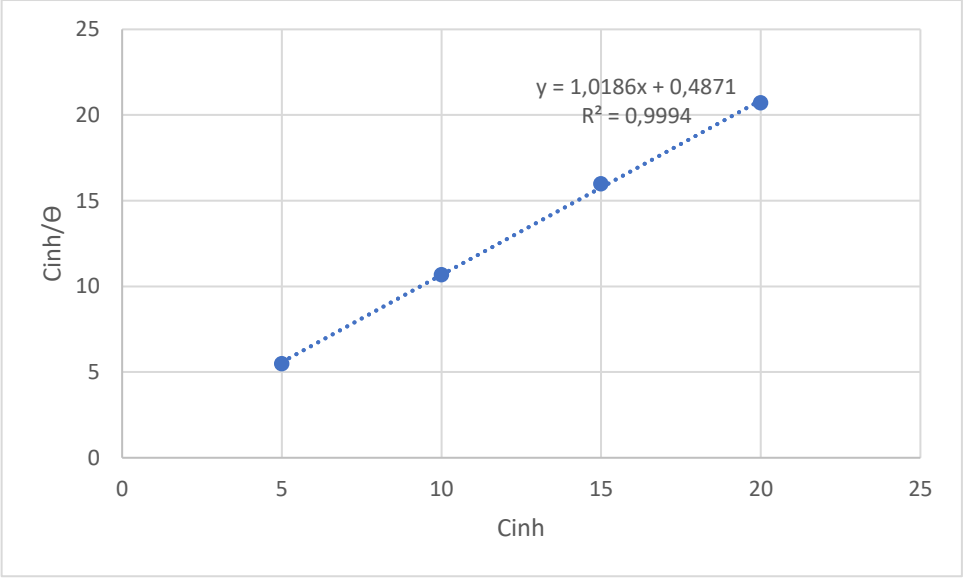


Figure IV.17. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C.

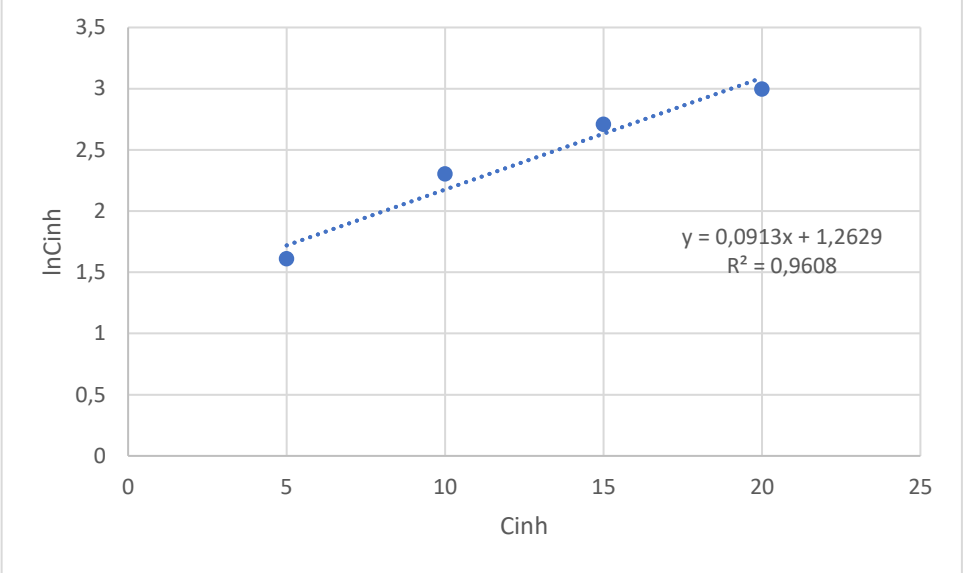


Figure IV. 18. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C.

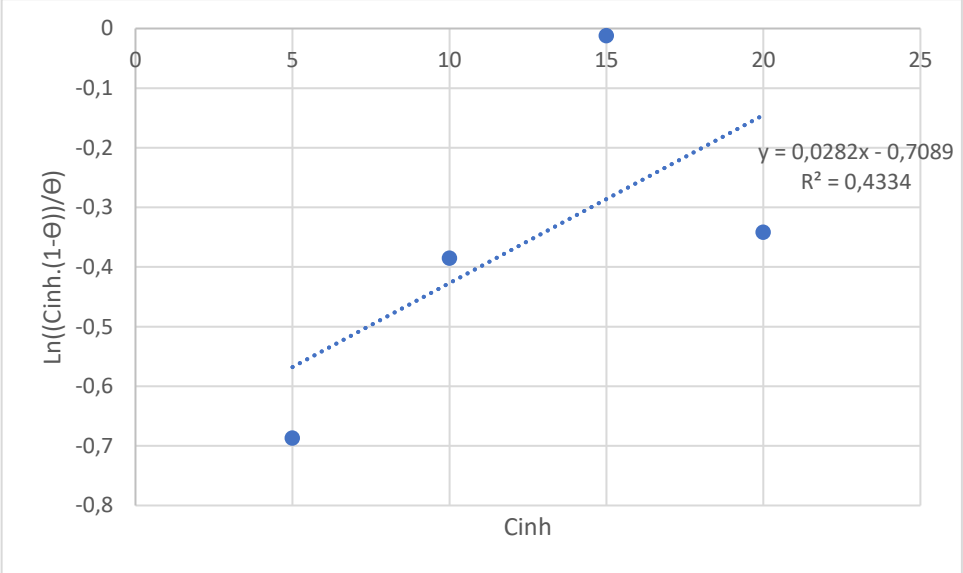


Figure IV.19. Isotherme d'adsorption de Fremkin à 20°C.

Tableau IV.15. Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption.

Isothermes d'adsorption	**Langmuir**	**Temkin**	**Frumkin**
Coefficient de corrélation	0,9994	0,9608	0,4334

D'après les résultats du tableau IV.15, on peut nettement voir que l'isotherme d'adsorption de Langmuir a un coefficient de corrélation supérieur à 0,99, ce qui prouve que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier X70 en milieu HCl 0,5M obéit à l'isotherme de Langmuir.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont

négligeables et par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante (formation d'une seule couche) [43].

IV.4.2. Les paramètres thermodynamiques

Le tracé de la courbe $\frac{C_{inh}}{\theta}$ =f (C) est une droite (figure IV.14 pour l'extrait de romarin ; figure IV.17 pour le gel de graines de lin) qui permet de vérifier l'isotherme de Langmuir et de calculer les paramètres thermodynamiques (**Tableau IV. 16**).

Les valeurs du coefficient d'adsorption (K_{ads}), déterminées par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe $Cinh/\Theta$, nous a permis ensuite d'accéder aux valeurs des énergies libres standard d'adsorption $\Delta G°_{ads}$ à partir de l'équation de Van 'Hoff :

$$\Delta \boldsymbol{G°_{ads}} = -\boldsymbol{RT}\ \mathbf{ln}\ (\mathbf{55.5}\boldsymbol{K_{ads}}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.5)}$$

Tel que :

R : La constante des gaz parfaits en (kJ/°K.mol) ;

T : La température en (Kelvin) ;

55.5 : La concentration de l'eau en solution (mol/l).

Les valeurs de la Chaleur d'adsorption $\boldsymbol{\Delta H°}$ sont déterminées par la relation :

$$\Delta \boldsymbol{H°} = -\boldsymbol{R\ T}\ \mathbf{ln\ k} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.6)}$$

Les valeurs de la variation de l'entropie $\Delta S°$:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

$$\boldsymbol{\Delta S°} = \frac{\mathbf{\Delta H° - \Delta G°}}{\boldsymbol{T}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \textbf{(IV.7)}$$

Tableau IV.16. Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour les inhibiteurs.

Paramètres	**Romarin**	**Graines de lin**
K_{ads} (l/g)	8,278	20,5296
$\Delta \boldsymbol{G°_{ads}}$ (kJ/mol)	-14,602	-17,437773
$\Delta \boldsymbol{H°}$ (kJ/mol)	-5,0347	-7,3577
$\boldsymbol{\Delta S°}$ (kJ/mol.K)	0,032652	0,034402

❖ **Discussion**

D'après les résultats du tableau IV.16 on remarque que :

Les valeurs obtenues de $\Delta G°_{ads}$, sont négative, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ voisines ou supérieures à –20kJ/mol sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, des valeurs de $\Delta G°_{ads}$ voisines ou inférieures à –40kJ/mole correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.

D'après les résultats du tableau IV.15 on remarque que dans notre cas, les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ calculées respectivement des deux inhibiteurs en milieu acide sont au voisinage de −20kJ/mol (Pour l'extrait de romarin $\Delta G°_{ads}$= **-14,602kJ/mol**, et pour le gel de graines de lin $\Delta G°_{ads}$=-**17,437kJ/mol**) cela implique la formation de monocouche sur la surface du X70 par des liaisons électrostatiques c'est une adsorption physique.

IV.5. Etude électrochimique

IV.5.1. Influence de la concentration sur l'alliage dans le milieu HCl 0,5M

IV.5.1.1. Courbes de polarisation

- **<u>Romarin</u>**

Les courbes de polarisations cathodiques et anodiques de l'acier X70 en presence d'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées dans la figure IV.20.

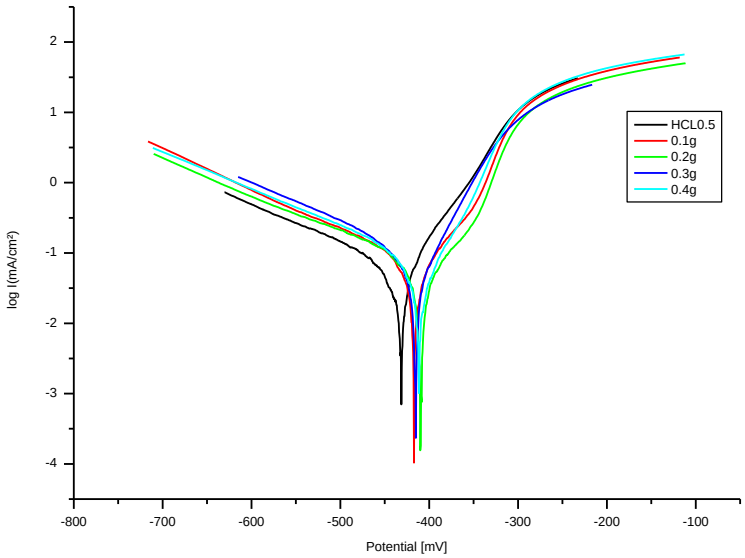


Figure IV.20. Courbe de polarisation de l'acier X70 au milieu HCl 0,5M additionné d'inhibiteur à différentes concentrations.

Le tableau IV.17 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (B_c), la pente de Tafel anodique (B_a) ainsi que l'efficacité d'inhibition (η %) qui est définie par :

$$\eta\% = \frac{1 - I_{corr}}{I°_{corr}} \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \textbf{(IV.8)}$$

Où $\mathbf{I°_{corr}}$ et $\mathbf{I_{corr}}$ sont les valeurs de densité de courant de corrosion avec et sans inhibiteur respectivement, déterminé par l'extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Tableau IV.17. Paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans le milieu HCl (0,5M) à différentes concentrations et l'efficacité correspondante d'inhibition.

C (g/l)	E_{i0} (mV)	R_P (ohm.cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	E%	Coef	B_a (mV)	B_c (mV)
Blanc	-431.4	159.420	0.5306	-	0.9999	92.3	-110.3
1	-416.7	270.55	0.0463	91.27	0.9987	67.5	-115.8
2	-409.9	395.49	0.0325	93.87	0.9989	65.5	-82.7
3	-415.2	290.03	0.0323	93.91	1	42.7	-77.1
4	-412	3335.07	0.027496	94.81	0.9993	46.2	-83.2

❖ **Interprétation**

D'après la figure IV.20 et le tableau IV.17, on remarque que :

- L'addition de l'inhibiteur déplace les potentiels de corrosion vers des valeurs plus électropositives. Dans le domaine cathodique, nous remarquons que l'inhibiteur influe légèrement sur les pentes cathodiques.
- Nous observons aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodiques et anodiques en présence d'inhibiteur à différentes concentrations n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence d'inhibiteur, donc, le romarin n'influence pas les réactions de réduction cathodique et d'oxydation anodique, mais il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif.
- En présence d'inhibiteur, les densités de courant de corrosion cathodiques et anodiques diminuent considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'extrait.
- Le taux d'inhibition η% augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur de **94.81%** à **4g/l**.
- D'après les valeurs du potentiel de corrosion on remarque clairement que l'extrait agie comme un inhibiteur de corrosion mixte le potentiel se déplace de quelques millivolts seulement (80mv).

La figure IV.21 montre la variation de l'efficacité inhibitrice calculée à partir de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration de l'extrait de romarin en milieu HCl 0,5M.

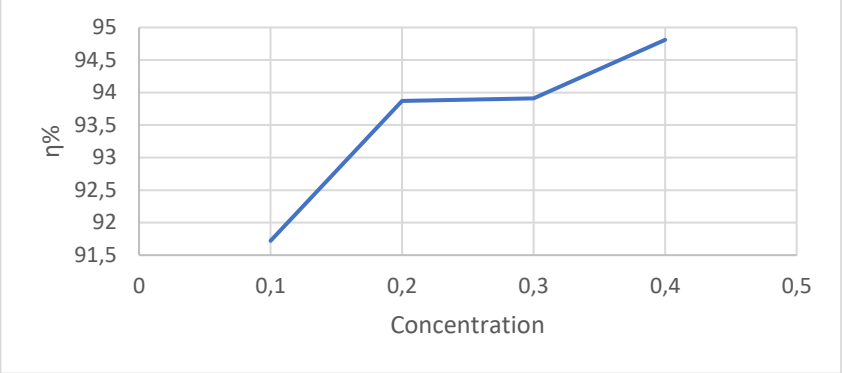


Figure IV.21. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait de romarin.

❖ **Interprétation**

D'après les résultats de la figure IV.21 on remarque que :

- Dans l'intervalle de concentration (**1** à **4g/l**), l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de l'ordre **94.81%** à **4g/l.**
- La meilleure protection est obtenue à une concentration de **4g/l** ce qui explique que cette dernière est la concentration optimale.

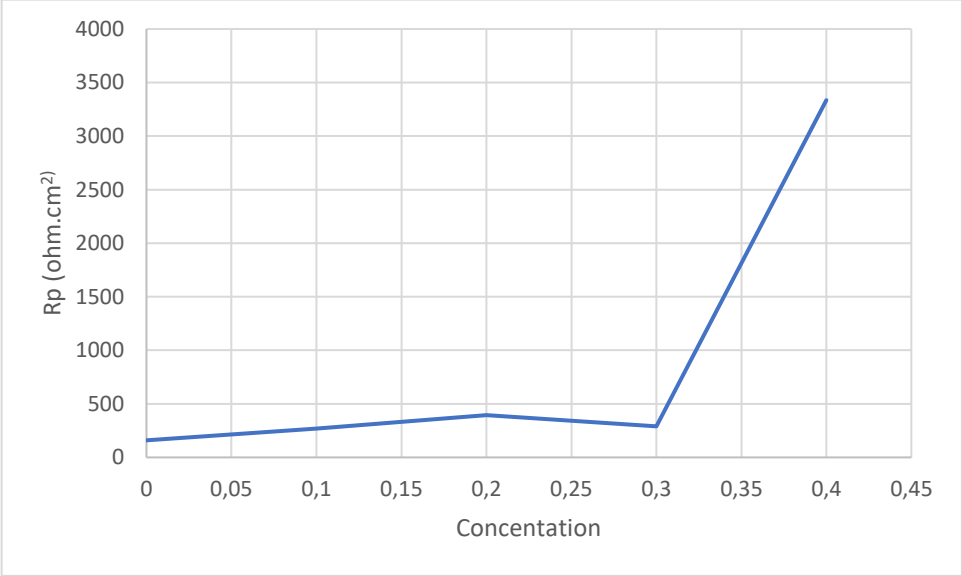


Figure IV.22. Variation de la résistance de polarisation de l'acier X70 à différentes concentrations de l'extrait de romarin.

❖ **Interprétation**

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.17 et d'après la figure IV.22, on remarque :

- Une augmentation de la résistance de polarisation avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à une valeur critique puis elle diminue.
- La concentration de 4g/l représente la meilleure résistance du X70 qui est de l'ordre de **3335.07ohm.cm^2** avec une protection inhibitrice de **94.81%.**
- On peut dire que l'augmentation de la résistance de polarisation est due à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique et donc une diminution de l'attaque du métal sur les sites préférentiels (non recouverts).
- Au-delà, la résistance de polarisation baisse à **270.55ohm.cm^2** à la concentration de **1g/l**, donc l'attaque est accélérée.

- **<u>Graines de lin</u>**

Les courbes de polarisations cathodiques et anodiques de l'acier X70 en présence d'inhibiteur à différentes concentrations sont présentées dans la figure IV.23.

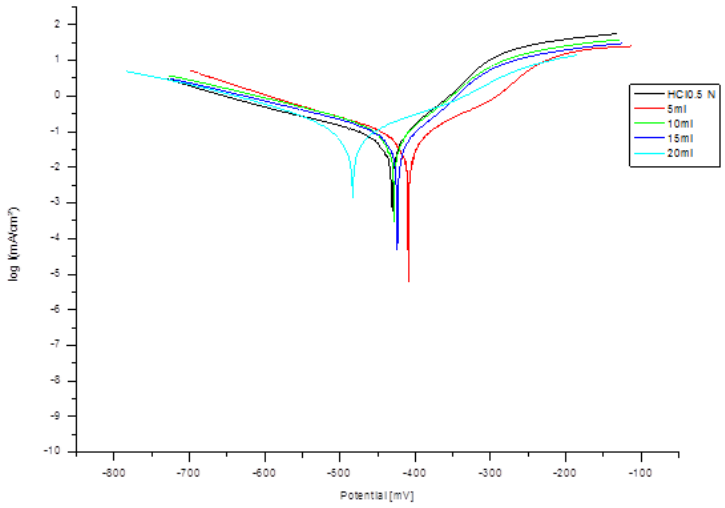


Figure IV.23. Courbe de polarisation de l'acier X70 au milieu HCl 0,5M additionné d'inhibiteur à différentes concentrations.

Le tableau IV.18 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues.

Tableau IV.18. Paramètres électrochimiques de l'acier X70 dans le milieu HCl (0,5M) à différentes concentrations et l'efficacité correspondante d'inhibition.

C (g/l)	E_{i0} (mV)	R_P (ohm.cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	η%	Coef	B_a (mV)	B_c (mV)
Blanc	-431.4	159.420	0.5306	-	0,9999	92.3	-110.3
5	-409,4	162,29	0,0613	88,44	0,9999	105,3	-162,3
10	-427,8	223,19	0,0413	92,21	0,9998	54,9	-114,5
15	-423,3	339,04	0,0307	94,21	0,9995	68,5	-195,3
20	-481	396,97	0,0302	94,3	0,9999	164,4	-179,8

❖ **Interprétation**

D'après la figure IV.23 et le tableau IV.18, on remarque que :

- Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus électropositives lors de l'ajout de l'inhibiteur, ainsi, les densités de courants partiels cathodiques et anodiques diminuent en présence d'inhibiteur. Ce qui nous permet de conclure que le gel des graines de lin agit comme un inhibiteur mixte.
- Nous observons aussi que l'allure de la courbe dans les domaines cathodiques et anodiques en présence d'inhibiteur à différentes concentrations n'a pas été modifiée par rapport à celle tracée en absence d'inhibiteur, donc, le gel des graines de lin n'influence pas les réactions de réduction cathodique et d'oxydation anodique, mais il agit par la formation d'une barrière par ses molécules entre le métal et le milieu agressif.
- Pour la concentration optimale on remarque clairement que le potentiel de corrosion varie considérablement vers les valeurs les plus électronégatives[48].

La figure IV.23 montre la variation de l'efficacité inhibitrice calculée à partir de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration du gel graines de lin en milieu HCl 0,5M.

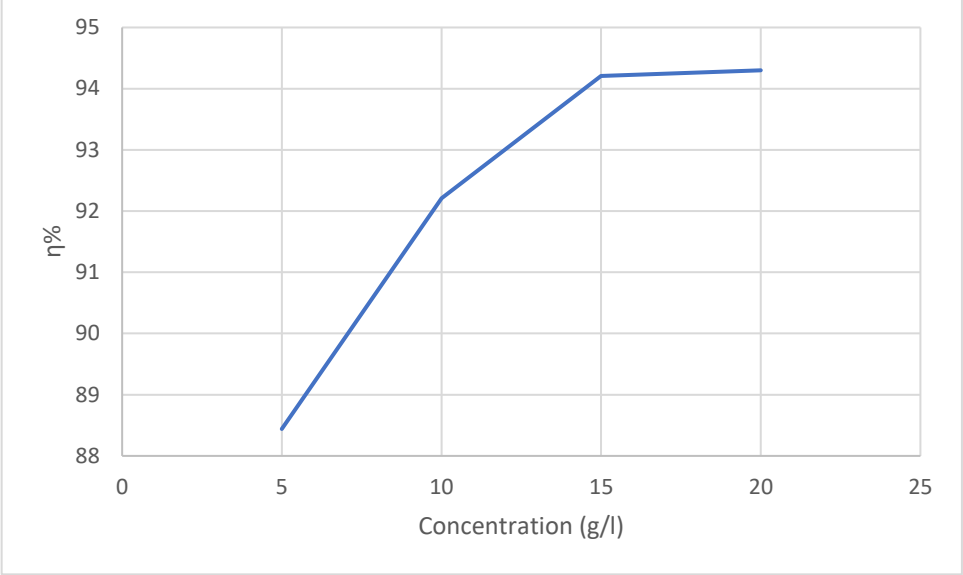


Figure IV.24. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du gel de graines de lin.

❖ **Interprétation**

- Dans l'intervalle de concentration (**5 à 20g/l**), l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de l'ordre **94,3%** à **20g/l.**
- La meilleure protection est obtenue à une concentration de **20g/l** ce qui explique que cette dernière est la concentration optimale.

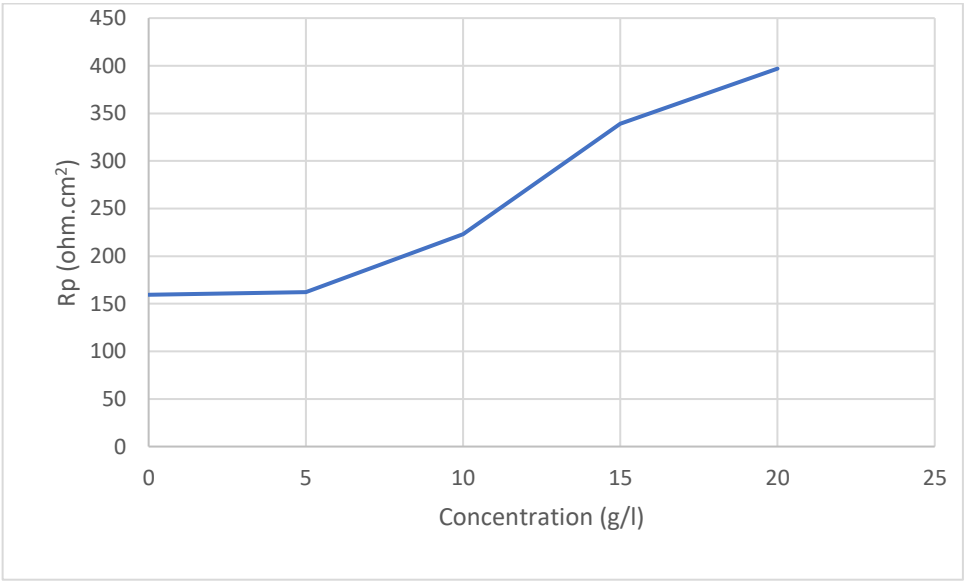


Figure IV.25. Variation de la résistance de polarisation de l'acier X70 à différentes concentrations du gel de graines de lin.

❖ **Interprétation**

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.18 et d'après la figure IV.25, on remarque :

- Une augmentation de la résistance de polarisation avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à une valeur critique puis elle diminue.
- La concentration de 4g/l représente la meilleure résistance du X70 qui est de l'ordre de **396,97ohm.cm²** avec une protection inhibitrice de **94,3%.**
- On peut dire que l'augmentation de la résistance de polarisation est due à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique et donc une diminution de l'attaque du métal sur les sites préférentiels (non recouverts).
- Au-delà, la résistance de polarisation baisse à **162,29ohm.cm²** à la concentration de **5g/l**, donc l'attaque est accélérée.

IV.5.1.2. Isotherme d'adsorption

- **Romarin**

Tableau IV.19. Les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption du romarin dans HCl 0,5M.

Langmuir			Temkin		Frumkin	
C_{inh} (g/l)	Θ	$C_{inh}/Θ$	C_{inh} (g/l)	Ln C_{inh}	C_{inh} (g/l)	Ln $(\frac{Cinh.(1-\theta)}{\theta})$
1	0,9127	1,09565	1	0	1	-2,34705
2	0,9387	2,13060	2	0,69314	2	-2,03556
3	0,9391	3,19454	3	1,09861	3	-1,63707
4	0,9481	4,21896	4	1,38629	4	-1,51884

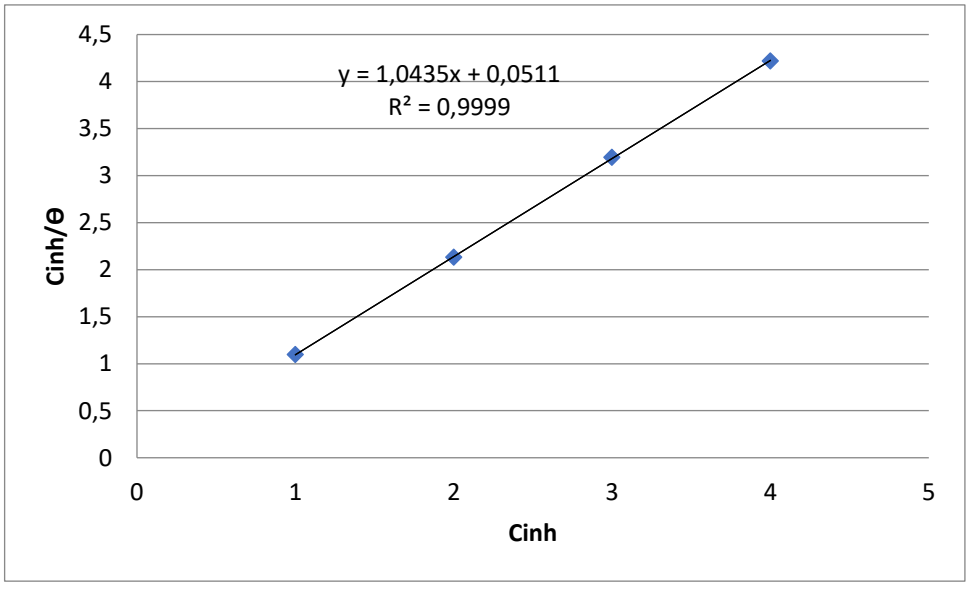


Figure IV.26. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C.

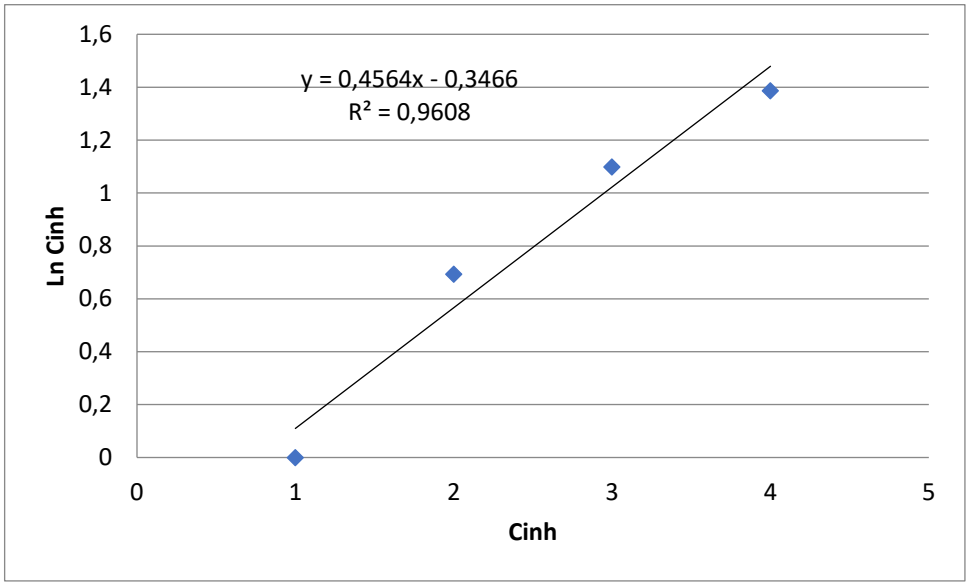


Figure IV.27. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C.

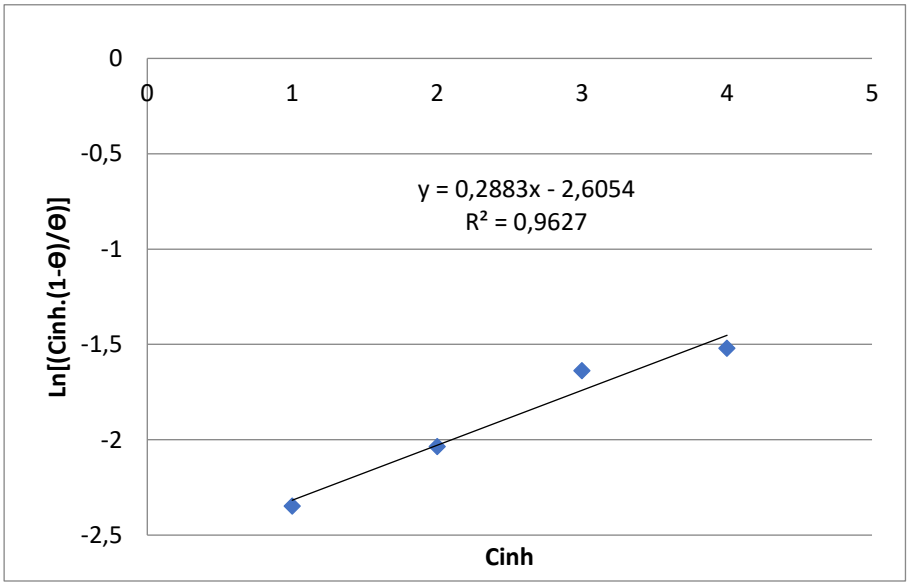


Figure IV.28. Isotherme d'adsorption de Frumkin à 20°C.

Tableau IV.20. Les équations et les coefficients de détermination R^2 des isothermes d'adsorption de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence de l'inhibiteur romarin, étude électrochimique.

Isothermes d'adsorption	**Langmuir**	**Temkin**	**Fremkin**
Coefficient de corrélation	0,9999	0,9608	0,9627

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux trouvés, nous avons utilisé le critère du coefficient de détermination R^2.

D'après le tableau IV.20, on remarque que :

L'adsorption de l'inhibiteur de romarin à 20°C sur la surface de l'acier X70 en milieu chlorhydrique HCl 0,5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir dont le coefficient de corrélation linéaire (R^2) est le plus proche de 1.

Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

- **Graine de lin**

Tableau IV.21. Les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption de graines de lin dans HCl 0,5M.

	Langmuir		Temkin		Frumkin	
Θ	C_{inh} (g/l)	$C_{inh}/Θ$	C_{inh} (g/l)	Ln C_{inh}	C_{inh} (g/l)	Ln $(\frac{Cinh.(1-\theta)}{\theta})$
0,8844	5	5.65355	5	1.60943	5	-0.42533
0,9221	10	10.84481	10	2.30258	10	-0.16864
0,9421	15	15.92187	15	2.70805	15	-0.08132
0,943	20	21.20890	20	2.99573	20	0.18971

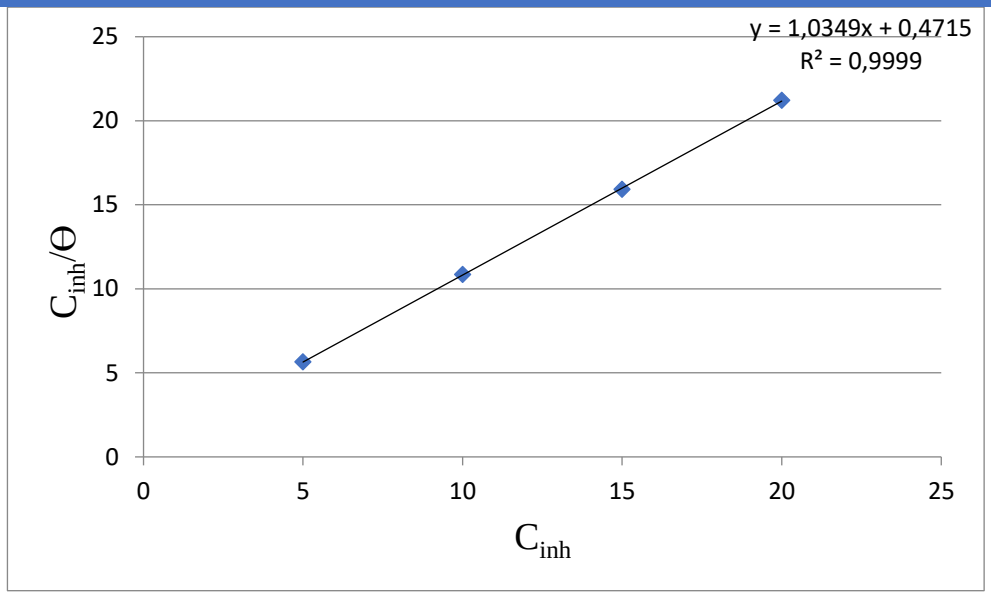


Figure IV.29. Isotherme d'adsorption de Langmuir à 20°C.

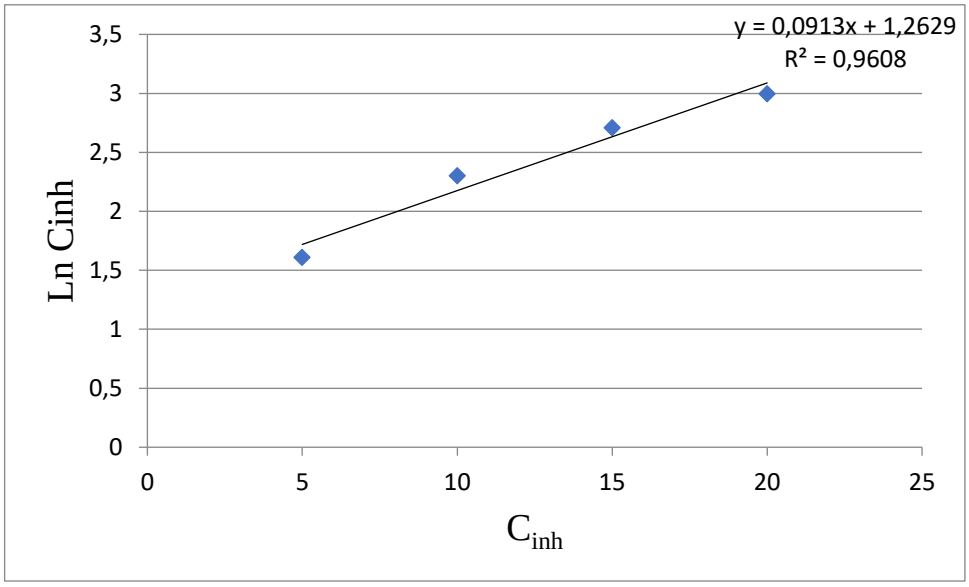


Figure IV.30. Isotherme d'adsorption de Temkin à 20°C.

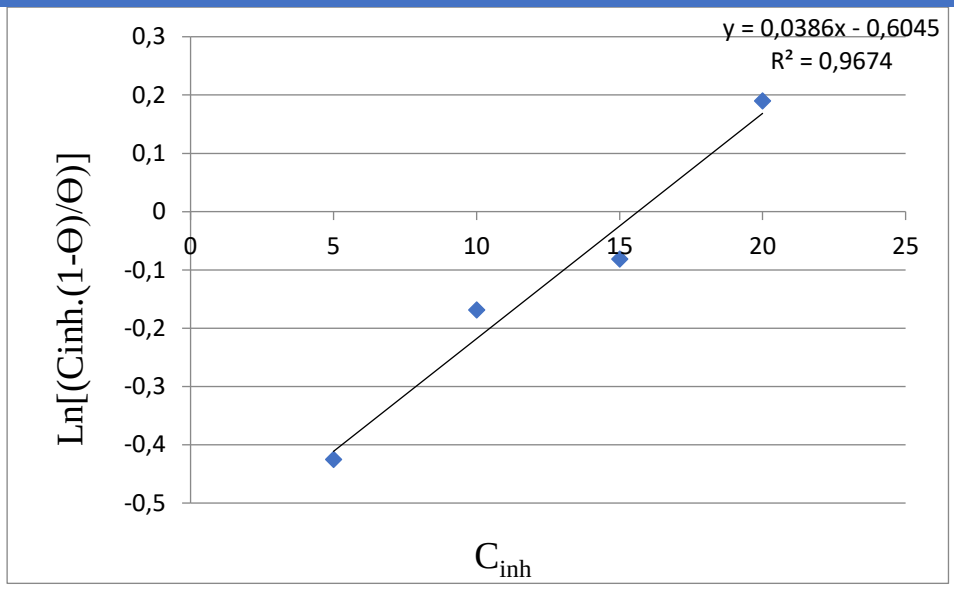


Figure IV.31. Isotherme d'adsorption de frumkin à 20°C.

Tableau IV.22. Les équations et les coefficients de détermination R^2 des isothermes d'adsorption de l'acier X70 dans HCl 0,5M en présence de l'inhibiteur graines de lin, étude électrochimique.

Isothermes d'adsorption	**Langmuir**	**Temkin**	**Fremkin**
Coefficient de corrélation	0,999	0,960	0,967

Pour choisir l'isotherme d'adsorption appropriée aux résultats expérimentaux trouvés, nous avons utilisé le critère du coefficient de détermination R^2.

D'après le tableau IV.18, on remarque que :

L'adsorption de l'inhibiteur de graines de lin à 20 °C sur la surface de l'acier X70 en milieu chlorhydrique HCl 0,5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir dont le coefficient de corrélation linéaire (R^2=0.999) est le plus proche de 1.

Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

IV.5.2. Les paramètres thermodynamiques

Pour calculer la constante d'adsorption K_{ads} (déterminée par extrapolation des droites obtenues précédemment à l'axe $Cinh/\Theta$), l'énergie $\Delta G°_{ads}$, la chaleur d'adsorption $\Delta H°_{ads}$ et la variation de l'entropie $\Delta S°_{ads}$, d'après les équations précédentes **(IV.5)**, **(IV.6)** et **(IV.7)** :

Les valeurs de K_{ads}, $\Delta G°_{ads}$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ $sont$ calculées pour le modèle de Langmuir présentés dans le tableau IV.21.

Tableau IV.23. Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour les inhibiteurs.

Paramètres	**Romarin**	**Graines de lin**
K_{ads} (l/g)	19,5694	2,12314
$\Delta \boldsymbol{G_{ads}}^{\mathbf{0}}$ (KJ/mol)	-17,0285	-11,61238
$\Delta \boldsymbol{H}°$ (KJ/mol)	-7,24458	-1,83317
$\boldsymbol{\Delta S}°$ (KJ/mol.K)	0,033392218	0,033376143

- **Discussion**

Les valeurs obtenues de $\Delta G°_{ads}$, sont négative, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Selon les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ obtenu sont négative pour le romarin et le gel des graines de lin nous pouvons faire la remarque que la valeur de $\Delta G°_{ads}$ est supérieur à **-20kJ/mol** cela montre que l'adsorption de inhibiteur sur la surface métallique de l'acier X70 dans le milieu HCl 0,5M est une adsorption physique.

Les valeurs de $\Delta S°$ sont supérieures à **-20kJ/mol**, ce qui confirme que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique de l'acier est une adsorption physique.

IV.6. Conclusion

Nous avons montré que :

- L'extrait de romarin ajouté au milieu HCl 0,5M conduit à une bonne protection de l'acier X70 pour une concentration optimale de 4g/l et cet inhibiteur est un inhibiteur mixte
- Le gel de graines de lin ajouté au milieu HCl 0,5M conduit à une bonne protection de l'acier X70 pour une concentration optimale de 20 g/l et cet inhibiteur est un inhibiteur mixte

Conclusion

Conclusion générale

À l'aide d'un dispositif expérimental dédié aux mesures électrochimiques, tel que le VoltaLab PGZ 301, la méthode électrochimique a été réalisée en utilisant le même milieu acide, mais avec différentes concentrations, à température ambiante. L'objectif était d'analyser l'impact de ces paramètres sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice. L'objectif de ce travail est l'étude du comportement et de l'action inhibitrice du composé végétal « le romarin et les graines de lin » qui a un effet sur la surface de cet acier, car il est constitué d'atomes organiques ayant une activité plus élevée vis-à-vis des métaux. Cette étude porte sur la corrosion de l'acier au carbone X70 dans le milieu acide chlorhydrique HCl 0,5M. L'étude a été réalisée selon deux méthodes : la méthode gravimétrique et la méthode électrochimique.

Dans la méthode gravimétrique, nous avons étudié la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans un milieu acide HCl 0,5M, en l'absence et en présence de la concentration optimale de romarin et de graines de lin, à différents temps d'immersion et à température ambiante.

À l'aide d'un dispositif expérimental dédié aux mesures électrochimiques, tel que le VoltaLab PGZ 301, la méthode électrochimique a été réalisée en utilisant le même milieu acide, mais avec différentes concentrations, à température ambiante. L'objectif était d'analyser l'impact de ces paramètres sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice.

D’après les résultats obtenus on constate que :

- Romarin

- L'extrait de romarin ajouté au milieu HCl 0,5M conduit à une bonne protection de L’acier X70 représentant un taux d'inhibition maximale de l'ordre de 97,64% pour une concentration optimale de 4g/1.
- L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que la stabilisation de la couche formée sur la surface de l'acier est plus stable pour l'inhibiteur à T=30°C (E% =98,01%).
- Le potentiel de corrosion (Ecorr) se déplace potentiel se déplace de quelques millivolts seulement, e qui permet de le considérer comme un inhibiteur mixte.
- L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier X70 suit l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues (ΔG_{ads} ; ΔH ; ΔS) confirment que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier se fait par une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de métal.

- Graines de lin

❖ Le gel de graines de lin ajouté au milieu HCl 0,5M conduit à une bonne protection de L'acier X70 représentant un taux d'inhibition maximale de l'ordre de 96,5% pour une concentration optimale de 20g/1.

❖ L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que la stabilisation de la couche formée sur la surface de l'acier est plus stable pour l'inhibiteur à T=30°C (E%= 96,9%).

❖ C'est un inhibiteur mixte.

❖ L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier X70 suit l'isothermede Langmuir.

❖ Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues (ΔG_{ads} ; ΔH ; ΔS) confirment que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier se fait par une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de métal.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAFIQUES

[1] S.MEFROUCHE, Protection contre la corrosion de l'acier X70 dans l'eau de mer par la caféine, Mémoire de master en Génie chimique, Université 20 Aout 1955-Skikda, 2016, p 18-23.

[2] T.YESSAD, K.KERNOU, Utilisation de l'extrait de la verveine citronnelle comme inhibiteur de corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0.5M, Mémoire de master en Génie chimique, Université A.MIRA – BEJAIA, 2021, p 7-9.

[3] M.S.Al-Otaibi, A.M.Al-Mayouf, M.Khan, A.A.Mousa, S.A. Al-Mazroa, and H. Z. Alkhathlan, Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. Arab journal of chemistry, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.01.015, Vol. 7, no 3, p. 340–346.

[4] R.B.Soltani, P.R.Srabadi, Z.Shahpiri, A.M.Marques, R. Rahimi, and M. H. Farzaei, Aloysia citrodora Paláu (Lemon verbena): A review of phytochemistry and pharmacology.Journal of Ethnopharmacol Aug. 2018, vol. 222, p. 34–51.

[5] K.Morakchi, A.Hamel, A.Zazoua, R.Kherrat, Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, Université Badji Mokhtar-Annaba, Revue des Energies Renouvelables, 2008, Vol. 11, no 3, p. 357-362.

[6] S. AUDISIO, H.MAZILLE et C. SINICKI, «Corrosion des métaux et alliages, corrosion et génie industriel,» Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, document de stage, formation continue, 1984.

[7] D. LANDOLT, «Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux),» Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1965, p 165-205.

[8] E. H. Norman, "NACE Materials Protection Glossary of corrosion Terms", 1965, Vol. 4, no 1, p. 79-80.

[9] G.Bahlakeh, B.Ramezanzadeh, A.Dehghani et M.Ramezanzadeh, Novel costeffective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution : detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations, J. Mol. Liq, 2019, vol. 283, p. 174-195.

[10] : C.ZENASNI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères a base du poly (4-vinylpyridine), Mémoire de Master en Chimie Macromoléculaire, Université abou-bakr belkaid -Tlemcen, 2013, p 55.

[11] : S.CHEBLI, Etude de l'efficacité de l'action inhibitrice d'opuntia focus indiça sur la corrosion des aciers AC283 et X70 dans différents milieux corrosifs, Mémoire Master en Analyse et chimique, université de 20 Août 1955-Skikda, 2015, p 154.

[12] A.DIDI, F.HAMADI, Etude de corrosion bactérienne champs Hassi Messaoud, Mémoire de Master en Mécanique Chantier Pétrolier, Université Kasdi Merbah-Ourgla, 2018, p 8.

[13] A.Oiravots, S.M.Hoseinieh, M.Peikari, S.R.Shadiadeh et S.J.Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α-d-Glucose and Tannic acid), Corros.Sci, 2009, vol. 51, no 9, p. 1935-1949.

[14] I.Ahamad, R.Prasad et M.A.Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, Corros.Sci, 2010, Vol. 52, no 3, p. 933-942.

[15] A.BENSAHA, A.SABROU, Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca, Mémoire de Master en Génie chimique, Université de Ghardaïa, Septembre 2020, p 30-35-36.

[16] C.FIAUD, C.LEMAITRE, N. PEBERE : Inhibiteur de corrosion, In : G.BERANGER, H. MAZILLE, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des matériaux, Hermés Science Publication. 2002. Lavoisier, Paris.

[17] E. H. Norman ,"NACE Materials Protection Glossary of corrosion Terms", 1965, Vol. 4, no 1, p. 79-80.

[18] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion .Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 1990, no M160, p. 16.

[19] K.RAHMOUNI, Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Décembre 2005.

[20] M. FAUSTIN. Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées). Thèse de doctorat. Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane. Janvier 2013.

[21] D. LANDOLT, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux(TM volume 12)**,** 1st Edition, 1993. Alden Press, Oxford. p. 489.

[22] C.FIAUD, C.LEMAITRE, N.PEBERE, Inhibiteurs de corrosion, In : G. BERANGER, H. MAZILLE, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications. 2002. p 245-266.

[23] F. CONSTANTIN. Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat. En cotutelle Franco-Roumaine. 2011. p 28.

[24] C. Fiaud. Inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, 1999-2000, vol. M-160.

[25] F. GOUDJIL, S. ZAITRI, Utilisation des huilles essentielles des plantes comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide, Mémoire de Master en Génie chimique, Université A. MIRA-Bejaia, 2020, p 22.

[26] O. GARI, Amélioration des propriétés phyico-chimique et anticorrosives du revétement du polypyrrole électrdéposé sur l'acier inoxydable 304. Thése de doctorat. Université de Tunis El Manar et Université de franche-comté. 2015.

[27] Electrodéposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (Urtica dioica L.). Application de l'extrait à la corrosion - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Formation-des-couches-barrieres-A-cathodiques-et-B-anodiques-interferant-avec-les_fig7_337076695 [accessed 4 Apr, 2023].

[28] M. SAHRAOUI. Etude de l'action des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu acide. Thèse de doctorat. Université des frères Mentouri-Constantine 1. Juin 2022.

[29] I.KHALFAOUI ,Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl, Mémoire de master en chimie des matériaux , Université Mohamed Khider-biskra ,2019, p 22-23.

[30] F.KAOUDJ, H. ZIOUI, Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H_2SO_4, Mémoire de Master en Génie chimique, Université A. M. OULHADJ-Bouira, 2020, p 23-24.

[31] F.BOUMEGUET, D.IABBASSEN, Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie, Mémoire de Master en Génie chimique, Université A. MIRA-BEJAIA, 2017, p 22-23.

[32] J. BERNARD, A. MICHEL. Métallurgie Générale, Ed. Masson. 1991. Paris.

[33] S. GUESSABI, H. LAIB, O. N'CIB, Protection contre la corrosion de l'acier AX70 par inhibiteur vert, Mémoire de Master en Génie chimique, Université 20 août 1955-Skikda, 2022, p 37-38.

[34] Manuel d'Usine de « EL HADJAR6ANNABA », 2014.

[35] S.GUESSABI, O.N'CIB, H.LAIB, Protection contre la corrosion de l'acier AX70 par inhibiteur vert, Mémoire de Master en Génie chimique, Université de 20 Août 1955-Skikda, 2022, p 45.

[36] P. ISERIN, F. MOULARD, R. RACHEL, M. BIAUJEAUD, J. RINGUET. Bloch, E.YBERT, P.VICAN, M. MASSON, F.MOULARD, J-P RESTELLINI et A. BOTREL, La rousse : encyclopédie des plantes médicinales, identification, préparation, soins, Edition 2. Paris, 2001, p 155-291.

[37] Wikipédia. 2008. L'encyclopédie libre (enligne) http://www.wikipédia.com, (consulté le 20 mars 2023 à 2:15).

[38] L.T BLOEDON & P.SZAPARY, O.FLAXSEED and cardiovascular risk, Nutrition Review, 2004, 62(1), p 18-27.

[39] ROBERTO, Les plantes médicinales, Guide vert, Solar, Paris, 1982, p 500.

[40] L. PIERRE & L. LIS, Secrets des plantes, France, Artémis, 2011, p 54.

[41] Y. COSKUNER & E.KARABABA, Some physical properties of flaxseed (Linu usitatissimum.L). Journal of Food Engineering 78(3), 2007, p 1067-1073.

[42]. F.Krid, E.Zouaoui, M.S.Medjram, Aqueous extracts of opuntia ficus_indica as green corrosion inhibitor of A283C carbon steel in 1N sulfiric acid solution, chem. Chem. Technol, 2018, vol. 12, no. 3, p. 405.

[43] H.MESSIKH, protection du cupronickel (70/30) contre la corrosion dans un milieu NaCl 3% par l'extrait des écorces de grenade (Punicia Granatum), Master en génie chimique, Université 20 Août 1955-Skikda, 2018, p 32.

[44] N.ARBAOUUI, Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien, Magister, Université de Ouargla, 2004, p 40-42.

[45] A.KOUSKOUS, Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait brut de Punica Granatum vis-à-vis de la corrosion du cupronickel 90/10 en solution de NaCl 3% , Master en Chimie organique appliquée, Université Ziane Achour-Djelfa, 2014, p 48-59.

[46] F.BENTISS, Synthèses organiques, Etudes des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, Thèse d'habitation à diriger des recherches, Université des sciences et technologies de Lille, 2006.

[47] M.KHALED, L'inhibition De La corrosion Par Des lons Dithiolylium Synthétisés, Mémoire de Magister, Université d'Ouargla, 2009, p 12-13.

[48] S.OUCHENANE, Etude de l'influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E. COLI, Master en Chimie-Physique des matériaux, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2013, p 104.