

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE 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

### THEME

**Étude de l'action anti corrosion d'une plante médicinale  
(*foeniculum vulgare*) sur un matériau métallique (A350 LF2 CL1) dans l'HCl 1M.**

Soutenu le /07/2023

Réalisé par :

NOUICER Mountaha

RAMDANE Zineb

KAOUANE Nadjma

Encadré par :

Dr. DOB Karima

**Année Universitaire 2022-2023**




## *REMERCIEMENT*

*En premier lieu, nous tenons à remercier **ALLAH**,  
notre créateur, pour nous avoir donné la force  
d'accomplir ce travail.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à notre  
encadrant **Dr .DOB. K** pour sa compréhension, sa patience,  
ses remarques qui ont été précieuses, son soutien dans  
les moments très difficiles.*

*Nos plus sincères remerciements vont également à tous les  
enseignants du département de Génie  
des procédés, surtout **Md Krid** qui nous ont aidé, conseillé  
et guidé a fin de finaliser se présent mémoire dans  
de bonnes conditions. Ainsi à tous ceux qui nous ont aidés  
de près ou de loin.*



## Dédicace

*Au début, je remercie ALLAH qui grâce à son aide, à terminer ce travail.*

*Je dédie ce modeste travail à me guidé vers le droit chemin, à mon père,  
Driss.*

*A ma très chère mère, Nadjouda, pour son soutien sans limite.*

*A mon cher père, mon tout, autant d'expressions ne vous donnent pas votre  
droit à votre rôle important dans ma vie. Je vous souhaite bonne santé  
et longue vie.*

*A ma chère mère, pour votre soutien pendant toutes ces années, j'ai  
toujours suivi Vos conseils et terminé les étapes de mon succès  
en ce jour grâce à vous.*

*A mon frère Mohanned*

*A mon seul frère loin de notre maison, proche de mon cœur, mon soutien,  
vous me manque, je vous souhaite tout le meilleur dans votre vie.*

*A ma petite sœur Walae*

*A ma seule petite sœur, je vous souhaite tout le meilleur dans votre vie.*

*A mes amis*

*Commencez par la proche Sakina qui est toujours à côté de moi et de l'autre  
Meriem, je vous félicite pour votre diplôme.*

*A mes collègues*

*A toute ma famille*

*Nouicer Mountaha*



## *Dédicace*

*Grâce à mon Dieu « le tout puissant »*

*Je dédie ce travail*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, mon soutien, ma Vie et mon bonheur ; maman que j'adore.*

*A mon très chère père « Messoude »*

*A mes très chers frères « Ilyes », « Ayoub »*

*A mes très chères sœurs « Maha », « Mekka »*

*A mes chères tante « Nasira » et son mari oncle « Malek »*

*Que dieu les protège*

*A mes très chères cousins « Amal », « Anouar »*

*A tous ceux qui croient à la beauté de leurs rêves*

*Kaouane Nedjma*

# Dédicace

*Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé. Je le dédie à toutes personnes qui me sont Chère ; Aux deux êtres les plus chers au monde qui ont donnés sens à mon existence, et qui m'ont soutenu nuits et jours durant tout mon parcours. Ma très chère mère qui a consacré sa vie pour bâtir la mienne, je lui serai éternellement reconnaissante, merci maman . Mon très cher père qui m'a donné un magnifique modèle de volonté, merci baba, Avec mes prières qu'ils soient toujours en bonne santé.*

*A tout ma famille*

*Merci pour votre soutien constant, je vous dédie mon succès.*

*A mon mari*

*Plus que merci, je dédie ce travail mon mari, mon amour, votre précieuse aide, votre compréhension. Merci d'être là tous les jours et d'être toujours à mes côtés pour traverser ces étapes de ma vie.*

*A mes collègues*

*Je vous souhaite un bel avenir.*

*A mes amis*

*Mes amis je vous souhaite tout le meilleur dans votre vie.*

*Ramdane Zineb*

## ملخص

الغرض من هذا العمل هو دراسة فعالية المانع الأخضر لـ *Foeniculum Vulgare* على تآكل فولاذ A350 LF2 CL1 في وسط حمضي (HCl 1M)، باستخدام تقنية فقدان الوزن لحساب سرعة التآكل وفعالية المثبط. تغيير العوامل مثل درجة الحرارة، التركيز وقت الغمر يؤثر على عملية التثبيط. النتائج التي تم الحصول عليها تعكس الكفاءة العالية لمستخلص الزيت والبوليفينول. من ناحية أخرى، تزداد الكفاءة التثبيطية عند زيادة تركيز المانع لتصل الفعالية عند الزيت الى % 88 و % 92 عند البوليفينول وذلك عند تركيز اقصى قدره 0,8 g/L, زيادة درجة الحرارة تقلل من فعالية التثبيط. ترتبط حماية الفولاذ هنا بامتصاص الجزيئات العضوية على سطح المعدن حيث توضح قيم المعلومات الديناميكية الحرارية أن هذا الامتصاص يتبع نموذج لانجموير.

**الكلمات المفتاحية:** تثبط، التآكل، مستخلص النبتة، الامتزاز، لانجموير.

## Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur vert *Foeniculum Vulgare* sur la corrosion de l'acier A350 LF2 CL1 en milieu acide (HCl 1M), en utilisant la technique de gravimétrique pour calculer la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice. Le changement des paramètres tel que la concentration, la température et le temps d'immersion affectent le processus de corrosion. Les résultats obtenus reflètent la grande efficacité de l'extrait d'huile et le polyphénol. Par contre, l'efficacité inhibitrice augmente en augmentant la concentration de l'inhibiteur, à une concentration optimale de 0,8g/l, l'efficacité de l'huile est de 88%, le polyphénol est de 92% et l'augmentation de la température la diminue. La protection de l'acier est liée à l'adsorption de molécules organiques à la surface du métal où les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que cette absorption est suit le modèle de Langmuir.

**Mots-clés :** L'inhibition de la corrosion, l'extrait de plante, l'adsorption, Langmuir.

## **Abstract**

The objective of this work is to study the efficiency of the plant inhibitor of *Foeniculum Vulgare* on the corrosion of **A350 LF2 CL1** steel in acid medium (HCl 1M), using the gravimetric technology to calculate corrosion rate and inhibitory effectiveness when changing parameters that may have an impact on this process such concentration, temperature and immersion time . The results obtained reflect the high efficiency of oil extract and polyphenols. In the other hand, the inhibitory effectiveness is increased by increasing the concentration of the inhibitor, at a concentration of 0.8g/l the efficiency of the oil is 88% and the polyphenol is 92%, and the temperature increase reduces it. The protection of steel here is related to the adsorption of the inhibitor molecules on the surface of the metal where the values of thermodynamic parameters demonstrated that this adsorption is it pursue Langmuir model.

**Keywords:** Inhibition of corrosion, plant extract, adsorption, Langmuir.

# Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Liste des abréviations

Introduction générale ..... 1

Références bibliographiques..... 3

## **Chapitre I : Généralité sur la corrosion des métaux et les moyens des protections**

I.1 Introduction..... 4

I.2 Généralité sur la corrosion..... 5

I.2.1 Définition de la corrosion..... 5

I.2.2 L'importance d'étudier la corrosion..... 6

I.2.3 Cause de la corrosion..... 6

I.2.4 Les types de corrosion..... 7

I.2.4.1 Corrosion chimique..... 7

I.2.4.2 Corrosion biochimique (bactérienne)..... 7

I.2.4.3 Corrosion électrochimique (humide) ..... 7

I.2.5 Les différentes formes de corrosion (morphologie)..... 8

I.2.5.1 Corrosion généralisée (uniforme)..... 8

I.2.5.2 Corrosion localisée..... 9

I.2.5.3 Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)..... 9

I.2.5.4 Corrosion par piqûres..... 10

I.2.5.5 Corrosion caverneuse (crevasses).....	10
I.2.5.6 Corrosion inter granulaire.....	11
I.2.5.7 La corrosion sous contrainte.....	11
I.2.5.8 Corrosion érosion.....	12
I.2.5.9 Corrosion sélective.....	12
I.2.5.10 Corrosion frottement .....	12
I.2.6 Facteurs de corrosion.....	13
I.2.7 Mécanisme de corrosion.....	14
I.2.8 Les paramètres physico-chimiques.....	15
I.2.8.1 Le pH .....	15
I.2.8.2 La température.....	16
I.2.9 Les alliages d'aciers.....	17
I.2.10 Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides.....	17
I.2.11 Protection contre la corrosion.....	18
I.3 Les inhibiteurs de corrosion.....	19
I.3.1 Définition.....	19
I.3.2 Fonctions essentielles.....	20
I.3.3 Conditions d'utilisation .....	20
I.3.4 Utilisation industrielles courantes .....	21
I.3.5 Classification des inhibiteurs.....	21
I.3.5.1 Classification selon la nature des inhibiteurs .....	22
I.3.5.2 Classification selon la réaction partielle .....	23
I.3.5.3 Classification selon le domaine d'application.....	24

I.3.5.4 Classification selon le mécanisme réactionnel .....	26
I.3.6 Isothermes d'adsorption.....	27
I.3.7 Limitation des inhibiteurs classiques.....	28
I.3.8 Les inhibiteurs verts de corrosion.....	28
Références bibliographies.....	32

## **Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales**

II.1 Introduction.....	40
II.2 Les plantes médicinales.....	40
II.2.1 Définition.....	40
II.2.2 Aperçu historique des plantes médicinales.....	40
II.3 Aperçu botanique de la plante <i>Foeniculum vulgare</i> .....	41
II.3.1 Historique.....	41
II.3.2 Origine et répartition géographique.....	41
II.3.3 Description.....	41
II.3.4 Classification de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	42
II.3.5 Composition de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	43
II.4 Préparation de l'inhibiteur.....	43
II.4.1 Aperçu de la distillation.....	43
II.4.2 Procédé d'extraction de l'huile essentielle de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	44
II.4.3 Procédé d'extraction de polyphénol de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	47
II.5 Matériels et méthodes.....	48
II.5.1 Matériaux.....	48
II.5.2 La gravimétrie.....	49

II.6 Préparation des échantillons.....	50
II.7 Milieu d'étude.....	50
II.7.1 Préparation de la solution corrosif.....	50
II.8 Mode opération.....	51
II.9 L'effet de la température.....	52
Références bibliographies.....	54

### **Chapitre III: Résultats et Interprétations**

III.1 Introduction.....	57
III.2 Résultats et Interprétations.....	57
III.2.1 Etude gravimétrique.....	57
III.2.1.1 Etude de l'effet inhibiteur du l'huile essentielle de <i>foeniculum vulgare</i> sur la corrosion de l'acier A350 dans l'HCl 1M.....	57
III.2.1.1.1 Influence de la concentration d'huile essentielle.....	57
III.2.1.1.2 Influence du temps d'immersion .....	59
III.2.1.1.3 Isotherme d'adsorption pour huile essentielle.....	60
III .2.1.1 .4 Les paramètres thermodynamiques.....	63
III.2.1.2 Etude de l'effet inhibiteur polyphénols de <i>foeniculum vulgare</i> sur la corrosion de l'acier A350 dans l'HCl 1M.....	65
III.2.1.2.1 Influence de la concentration de polyphénol.....	65
III.2.1.2.2 Influence du temps d'immersion.....	66
III.2.1.2.3 Isotherme d'adsorption pour l'extrait polyphénolique .....	68
III.2.1.2.4 Effet de la température.....	70
III.2.1.3 Etude Comparative.....	74
Références bibliographies.....	77

Conclusion générale.....	80
--------------------------	----

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Schémas des différentes morphologies de corrosion.....	8
<b>Figure I.2</b> : Les différentes formes de la corrosion localisée.....	9
<b>Figure I.3</b> : Corrosion par piqûre.....	10
<b>Figure I.4</b> : Corrosion caverneuse.....	11
<b>Figure I.5</b> : Corrosion sous contrainte.....	12
<b>Figure I.6</b> : Facteurs de corrosion.....	14
<b>Figure I.7</b> : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.....	16
<b>Figure I.8</b> : Propriétés fondamentales des inhibiteurs.....	20
<b>Figure I.9</b> : Classification des inhibiteurs de corrosion.....	22
<b>Figure I.10</b> : Illustration des effets des inhibiteurs inorganiques anodiques et leur mécanisme d'action.....	23
<b>Figure I.11</b> : Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques.....	24
<b>Figure I.12</b> : Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique.....	27
<b>Figure I.13</b> : Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion.....	29
<b>Figure II.1</b> : Plante de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	42
<b>Figure II.2</b> : Parties aériennes de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	42
<b>Figure II.3</b> : Classification de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	42
<b>Figure II.4</b> : La structure chimique de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	43
<b>Figure II.5</b> : Schéma distillation simple.....	44
<b>Figure II.6</b> : Les graines du <i>Foeniculum vulgare</i> avant et après broyage.....	45

<b>Figure II.7 :</b> Agitation de la solution.....	45
<b>Figure II.8 :</b> Filtration de l'inhibiteur.....	46
<b>Figure II.9 :</b> Distillation de solution.....	46
<b>Figure II.10 :</b> L'huile essentielle de <i>Foeniculum vulgare</i> .....	46
<b>Figure II.11 :</b> Une balance électronique.....	47
<b>Figure II.12 :</b> Filtration de l'inhibiteur.....	47
<b>Figure II.13 :</b> Le polyphénol.....	48
<b>Figure II.14 :</b> Les échantillons.....	50
<b>Figure II.15 :</b> Solution corrosif.....	51
<b>Figure II.16 :</b> Technique de la perte de masse.....	51
<b>Figure II.17 :</b> Les tests dans l'intervalle de température.....	53
<b>Figure III.1 :</b> Présentation graphique de l'évaluation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'huile essentielle.....	58
<b>Figure III.2 :</b> L'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur.....	60
<b>Figure III.3 :</b> L'isotherme d'adsorption de Freundlich obtenu en présence de l'inhibiteur dans l'HCl 1M à T= 25 C°. .....	61
<b>Figure III.4 :</b> L'isotherme d'adsorption de Langmuir obtenu en présence de l'inhibiteur dans l'HCl 1M à T= 25 C°. .....	62
<b>Figure III.5 :</b> L'isotherme d'adsorption de Temkin obtenu en présence de l'inhibiteur dans l'HCl 1M à T= 25 C°. .....	62
<b>Figure III.6 :</b> Influence de la concentration de polyphénol sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier A 350.....	65
<b>Figure III.7 :</b> L'effet du temps d'immersion d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier A 350.....	67

<b>Figure III.8 :</b> L'isotherme d'adsorption de Freundlich obtenu en présence d'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à T= 25 C°.....	68
<b>Figure III.9 :</b> L'isotherme d'adsorption de Langmuir obtenu en présence d'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à T= 25 C°.....	68
<b>Figure III.10 :</b> L'isotherme d'adsorption de Temkin obtenu en présence d'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à T= 25 C°.....	69
<b>Figure III.11 :</b> L'effet de la température sur la vitesse de corrosion.....	71
<b>Figure III.12 :</b> Efficacité inhibitrice en fonction de température $E\%=f(C)$ .....	71
<b>Figure III.13 :</b> Tracé d'Arrhenius de $\ln V_{\text{corr}}$ en fonction de l'inverse de la température en absence et présence polyphénol.....	72
<b>Figure III.14 :</b> La variation de $\ln \frac{V_{\text{corr}}}{T}$ en fonction $\frac{1}{T}$ sans et avec inhibiteur.....	73
<b>Figure III.15 :</b> Histogrammes représentative de la comparaison de la vitesse de l'efficacité inhibitrice entre polyphénol et le l'huile essentielle du <i>foeniculum vulgare</i> en fonction de différentes concentrations d'inhibiteur dans un milieu HCl pendant 1h.....	75
<b>Figure III.16 :</b> Histogrammes représentative de la comparaison de la vitesse de corrosion entre polyphénol et le l'huile essentielle du <i>foeniculum vulgare</i> en fonction de différentes concentrations d'inhibiteur dans un milieu HCl pendant 1h.....	76

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Types de revêtements.....	19
<b>Tableau I.2</b> : L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans milieux acides.....	29
<b>Tableau II.1</b> : Composition chimique de l'acier A350 LF2 CL1.....	48
<b>Tableau II.2</b> : Teste mécanique de l'acier A350 LF2 CL1.....	49
<b>Tableau III.1</b> : Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans l'HCl 1M en fonction de la concentration d'huile essentielle pendant 1heur à température ambiante.....	58
<b>Tableau III.2</b> : Les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour des différents temps d'immersion.....	59
<b>Tableau III.3</b> : Coefficient de corrélation obtenu à partir des différentes isothermes en présence l'huile essentielle .....	63
<b>Tableau III.4</b> : Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption d'huile essentielle sur la surface de l'acier A350 dans la solution l'HCl 1M.....	64
<b>Tableau III.5</b> : Les paramètres de la corrosion mesurés par gravimétrie de l'acier A350 dans l'HCl 1M pendant 1h en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur.....	65
<b>Tableau III.6</b> : La variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion l'acier A350 sans et avec une concentration de 0.8 g /l d'inhibiteur dans HCl en fonction de temps d'immersion.....	66
<b>Tableau III.7</b> : Coefficient de corrélation obtenu à partir des différentes isothermes en présence d'extrait polyphénolique. ....	69
<b>Tableau III.8</b> : Paramètres thermodynamique ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) relatifs à l'adsorption de inhibiteur sur la surface de l'acier A350 à températures 25 C°.....	69
<b>Tableau III.9</b> : Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sans et avec la concentration optimale de l'inhibiteur à pendant 1heure.....	70

**Tableau III.10 :** Paramètres thermodynamique obtenu en présence et en absence de polyphénol dans l'HCl 1M à T=25 C°.....74

**Tableau III.11 :** Comparaison de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice entre polyphénol et l'huile essentielle du *foeniculum vulgare* en fonction des différentes concentrations d'inhibiteur dans un milieu HCl 1 M pendant 1h.....75

## Liste des symboles

C : Concentration	[g/l]
K : Constante d'équilibre de la réaction	[-]
R : Coefficient de corrélation	[-]
R : Constante des gaz parfait	[J/K.mol]
$\Delta m$ : Différence entre masse initiale et finale	[g]
E : Efficacité inhibitrice	[%]
$\Delta G^{\circ}_{ads}$ : Energie d'adsorption libre	[Kj/mol]
$\Delta H^{\circ}_{ads}$ : L'enthalpie standard d'adsorption	[Kj/mol]
$\Delta S^{\circ}_{ads}$ : L'entropie standard d'adsorption	[Kj/mol.K]
$\Delta H_a$ : L'enthalpie standard d'activation	[Kj/mol]
$\Delta S_a$ : L'entropie standard d'activation	[Kj/mol.K]
$E_a$ : L'énergie d'activation apparente	[Kj/mol]
M : La masse	[g]
$\theta$ : Taux de recouvrement	[%]
T : Température	[k]
t : Temps	[h]
$V_{corr}$ : Vitesse de corrosion	[g/cm <sup>2</sup> .h]
$V_{sans\ inb}$ : Vitesse de corrosion en absence l'inhibiteur	[g/cm <sup>2</sup> .h]
S : Surface	[cm <sup>2</sup> ]

## Liste des abréviations

**ASTM** American Society for Testing and Materials

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La corrosion apparaît depuis toujours comme un mal mystérieux dans le monde, et malgré les progrès et les développements technologiques modernes, elle demeure toujours le sujet majeur dans de nombreux travaux parce qu'elle reste un problème constant, continu et souvent difficile à éliminer complètement. Elle peut causer de diverses formes de dommages qui sont des fois irréversibles à l'environnement et même en vie humaine, entraînant des pertes de matériaux, d'énergie, d'argent, d'équipement, de matériaux de construction et des perturbations de bon fonctionnement des machines et peut provoquer aussi des problèmes à la santé comme la pollution et la contamination [1].

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel est très large à cause de leurs caractères mécaniques et chimiques. On trouve par exemple des conduites métalliques qui transportent des différents produits chimiques, des colonnes pour opérations unitaires.

Bref toutes les installations industrielles sont construites essentiellement des métaux. Ce pendant avec le temps on observe une détérioration de ces installations à cause de plusieurs facteurs dont la corrosion reste le facteur prédominant. Pour remédier aux problèmes liés à la corrosion, on change le métal utilisé dans le plus part des cas, mais cette méthode s'avère très coûteuse, ce qui nous conduit à chercher d'autres moyens plus efficaces [2].

En matière de protection, les inhibiteurs verts constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. L'emploi de ces derniers est conditionné par certains paramètres comme le non toxicité, l'efficacité à faible concentration, la stabilité en présence des autres constituants. La tendance actuelle est axée sur l'usage d'inhibiteurs verts ou amis de l'environnement. Ce sont des substances non toxiques et aptes à assurer une bonne protection des métaux et alliages [3].

La plupart des inhibiteurs de corrosion efficaces en milieux acides sont des composés organiques; ils agissent par adsorption sur la surface métallique conduisant à un blocage des sites actifs de corrosion [4].

Les extraits de plantes sont devenus importantes comme source d'inhibition écologiquement acceptable, facilement disponible et utilisable pour une vaste gamme de prévention de la corrosion. Les constituants photochimiques abondants dans les extraits de plantes, possèdent un potentiel considérable d'intérêt industriel incontestable [5].

L'objectif de notre travail est d'étudier l'action de l'acide HCl sur l'acier et avec ajout d'inhibiteur de corrosion à différentes températures et différentes concentrations.

Le présent travail s'inscrit donc dans l'axe de recherche de nouveaux types d'inhibiteurs de corrosion à base de plantes qui peuvent retarder ou arrêté la corrosion des aciers. Pour cela une plante *Foeniculum vulgare* a fait l'objet d'une étude gravimétrique. Concrètement nous avons choisi l'extrait de cette plante pour protéger l'acier au carbone de type **A350 LF2 CL1**.

Nous avons structuré la présentation de ce travail en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion des aciers avec les principaux mécanismes et à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme moyen de protection.
- Le second chapitre introduit les principales méthodes d'étude des inhibiteurs ainsi que les conditions expérimentales adoptées.
- Le dernier chapitre dans laquelle sont présentés résultats et interprétation : discussions, commentaires et comparaisons des résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

**Références bibliographies**

[1] Doring, Evert DD, ed. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories, "Forward", Elsevier, 2018.

[2] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, CRC Press (2007), <https://doi.org/10.5860/choice.45-0897>.

[3] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. PPUR presses polytechniques, 2003.

[4] E1-Etre, A. and A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol: L-1 hydrochloric acid solution. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. 25(3): p. 373-380.

[5] Rose, K., et al., Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. Journal of Molecular Liquids, 2016. 214 : p. 111-116.

# **Chapitre I :**

**Généralité sur la corrosion  
des métaux et les moyens des  
protections**

## **I.1 Introduction**

La corrosion est un problème commun affronté par tous les pays du monde, au cours duquel des réactions chimiques ou électrochimiques se produisent entre les matériaux et l'environnement provoquant des dommages et des dégradations des matériaux à divers degrés. En raison de l'application large des matériaux, en particulier les matériaux métalliques, les problèmes de corrosion concernent presque tous les secteurs de la vie.

Ils peuvent entraîner des dommages structurels des matériels et des défaillances des installations d'ingénierie, une diminution de leur durée de vie et peut entraîner aussi des fuites de matières dangereuses telles que le pétrole et le gaz qui provoquent des accidents catastrophiques et une pollution de l'environnement et considéré également une menace majeure pour la sécurité des personnes et leurs possessions [1].

## **I.2 Généralité sur la corrosion**

### **I.2.1 Définition de la corrosion**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même [2].

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [3].

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.) [4].

**I.2.2 L'importance d'étudier la corrosion**

Il y a trois raisons essentielles pour étudier la corrosion, trois de ces raisons sont basées sur des enjeux sociaux concernant :

- La vie humaine et la sécurité ;
- La conservation des matériels ;
- La troisième raison c'est que la corrosion est intrinsèquement phénomène difficile à comprendre et son étude est intéressante et est un challenge [5].

**I.2.3 Cause de la corrosion**

Les causes de la corrosion sont complexes et varient selon les industries.

Voici quelques exemples propres à des industries spécifiques :

- Dans la construction, la corrosion se produit souvent en raison de l'exposition des métaux aux éléments extérieurs et à des températures extrêmes ;
- L'exploitation minière souterraine se caractérise par un milieu aquatique acide (souvent riche en chlorures et sulfates), combiné à une humidité et à des températures élevées ;
- Dans l'industrie forestière, la corrosion se manifeste fréquemment dans des endroits éloignés. L'équipement étant stationné sur l'herbe ou sur le sol est exposé à une grande quantité d'humidité pendant la nuit. Cela risque de corroder les systèmes mécaniques et les composants intégrés, les conditions environnementales influentes également sur les taux de corrosion et la propagation [6].

Un environnement corrosif se caractérise par un ou plusieurs éléments suivants :

- Humidité ;
- Températures extrêmes ;
- Humidité de surface ;
- Particules en suspension dans l'air ;
- Sel ;

- Lubrifiants industriels [6].

## **I.2.4 Les types de corrosion**

La corrosion d'un métal ou alliage pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique et biochimique [7].

### **I.2.4.1 Corrosion chimique**

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non-électrolyte [8].

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [9].

### **I.2.4.2 Corrosion biochimique (bactérienne)**

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [8].

### **I.2.4.3 Corrosion électrochimique (humide)**

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présent une dissymétrie de composition. L'existence de cette hétérogénéité détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anode et cathode dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées) [10].

### I.2.5 Les différentes formes de corrosion (morphologie)

Il existe plusieurs formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [11].

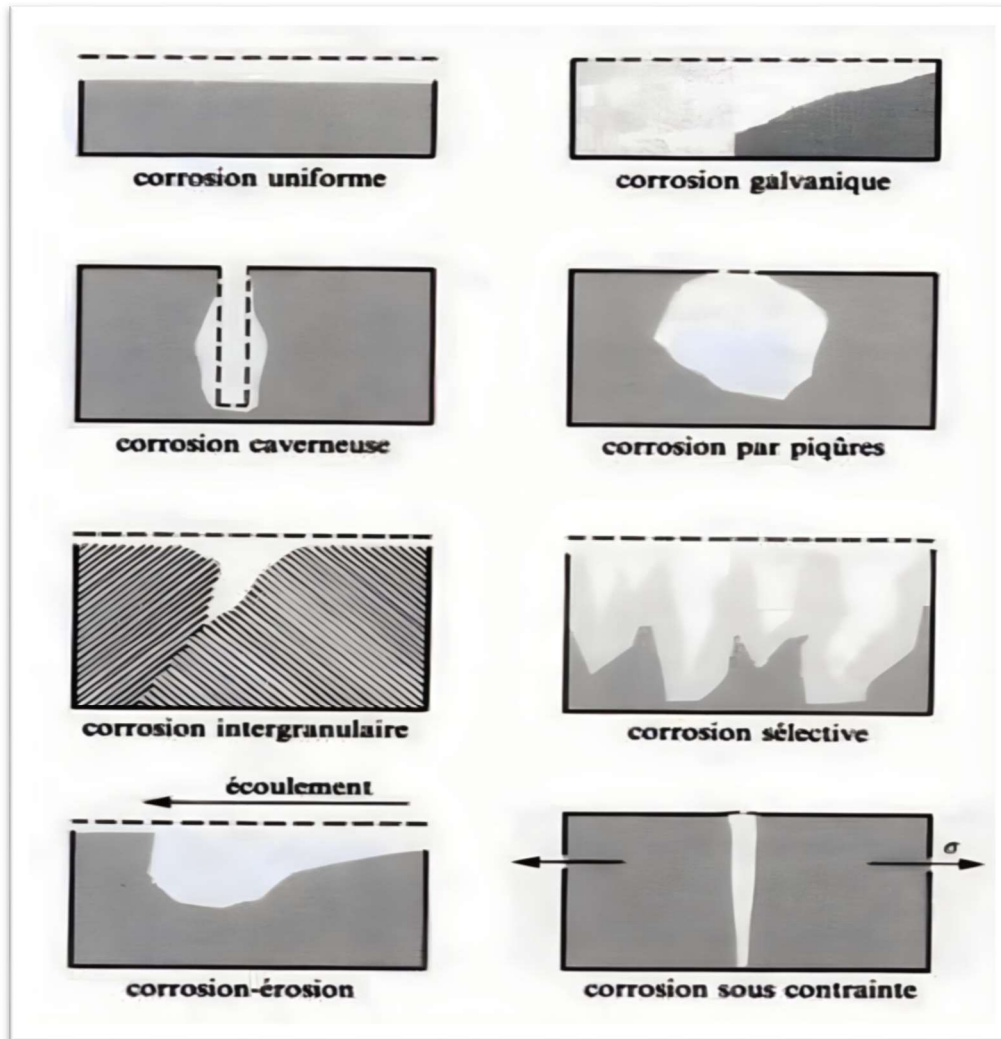


Figure I.1 : Schémas des différentes morphologies de corrosion [12].

#### I.2.5.1 Corrosion généralisée (uniforme)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [13].

La corrosion générale des matériaux se produit plus rapidement dans les milieux acides ou alcalins.

### 1.2.5.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée est relative à la corrosion générale, mais sa caractéristique n'est que limitée ou concentrée dans des parties particulières du métal, tandis que le reste de la surface n'est presque pas endommagé ou légèrement corrodé [14].

Cette corrosion localisée se produit sur des sections spécifiques de la surface en raison de deux conditions générales :

- Une condition non-homogène pour le matériau ou l'environnement ;
- Une attaque localisée spécifique due à la présence d'espèces agressives [15].

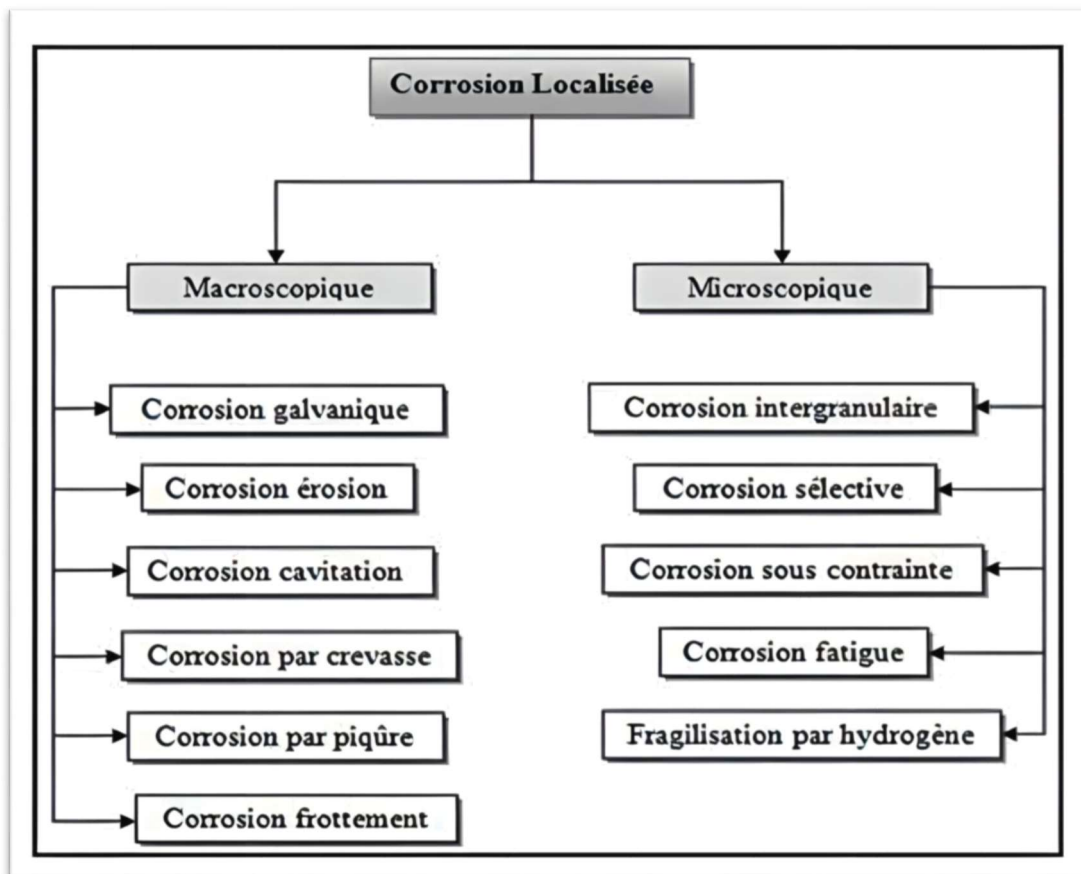


Figure I.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée [16].

### 1.2.5.3 Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

La corrosion galvanique, appelée aussi la corrosion bimétallique, c'est un type de corrosion localisée qui peut se produire lorsque deux métaux différents sont en contact dans un électrolyte [8].

Une pile électrochimique est créée lorsque deux métaux de natures différentes sont mis en contact. Un des métaux s'oxyde et se dissout (anode), tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode), et éventuellement formation d'une couche de produits de réaction (des espèces chimiques de la solution se réduisent et se déposent) [9].

#### I.2.5.4 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.

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 [7].

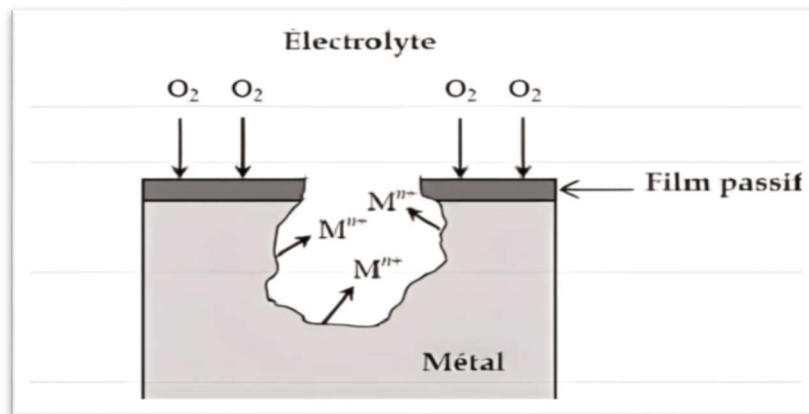


Figure I.3 : Corrosion par piqûre [17].

#### I.2.5.5 Corrosion caverneuse (crevasses)

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée liée à la présence d'interstices étroites (trous / crevasses) formés entre les métaux de même différents nature ou entre un métal et non-métal, en présence d'un milieu corrosif stagnant dans des interstices [18,19].

Il existe de principaux facteurs qui influencent sur la corrosion caverneuse tels que :

- Matériaux : composition d'alliage, structure métallographique ;

- Conditions environnementales telles que pH, concentration en oxygène, concentrations en halogénures, température ;
- Caractéristiques géométriques des crevasses (taille de l'espace, sa profondeur et la surface) ;
- Le type de crevasse (métal-métal / métal-non-métal) [20].



**Figure I.4 :** Corrosion caverneuse [21].

#### **I.2.5.6 Corrosion inter granulaire**

La corrosion inter granulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.) [9].

#### **I.2.5.7 La 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 [22].

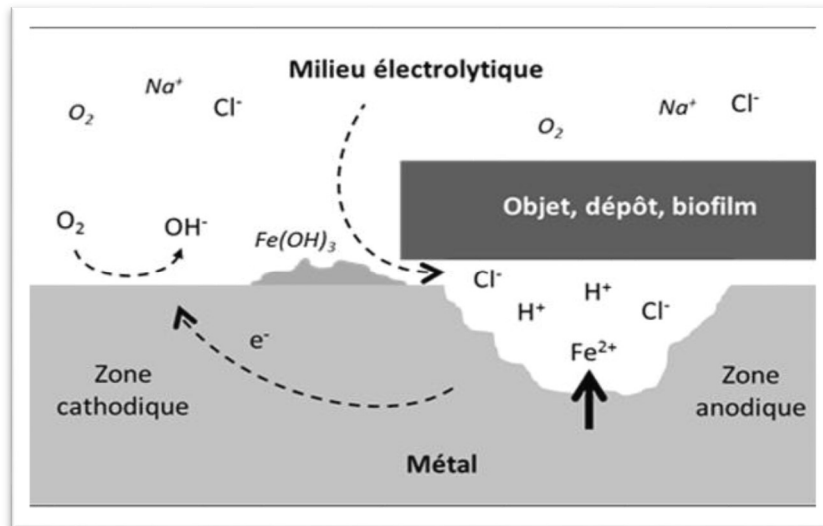


Figure I.5 : La corrosion sous contrainte [22].

#### I.2.5.8 Corrosion érosion

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [23].

#### I.2.5.9 Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un élément de l'alliage, les autres éléments restent non attaqués qui est accompagnée par la formation de pores au niveau de la structure métallique et perd sa résistance [24,25].

#### I.2.5.10 Corrosion frottement

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément :

- L'existence d'une pression de contact entre les deux métaux ;

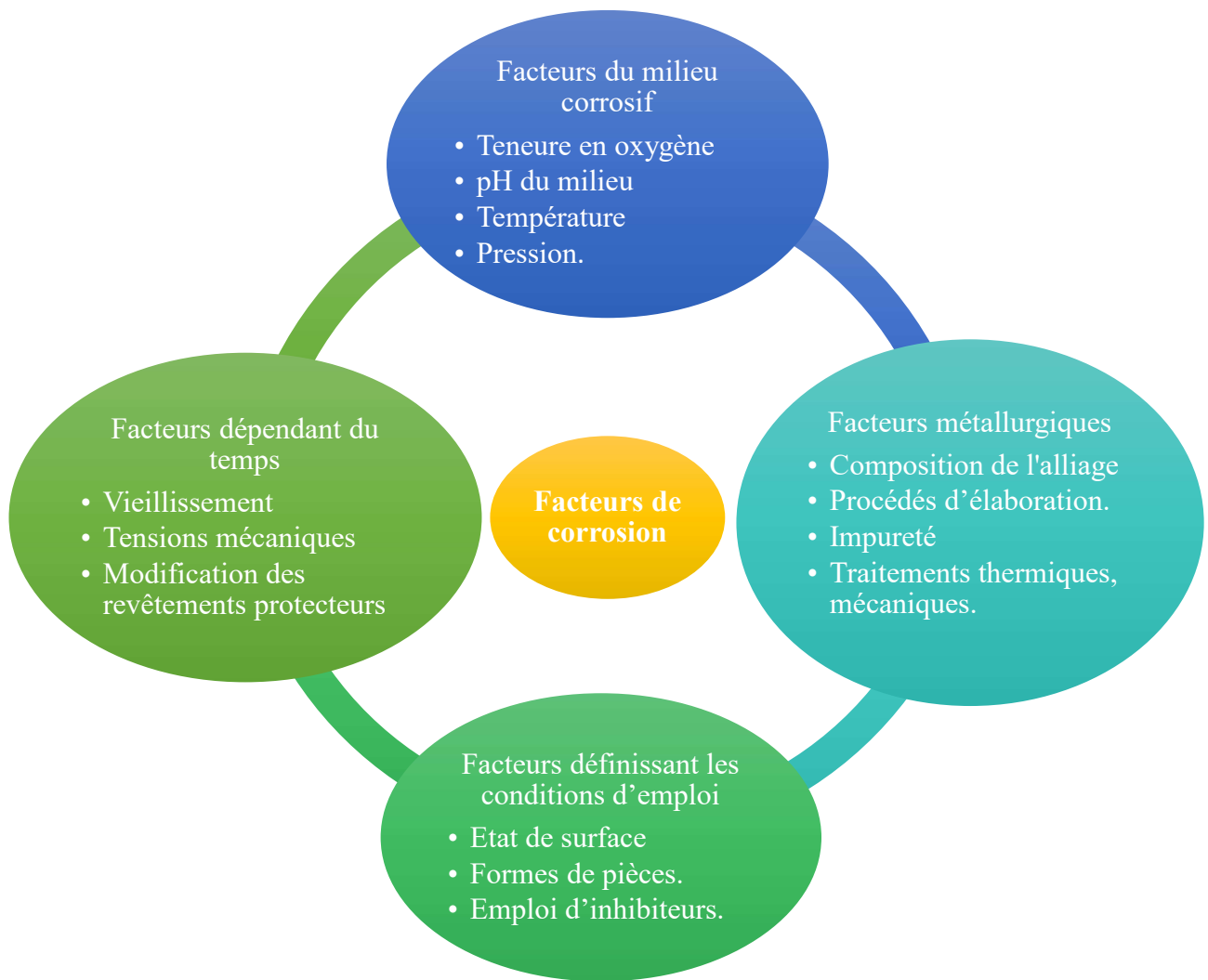
- La présence de vibrations ;
- L'existence d'un glissement entre les deux surfaces ;
- La présence d'oxygène.

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont : l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue [26].

### **I.2.6 Facteurs de corrosion**

La plupart des métaux purs n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique. Au contact de l'atmosphère, ils forment une couche superficielle d'oxyde plus ou moins protectrice. Ainsi, la fragilisation de cette couche superficielle conduit à la corrosion sans frein du métal selon plusieurs critères comme la nature et constitution du milieu agressif, la température, le pH, et les inhomogénéités de la structure réticulaire du métal, entre autres paramètres [27].

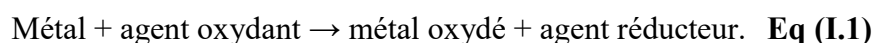
- Facteurs du milieu corrosif ;
- Facteurs métallurgiques ;
- Facteurs définissant les conditions d'emploi ;
- Factures dépendant du temps.



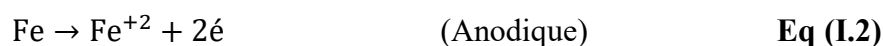
**Figure I.6 :** Facteurs de corrosion [28].

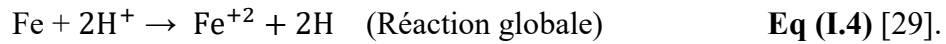
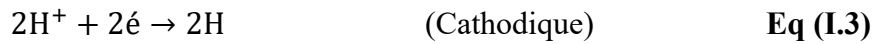
### 1.2.7 Mécanisme de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique :





## I.2.8 Les paramètres physico-chimiques

### I.2.8.1 Le pH

Le rôle du pH dans les phénomènes de corrosion est relativement bien connu à ce jour, la susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte, une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques.

Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH, dits de Pourbaix, montrent que suivant le potentiel et l'acidité ou la basicité du milieu, notamment en solution aqueuse le métal peut se corroder, se passiver ou encore rester stable thermodynamiquement (état d'immunité), en milieu acide le fer se corrode alors qu'il se passive en milieu basique.

La présence des substances chimiques telles que :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc. conduit à une acidification de l'eau contenue dans le brut. Lorsque, le pH est dans le domaine acide ( $\text{pH} < 4$ ), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente.

Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion. Si le pH est élevé ( $\text{pH} > 10.5$ ), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces type anionique telles que  $\text{HFeO}_2$  [30].

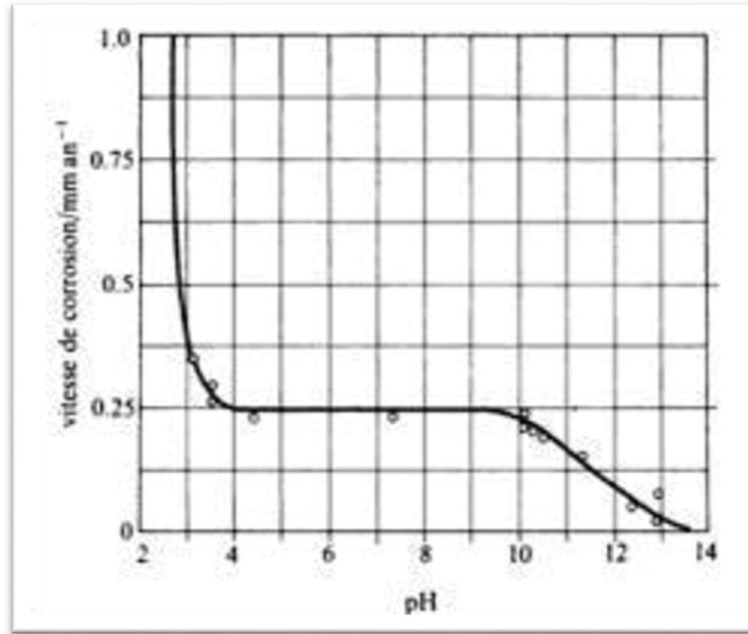


Figure 1.7 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH [30].

### I.2.8.2 La température

La corrosion fait intervenir différentes réactions chimiques et surtout électrochimiques, leurs vitesses dépendent de la température puisque les processus élémentaires sont activés thermiquement.

Lorsque pratique industrielle, on considère souvent que la vitesse de corrosion est doublée lorsque la température s'élève de 10 à 20°C. Dans tous les cas, globalement plus la température est élevée plus la vitesse de corrosion est importante. Il s'agit d'une première approximation qui ne prend pas en compte en particulier la transition active ou passive des métaux passivables.

Dans le cas de la diffusion rencontrée en présence d'oxygène dissous dans l'eau, plus la température est élevée plus la diffusion est rapide, d'où la vitesse de corrosion est importante. La loi d'Arrhenius interprète bien le phénomène :

$$V_{corr} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq (I.5)}$$

$V_{corr}$ : Vitesse de corrosion en (A.m<sup>2</sup>) ;

$E_a$ : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en (J.mol) ;

A : Facteur pré exponentiel ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue.

Dans un récipient, laissant l'oxygène s'échapper, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à 80°C et chute ensuite à une valeur nettement plus faible. Cette diminution est liée à la solubilité de l'oxygène. Alors que, dans un système clos, l'oxygène ne peut pas s'échapper et la vitesse de corrosion continue à augmenter avec la température jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé.

Quand la réaction de corrosion est contrôlée par le dégagement d'hydrogène, l'augmentation de la vitesse de corrosion double pour chaque intervalle de 30°C. Cependant l'importance de l'influence de la température diffère en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [30].

### **1.2.9 Les alliages d'aciers**

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone de teneur inférieure à 2 %. Cette dernière peut définir la dureté de l'acier, un acier avec une haute teneur en carbone est de grande dureté alors qu'un acier de faible teneur en carbone est un acier malléable. L'acier est connu par ces propriétés mécaniques qui permettent de connaître les niveaux atteints par les caractéristiques de résistance statique, résistance au choc, ténacité, endurance [31].

En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production, les aciers sont largement employés dans l'industrie, principalement dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel [32].

### **1.2.10 Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides**

Les milieux acides sont largement utilisés dans les opérations de décapage, détartrage, élimination de dépôts localisés. Dans l'industrie pétrolière, l'emploi de solutions d'acide chlorhydrique est considéré comme le moyen le moins coûteux. Ces environnements sont très corrosifs et constituent des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Malgré les qualités qualifiées de l'acier, il possède l'inconvénient majeur de s'oxyder rapidement lorsqu'il est soumis à un milieu acide et offre une très faible résistance à la corrosion [33].

La corrosion est aujourd'hui responsable d'un grand nombre de dégâts économiques et environnementaux et touche de nombreux domaines. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui représente environ à 150 millions de tonnes par ans, ou encore 5 tonnes par seconde [34].

Les pertes entraînées par la corrosion sont importantes. Parmi les pertes directes : le cout du revêtement protecteur, le remplacement des matériaux corrodés et parmi les pertes indirectes (réparation, perte de production). La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé [35].

### **1.2.11 Protection contre la corrosion**

La protection contre la corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite.

Il est en général plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Cependant, dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse. Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre.

Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion [36].

- Protection électrochimique ;
- Protection par Inhibiteurs de corrosion ;

➤ Protection par revêtements.

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant des revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques, le **tableau (I.1)** [37].

**Tableau I.1** : Types de revêtements [37].

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
	Organiques	Inorganiques
Chrome	Peintures Vernis Laques Résine Graisses Cires	Couches de Conversion. Couches étrangères au substrat.
Aluminium		
Plomb		
Etain		
Cadmium		
Cuivre		
Nickel		
Argent		

### I.3 Les inhibiteurs de corrosion

#### I.3.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [38].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [39].

### I.3.2 Fonctions essentielles

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en conservant ses caractéristiques physico-chimiques. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [40].

Un inhibiteur doit être stable vis-à-vis des oxydants et compatible avec les normes de non toxicité. Avec les exigences environnementales, il est recommandé des produits verts qui ne sont pas nocifs pour l'environnement, ces produits sont biodégradables. Enfin, un inhibiteur doit être peu onéreux [41].

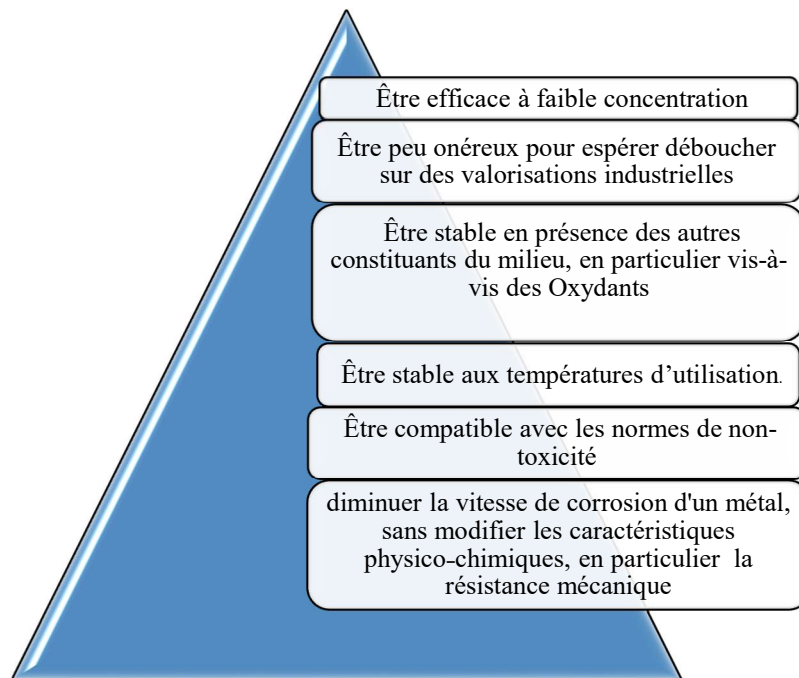


Figure I.8 : Propriétés fondamentales des inhibiteurs [42].

### I.3.3 Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ;
- Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage).

Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc... [43].

### **I.3.4 Utilisation industrielles Courantes**

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [44].

### **I.3.5 Classification des inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [45].

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- Soit à partir du domaine d'application [46].

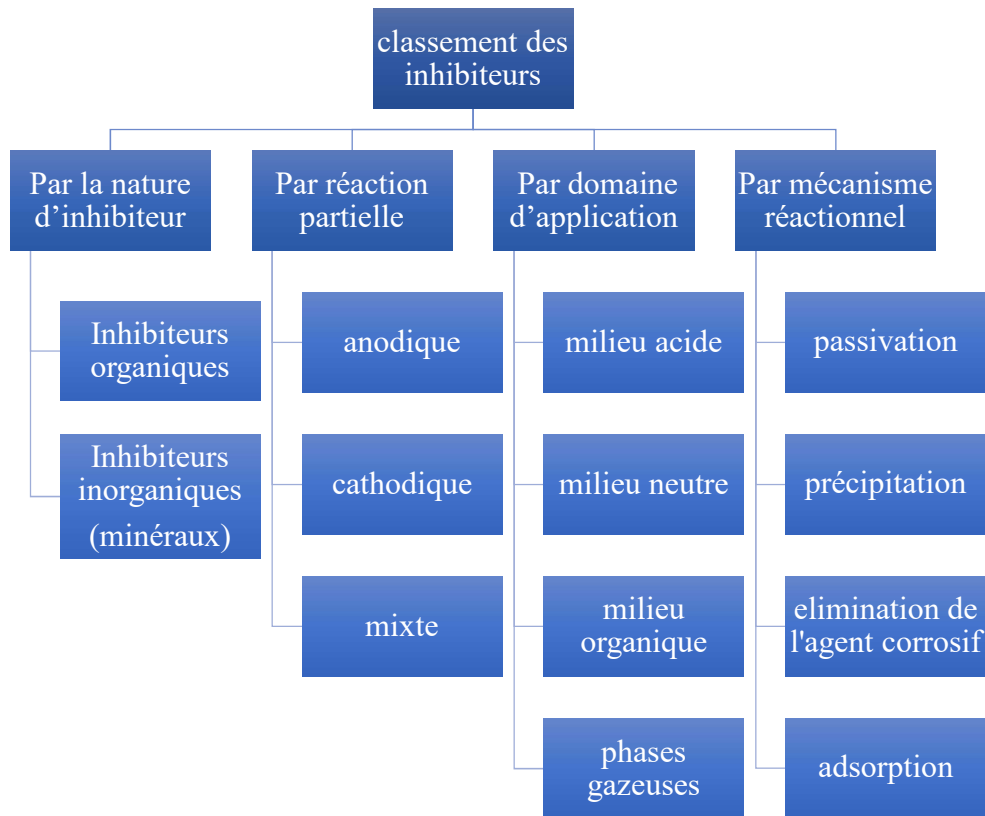


Figure I.9 : Classification des inhibiteurs de corrosion.

### I.3.5.1 Classification selon la nature des inhibiteurs

#### a) Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, ils sont fréquemment utilisés en milieu acide. Ces inhibiteurs possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur adsorption sur la surface du métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates) [47].

#### b) Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

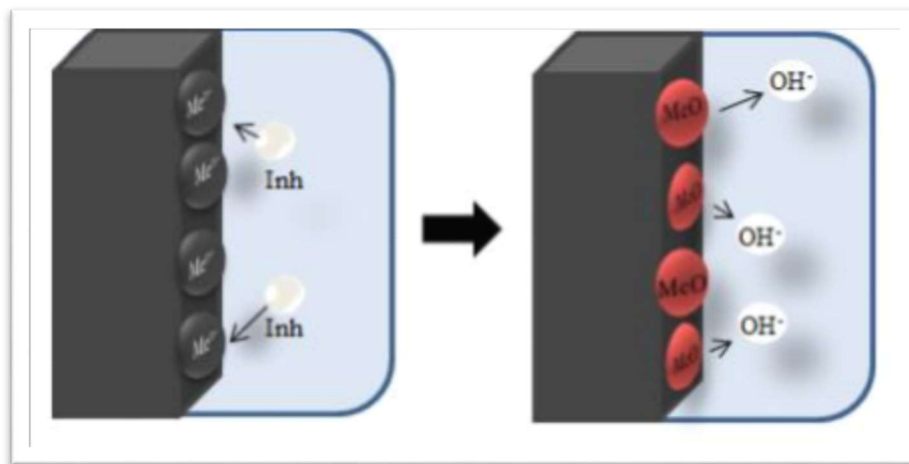
Les inhibiteurs inorganiques sont généralement utilisés dans les milieux alcalins et rarement dans les milieux acides. Leur utilisation est très limitée car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  qui forment des sels insolubles avec des anions comme

l'hydroxyde. Parmi les anions inhibiteurs : les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates [48].

### I.3.5.2 Classification selon la réaction partielle

#### a) Inhibiteurs anodiques

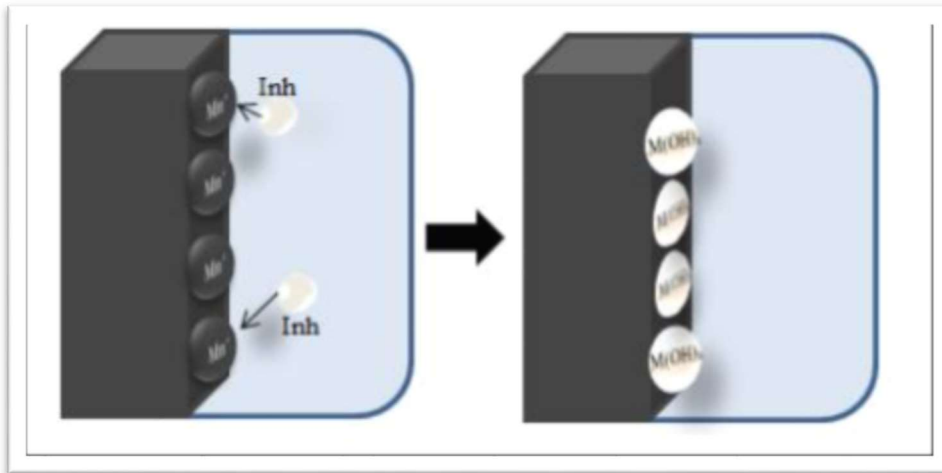
Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.



**Figure I.10** : Illustration des effets des inhibiteurs inorganiques anodiques et leur mécanisme d'action [49].

#### b) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.



**Figure I.11** : Illustration montre le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs cathodiques [50].

### c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [51].

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

Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives [52].

### I.3.5.3 Classification selon le domaine d'application

#### a) Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage.

Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisées, et ceci a cause de leur capacité exceptionnelle à s'adsorbé sur les surfaces métalliques, ce qui

bloque les sites électro-actives. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels [53].

#### **b) Inhibition en milieu neutre**

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc..., qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction [54].

#### **c) Inhibiteurs en milieu organique**

De manière générale, les inhibiteurs employés en milieu organique sont incorporés dans l'essence, dans les lubrifiants pour moteurs, et aussi dans les peintures. Les peintures sont principalement appliquées en deux étapes successives : la première étape est l'application des peintures primaire, et ceci est suivi ensuite par l'application des peintures de finition. La peinture primaire est précédée par l'application d'une Couche D'apprêt, qui sert comme un liant. Le volume de matière à proximité de l'interface peinture/surface métallique est appelé une interphase, ayant des propriétés particulières comme la diffusion entre phases des espèces mutuellement solubles et des réactions chimiques entre espèces réactives. Une approche efficace pour l'amélioration de la stabilité et de la robustesse interrassiale est l'intégration d'une région interphase ayant des propriétés bien-spécialisé [55].

#### **d) Inhibition en phase gazeuse**

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc...

Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicylohéxylamine est utilisé pour préserver l'acier [56].

### **I.3.5.4 Classification selon le mécanisme réactionnel**

#### **a) Inhibition de corrosion par passivation**

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

#### **b) Inhibition de corrosion par précipitation**

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [57].

#### **c) Inhibition de corrosion par élimination de l'agent corrosif**

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et dé-ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [58].

#### **d) Inhibition de corrosion par adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur et surface métallique, il s'agit en l'occurrence de la physisorption et l'adsorption chimique. Ces types d'adsorption dépendent de la nature et la charge du métal, de la formule chimique des composés organiques et du type d'électrolyte [59].

### ➤ Type d'adsorption

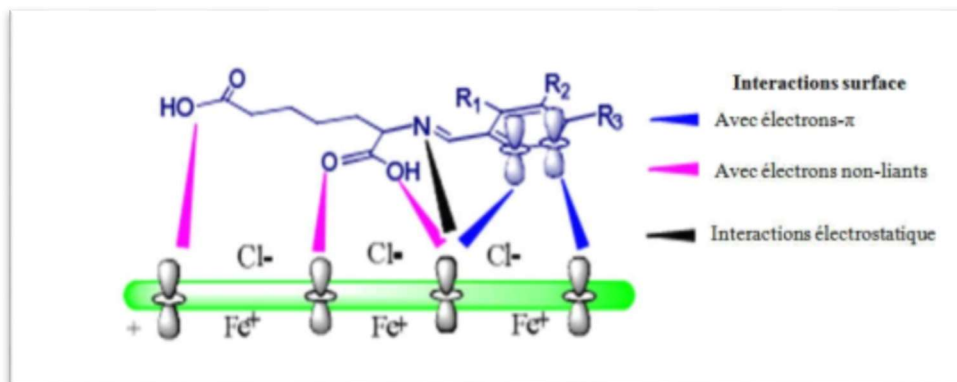
#### ❖ Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est due aux liaisons de type de Van der Waals qui se créent entre les ions ou le dipôle inhibiteur ou la surface du métal électriquement chargé. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [60].

#### ❖ Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Ces réactions font intervenir un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [61].



**Figure I.12** : Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique [62].

### I.3.6 Isothermes d'adsorption

Les composés organiques présentent un effet inhibiteur par l'adsorption sur la surface métallique, et certaines isothermes d'adsorption ont été largement utilisés pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion, et par conséquent différents auteurs utilisent les isothermes courants de Langmuir, Temkin, Freundlich pour connaître le mode d'adsorption des

inhibiteurs [63]. Selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement est relié à la concentration d'inhibiteur par les équations suivantes :

$$\text{➤ Langmuir : } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad \text{Eq (I.6)}$$

$$\text{➤ Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha} \text{Ln } K_{ads} c \quad \text{Eq (I.7)}$$

$$\text{➤ Freundlich : } \ln \theta = \text{Ln } K_{ads} + \alpha \text{Ln } c \quad \text{Eq (I.8)}$$

$\alpha$ : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée ;

$K_{ads}$  : La constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

$\theta$  : Le taux de recouvrement de la surface ;

$C$ : La concentration de l'inhibiteur [64].

### I.3.7 Limitation des inhibiteurs classiques

Divers inhibiteurs sont constamment développés pour résoudre les problèmes de corrosion dans divers environnements agressifs. Néanmoins, un problème majeur était immédiatement lié à leur toxicité.

La plupart des inhibiteurs actuels ou leurs formulations ne répondent plus aux exigences car leurs principaux ingrédients actifs peuvent être nocifs s'ils sont rejetés dans l'environnement. En effet, leur impact négatif sur la vie humaine et l'environnement naturel a nécessité l'arrêt de leur utilisation [65].

### I.3.8 Les inhibiteurs verts de corrosion

Sachant que les inhibiteurs verts font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion. Un grand nombre, de composés organiques, a été étudié pour examiner leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Toutes ces recherches révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative, la plupart de ces composés sont non seulement couteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants.

Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme des agents anticorrosifs. De nombreuses substances écologiques

inhibitrices de la corrosion ont été développées, allant des terres rares [66,67] aux composés organiques [68]. A ce jour, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs [69].

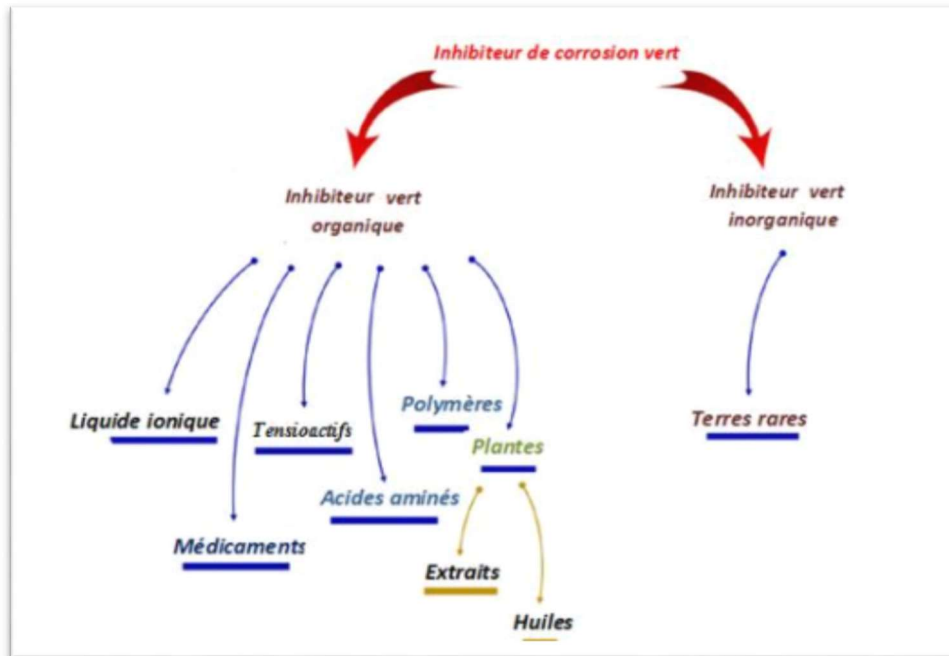










Figure I.13 : Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion [70].

Tableau I.2 : L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans milieux acides.

Inhibiteur	Milieu	Métal	Efficacité	Référence
Justicia gendarussa 	1M HCl	Acier doux	93 %	71

<p>Cistus monspeliensis</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier ordinaire</p>	<p>92 %</p>	<p>72</p>
<p>Tabernaemontana divaricate</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier au carbone</p>	<p>95.24 %</p>	<p>73</p>
<p>Murrakoenigii</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier Ordinaire</p>	<p>84.6 %</p>	<p>74</p>
<p>Agania Spinosa</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier Ordinaire</p>	<p>97.3 %</p>	<p>75</p>
<p>Siparuna Guianensis</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier au carbone</p>	<p>88.08%</p>	<p>76</p>

<p>Acalypha Torta</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier Ordinaire</p>	<p>79 %</p>	<p>77</p>
<p>Geissospermum</p> 	<p>1M HCl</p>	<p>Acier Ordinaire</p>	<p>91%</p>	<p>78</p>

**Références bibliographiques**

- [1] Hou, Baorong. "Introduction to a Study on Corrosion Status and Control Strategies in China." *The Cost of Corrosion in China*. Springer, Singapore (2019):1-33.
- [2] E. Bardal; corrosion and protection; Springer (2004) 5.
- [3] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques. (2004). 2.
- [4] M. Boulkroune, « Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide », Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2014).
- [5] McCafferty, Edward. *Introduction to corrosion science*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [6] Article rédigé par Dr. Philipp Wagener, Metals Innovation Center Manager.
- [7] B. Gomez, N.V. Likhanova, M. A. Dominguez, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8928.
- [8] K. ROUIBAH., 2003mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle".
- [9] Dr. BENSABRA, H. *Cours de Corrosion et Protection des Métaux* ; Université de JIJEL 2016.
- [10] Ieda Ayrres-taila Tkrea ; "Étude problème de corrosion d'un moteur diesel Caterpillar 3512". Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [11] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale 2000.
- [12] F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX, «Corrosion localisée» les Editions de physique 1994.
- [13] S.Kherraf, comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur, mémoire de magister, université de Skikda , Algérie , 2008.
- [14] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. "Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel." (2020): 4.

- [15] Pietro. Pedferri. "corrosion science and engineering". springer (2018): 7.
- [16] M.C, NEBBAR, mémoire de magistère, Université de Biskra, (2010).
- [17] S. Athmani, «Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des Matériaux contre la corrosion,» Université Mohamed- Chérif Messaidia, Souk Ahras, Mémoire de Magister, 2013.
- [18] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. Electrocorrosion and protection of metals. Elsevier (2019): 4.
- [19] Pedferri, Pietro. Corrosion science and engineering. Italy: Springer (2018): 231-232.
- [20] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea.
- [21] ACCOAST, «la corrosion des matériaux métalliques en eau de mer,» le spécialiste de la préservation des ouvrages maritimes et fluviaux, 2018. [En ligne]. Available: <http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer>.
- [22] N.Redon. Resistance à la corrosion des fils copper Ni-Ti 35 et des fils acier inoxydable.
- [23] J.J. L'amoureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Iteé, 1994.
- [24] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.
- [25] R. PERRY, D. GREEN, J. MALONEY et e. al., «Perry's Chemical Engineers' Handbook.,» n° %17<sup>th</sup> ed, 1997.
- [26] R.D. Kane, S. Srinivasan, “experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.” CLI International, INC, HOUSTON, TX.
- [27] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Commission Exploitation, La Protection cathodique. Guide pratique, Editions Technique, Paris, 1986.
- [28] Tableau : Landolt, D. (2003). Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

- [29] R.Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda.
- [30] B. Mokhtar, « Etude de l'inhibition de la corrosion d'un Acier Doux en milieu Acide par L'emploi d'inhibiteur à Base des plantes », thèses de doctorat, université de Batna 2- Mostefa Ben Boulaid, 2019.
- [31] MURRY, G., Aciers. Généralités. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 1993(M300).
- [32] Bahlakeh, G., et al., Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: Detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations. Journal of Molecular Liquids, 2019. 283: p. 174-195.
- [33] EI-Etre, A. and A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol· L<sup>-1</sup> hydrochloric acid solution. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. 25(3): p. 373-380.
- [34] Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Traité des matériaux, 1997.
- [35] A, A.S. and U. B.O, corrosion inhibitive effects of coconut (cocos nucifera linn) water for mild steel in acidic medium European Centre for Research Training and Development UK, 2016.
- [36] J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991). [28] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).
- [37] J. Catonné, δ. Δacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe – Applications - Choix, CAST LYON, 1977.
- [38] M. FONTANA and N. GREEN, Corrosion engineering, Mc. Graw - hill (1978).
- [39] Obot I.B., Umoren S.A., Ankah N.K., 2019. Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel, Journal of Molecular Liquids 277, 749-761.

[40] J.M.Godinez, Alvarez, J.L.Mora, Mendoza, E.Rodriguez, Inhibition of Ferrous Metal Corrosion by Carboxylates, Institut Mexicain du Pétrole, NACE International, Corrosion2004, paper n° 04412, Houston, TX, 2004.

[41] P. Bommersbash, Evolution des Propriétés d'un Film Inhibiteur de Corrosion sous l'Influence de la Température et des Conditions Hydrodynamiques Caractérisation par Techniques Electrochimiques », INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24.

[42] B.Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magister, Université de Mentouri-Constantine, 2010.

[43] L. FELLONI, CORROSION SCIENCE ,8 VOL, PP133, USA, 1968

[44] Milcard Faustin: etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier c38 en milieu acide chlorhydrique 1m: application a aspidosperma album et geissospermum laeve (apocynacees 'these de doctorat 'université des antilles et de la guyane institut de l'enseignement superieur de la guyane école doctorale pluridisciplinaire: sante 'environnement et societes dans les ameriques 'soutenue le 18 janvier 2013 a cayenne '(n: [2013aguy0578]) ' pages :11,12,13]

[45] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.

[46] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.

[47] Constantin, F., Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, doctorat, université pitesti- roumanie, 2011.

[48] BOMMERSBACH, P., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques doctorat, Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux de Lyon,2005.

[49] G. Camila Dariva etF. Alexandre F. Galio, Corrosion Inhibitors Principles, Mechanisms and application, 2014.

[50] Gadag, Engineering Chemistry, I. K. International Pvt Ltd, 2007.

- [51] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee. *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915.
- [52] J. Flis, T. Zakroczymski. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1999) 2458.
- [53] TRABANELLI, G., (1987.). Marcel Dekker. Y., Mansfield, F., *Corrosion Mechanism*, p 119.
- [54] C. B. NATHAN, NACE (Ed), *Corrosion inhibitors Nace Pobl*, 1973.
- [55] T.R. Thomas. (1982). *Rough Surfaces*, Longman, New York.
- [56] B.A. MIKSIC, *Vapour phase inhibitors 5eme Syposium europeen sur les inhibiteurs de corrosion*, p 217, Ferrare, 1980.
- [57] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [58] Landolt, D. (1997). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques ET Universitaires Romandes; Lausanne.
- [59] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworth's, London, (1962) 147.
- [60] H. Hamani «synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles Molécules basent de Schiff», thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [61] Constantin, F., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les Liquides de refroidissement*, doctorat, université pitesti- roumanie, 2011.
- [62] M. Faustin, Université des Antilles et de la Guyane, Thèse de Docotoraten Chimie, 2013.
- [63] Li, Xianghong, Shuduan Deng, and Hui Fu. "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract". *Corrosion Science* 62 (2012): 163-175.
- [64] Kini, Aravinda M., et al. "A new ambient-pressure organic superconductor, Kappa-(ET)<sub>2</sub>Cu [N (CN)<sub>2</sub>] Br, with the highest transition temperature yet observed (inductive onset T<sub>c</sub>= 11.6 K, resistive onset= 12.5 K)". *Inorganic Chemistry* 29.14 (1990): 2555-2557.

- [65] Liao, L.L., et al., Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion Inhibitor for mild steel in acid solution: experimental and theoretical studies. *Journal of colloid and interface science*, 2017. 499: p. 110-119.
- [66] M. Bethencourt, F.J.Botana, J.J.Calvino, M. Marcos, M. A.Rodriguez et Chacon, «Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys:a review,» *Corrosion science*, vol. 40, n° 111, pp. 1803-1819, 1998.
- [67] M. Areas, A. Conde ET J. Damborenea, «Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinplate, » *Corrosion science*, vol. 44, p. 511–520, 2002.
- [68] E. Cano, P.pinilla, J.polo et P. Bastidas, «Copper a suitable green corrosion inhibition by fast green; fuchsin acid and basic compound in citric acid solution,» *Material corrosion*, vol. 54, p. 222–228, 2003.
- [69] P. Raja ET M. Sethuraman, «Natural product as corrosion inhibitor for metals in media, » *Materials letters*, vol. 62, p. 113, 2008.
- [70] H Nady, Egypt. *J. Pet.* 26 (2017) 905-913.
- [71] Satapathy, A., et al., Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion science*, 2009. 51(12): p. 2848-2856.
- [72] Haida, S., et al., *Cistus monspeliensis* extract as antioxidant and corrosion inhibitor of ordinary steel in 1 M hydrochloric acid medium. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2020. 10(2): p. 185-196
- [73] Rose, K., et al., Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. 214: p. 111-116.
- [74] KS Beenakumari, « Effet inhibiteurs de l'extrait de feuille de *Murraya Koenig* (feuille de curry) sur la corrosion de l'acier doux en 1 M HCl », *Green Chemistry Letters and Reviews*.4;2, 117-120. 2011.
- [75] A.Elouwahidi, et al. « Charbons actifs issus de l'activation par KOH des coquilles des Grains d'arganier (*Argania spinosa*) comme electrode de supercondensateur »  *biorTech*. 2012.02.010.

[76] A. Lecante, F. Robert, M. Lebrini ET C. Roos, «Inhibitive Effect of Siparuna Guianensis Extracts on the Corrosion of Low Carbon Steel in Acidic Media, » *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 5249-5264, 2011.

[77] P. M. Krishnegowda, T. V. Venkatesha, P. K. M. Krishnegowda et a. S. Shivayogiraju, «Acalypha torta Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, » *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 52, pp. 722-728, 2013.

[78] M. Faustin, A.Maciuk, P. Salvin, C.Roos ET M. Lebrini, «Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and Phytochemical studies, » *Corrosion Science*, vol. 92, pp. 287-300, 2015.

# **Chapitre II :**

## **Méthodes et conditions expérimentales**

## **II.1 Introduction**

La plupart des produits inhibiteurs de corrosions actuellement utilisés dans les différents domaines, sont menacés d'interdiction à cause de leur caractère nocif, toxique ou parfois cancérigène [1,2].

La substitution progressive de ces produits par des substances non-toxiques, biodégradables et potentiellement inhibitrices revêt un intérêt croissant et représente un objectif très recherché.

Dans ce contexte, plusieurs inhibiteurs de corrosion caractérisés par une inertie manifestée vis-à-vis de l'environnement et des écosystèmes appelés « environmentally eco-friendly », produits amis de l'environnement ou parfois inhibiteurs verts, sont mis au point, qui peuvent être des éléments de terres rares ou de composés organiques. Ainsi, certains extraits naturels de plantes ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages [1].

## **II.2 Les plantes médicinales**

### **II.2.1 Définition**

Les plantes médicinales sont toutes les plantes qui possèdent une activité pharmacologique pouvant conduire à des utilisations thérapeutiques, grâce à la présence d'un certain nombre de substances actives dont la plupart agissent sur l'organisme humain [3].

### **II.2.2 Aperçu historique des plantes médicinales**

Dès son apparition, il y a 3 millions d'années seulement, l'homme a utilisé les plantes à d'autres fins que de la nourriture. Que la plante soit comestible ou toxique, qu'elle serve à tuer le gibier et l'ennemi ou à soigner, l'homme a découvert par une suite d'échecs et de réussites, l'utilisation des plantes pour son mieux-être.

La trace d'utilisations médicinales très anciennes se trouvent dans les civilisations chinoise, indienne (Médecine ayurvédique), et grecques. Les médicaments étaient d'origine végétale et étaient répartis dans chaque catégorie en herbes, arbres, fruits, graines et légumes. Plus tard, un supplément fut ajouté à l'ouvrage avec une liste d'autres remèdes minéraux et animaux. De nos jours entre 20 000 et 25 000 plantes sont utilisées dans la pharmacopée

humaine. 75% des médicaments ont une origine végétale et 25% d'entre eux contiennent au moins une molécule active d'origine végétale [4].

### II.3 Aperçu botanique de la plante *Foeniculum vulgare*

#### II.3.1 Historique

Le *Foeniculum vulgare* est une herbe avec une grande histoire d'utilisations médicinale et culinaire. Le nom de *Foeniculum* été donné à cette plante par les Romains et est dérivé du mot latin *foenum*, c'est-à-dire herbe. Le *Foeniculum vulgare* est communément appelé "*besbes*" par les populations locales [5].

Le nom du genre vient du latin *foenum* (foin), ou *funiculis* (petit filet), en référence aux lanières des feuilles, Vulgare indique une plante commune [6].

#### II.3.2 Origine et répartition géographique

*Foeniculum vulgare* est une plante originaire de l'est du bassin méditerranéen, il est distribué en Europe Centrale et la région méditerranéenne. Il est largement cultivé dans toutes les régions tempérées et tropicales du monde, et est employé comme épice culinaire, le *Foeniculum vulgare* est également trouvé aujourd'hui en Iran, Inde, Indonésie, Pakistan, Japon et en Chine. Il est cultivé à large échelle en Egypte, Inde, Chine, Australie et en Europe en France, l'Allemagne, la Hongrie et la Pologne [7].

#### II.3.3 Description

Le *Foeniculum vulgare* ou *fenouil* (*Foeniculum officinale*): Est une plante généralement vivace parfois bisannuelle de la famille des apiacées (ombellifères). Les variétés cultivées de cette espèce de *fenouil* sont utilisées en alimentation pour le renflement bulbeux et charnu de leurs feuille imbriquées les unes dans les autres. Ce n'est pas un bulbe véritable (comme l'oignon). Cette plante s'est naturalisée à travers le monde principalement dans les biomes au climat méditerranéen. La plante peut atteindre 1,50 à 2,50 m de haut, son port est léger, ses grosses racines fusiformes sont presque toujours bifides [8].



Figure II.1 : Plante de *Foeniculum vulgare*.



Tige

Fleurs

Fruit

Grains

Figure II.2 : Parties aériennes de *Foeniculum vulgare* [8].

### II.3.4 Classification de *Foeniculum vulgare*

Selon Stéphane Muckensturm, enseignant en histoire géographique, à l'Université [9].

Classification de la plante se résume Comme suit :

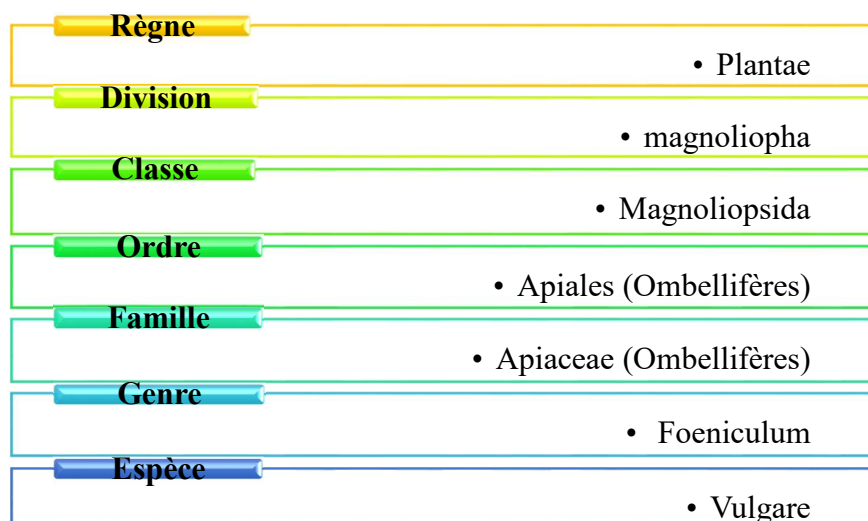


Figure II.3 : Classification de *Foeniculum vulgare* [9].

### II.3.5 Composition de *Foeniculum vulgare*

Le *Foeniculum vulgare* contient de 18,5% - 42,3% de sucres, 13,4% de minéraux, 10% de matières grasses, 9,5% de protéine, de haute teneur en fibres, en vitamine C, en provitamine A, et en carotène. Les minéraux présents dans le fenouil sont : le calcium, le potassium, le sodium, le fer et le phosphore. Les fruits de cette plante renferment de l'huile essentielle dont les principaux composants sont anéthol, antibactérien, antimycosique, fenchone, antispasmodique, alpha-pinène, camphène, limonène, alpha et beta-phellandrène, pectine, paracymène, myrcène, sabinène, terpinène, estragol et terpinolène [10].

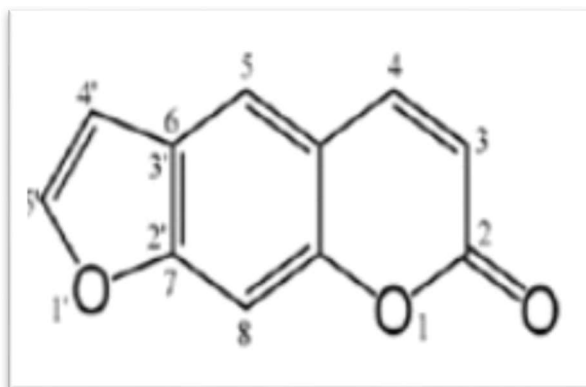


Figure II.4 : La structure chimique de *Foeniculum vulgare* [11,12].

## II.4 Préparation de l'inhibiteur

Notre sélection est basée sur une plante largement répandue et moins cher connue par ses propriétés curatives importantes, ce choix servir à préserver l'environnement, le *Foeniculum vulgare*, que nous avons évoqué dans la section précédente.

### II.4.1 Aperçu de la distillation

La distillation est une technique de séparation importante pour le chimiste organicien. Elle est également très utile en chimie minérale chaque fois que les constituants à séparer peuvent être transformés en composés volatils.

La technique de distillation est basée sur le principe élémentaire qui dit que dans un mélange, « c'est le composé le plus volatil qui s'évapore en premier ». Elle peut être réalisée de plusieurs façons selon plusieurs critères.

Elle se résume en deux actions :

- Chauffer un liquide impur ou un mélange de liquides pour les transformer en vapeurs par ébullition ;
- Condenser ensuite les vapeurs par refroidissement et isoler les liquides purs.

Le liquide et la vapeur sont au contact de l'air. La méthode est surtout appliquée à la purification des solvants volatils ou des composés ayant des températures d'ébullition très différentes [13].

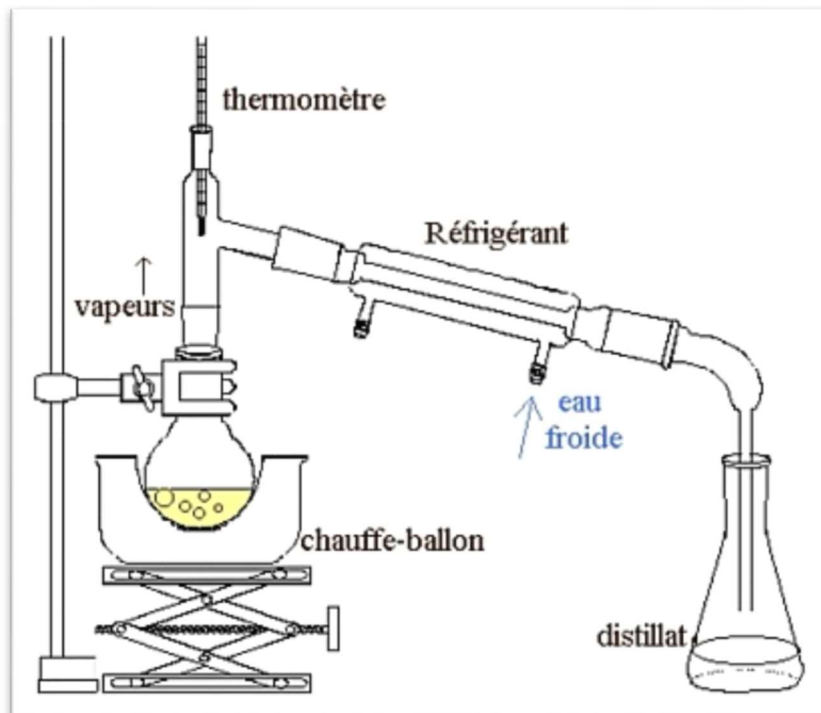


Figure II.5 : Schéma distillation simple [13].

#### II.4.2 Procédé d'extraction de l'huile essentielle de *Foeniculum vulgare*

Le protocole d'extraction a été dépassé comme suit :

Dans un bécher de 200 ml on mettra 40 g des graines de *Foeniculum vulgare* après avoir été broyées en petits morceaux dans 200 ml d'hexane.



Figure II.6 : Les graines du *Foeniculum vulgare* avant et après broyage.

- Laisser la solution sous agitation pendant 15 minutes.



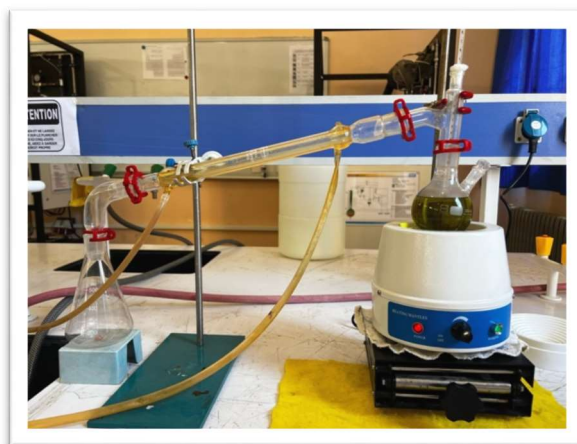
Figure II.7 : Agitation de la solution.

- Puis on utilise le processus de filtration dans lequel l'extrait est séparé du résidu à l'aide d'une pompe vide et papier filtre Whitman 0,45 cm.



**Figure II.8 :** Filtration de l'inhibiteur.

- Ensuite, le solvant a été évaporé sous vide à 68,7 °C à l'aide d'un montage de distillation pour obtenir l'extrait.



**Figure II.9 :** Distillation de solution.

- Après la distillation, nous avons obtenus l'huile essentielle de la plante.



**Figure II.10 :** L'huile essentielle de *Foeniculum vulgare*.

### II.4. 3 Procédé d'extraction de polyphénol de *Foeniculum vulgare*

Dans un bécher de 200 ml on met 80 ml de méthanol et 20 ml d'eau distillé, après vidé 1 ml du mélange est le remplacé par 1 ml d'acide acétique, on verse le mélange final sur le résidu de l'opération précédente (extraction d'huile essentielle).



Figure II.11 : Une balance électronique.

- On laisse le mélange sous agitation pendant 15 minutes, ensuite on le filtre par une pompe sous vide et papier filtre Whitman, le solvant a été évaporé sous vide à 64,7 C° à l'aide d'un montage de distillation.

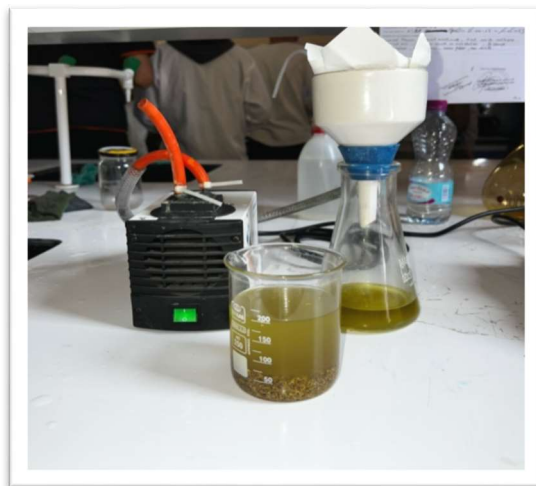


Figure II.12 : Filtration de l'inhibiteur.

- Après la distillation, on obtient le polyphénol de la plante.



Figure II.13 : Le polyphénol.

## II.5 Matériels et méthodes

### II.5.1 Matériaux

Le matériau qui a été utilisé dans notre travail est l'acier au carbone **A350 LF2 CL1**, qui est un raccord mécanique généralement utilisé dans le cadre d'un système de tuyauterie. Il se compose de deux composants : le corps et le joint.

Le corps relie deux morceaux de tuyau et leur fournit un support tandis que le joint scelle toutes les ouvertures entre eux. Cela garantit qu'aucun air ou autre gaz ne s'échappe des tuyaux, ce qui créerait autrement une situation dangereuse [14].

Composition chimique de l'acier est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier **A350 LF2 CL1** (voir l'annexe).

Composition chimique												
C	Si	Mn	S	P	Cr	Mo	Ni	Ca	V	Nb	Mnc	Ce
0,17	0,26	1,13	0,007	0,018	0,049	0,019	0,031	0,028	0,007	0,003	6,64	0,377

**Tableau II.2** : Teste mécanique de l'acier **A350 LF2 CL1** (voir l'annexe).

Mécanique				
Résistance à la traction	Limite d'élasticité	Teste Allonger	Rouge d'arc	Impact (-46 C°)
585	313	345	425	118132112/24

### II.5.2 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, nécessitant tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur.

Son principe repose sur mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constant. Le but de cette méthode est l'évaluation de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) qui se définit comme une perte de masse par unité de surface et de temps et peut être exprimée en (mg/cm<sup>2</sup>.h) par la relation [15] :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{st} \quad \text{Eq (II.1)}$$

$\Delta m$ : La perte de masse en (g) ;

S: Surface totale de l'échantillon est : 1 (cm<sup>2</sup>) ;

T: Le temps d'exposition dans la solution en (h).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante:

$$E\% = V_{sans\ inb} - \frac{V_{corr}}{V_{sans\ inb}} \times 100 \quad \text{Eq (II.2)}$$

$V_{sans\ inb}$ : Représentent la vitesse de corrosion sans inhibiteur (g/cm<sup>2</sup>h) ;

$V_{corr}$ : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

## II.6 Préparation des échantillons

Avant chaque essai, les échantillons sont préparés selon les méthodes classiques de polissage de la surface de l'électrode avec du papier abrasif de granulométrie (100-400-1000-1200), pour une surface plane et lisse de 1 cm<sup>2</sup>, rincés à l'eau distillée à chaque changement de papier, afin d'enlever les rayures et défauts dus à l'usinage des pièces. Les échantillons sont lavés à l'acétone et ils sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés.

Nous pesons chaque échantillon individuellement à l'aide de la balance électronique.

Nous suspendons l'échantillon par fil isolé, **figure (II.14)**.



**Figure II.14** : Les échantillons.

## II.7 Milieu d'étude

### II.7.1 Préparation de la solution corrosive

Le milieu corrosif est préparé au niveau de laboratoire par l'ajout de 82,3 ml de l'HCl dans un litre d'eau distillée. Le pH est approximativement basique et la température des essais est celle du milieu ambiant.



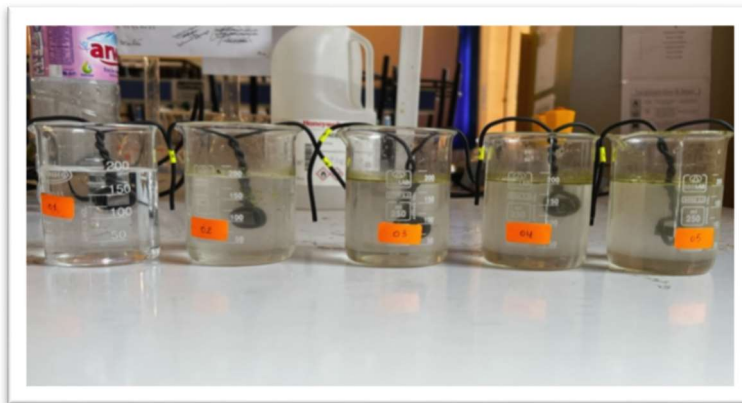
**Figure II.15 :** Solution corrosive.

### II.8 Mode opération

Les études de corrosion ont pour but, de façon générale, de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. La méthode la plus simple, et la moins coûteuse est celle de la perte de masse, **figure (II.16)**.

Le principe de cette technique est l'immersion de l'échantillon à étudier, après sa pesée, pendant une durée bien définie dans le milieu corrosif considéré, **figure (II.16)**.

Ensuite, l'échantillon est retiré de la solution de test et un examen visuel de sa surface a été effectué. Les produits de corrosion ont été enlevés à l'aide d'une brosse en nylon, puis l'échantillon a été rincé à l'eau distillée et séché.



**Figure II.16 :** Technique de la perte de masse.

Lorsque les surfaces d'échantillon sont préparées et pesées pour obtenir la masse initiale, Nous avons apporté 5 béchers d'une capacité de 200 ml et les remplis comme suit :

Bécher 1 : contient la solution corrosif seul ;

Bécher 2 : contient l'HCl 1 M + une concentration (0,2 g/l) de l'inhibiteur ;

Bécher 3 : contient l'HCl 1 M + une concentration (0,4 g/l) de l'inhibiteur ;

Bécher 4 : contient l'HCl 1 M + une concentration (0,6 g/l) de l'inhibiteur ;

Bécher 5 : contient l'HCl 1 M + une concentration (0,8 g/l) de l'inhibiteur.

Les béchers contiennent les différentes concentrations d'inhibiteurs subissant une agitation pendant 15 minutes avant chaque test. Ensuite, nous avons introduire les pièces en acier au carbone dans les 5 béchers, ces étapes ont été répétées à différents temps d'immersion (1 heure, 4 heures, 8 heures et 12 heures).

**Remarque :** les mêmes étapes sont effectuées pour les deux inhibiteurs (l'huile essentielle et le polyphénol).

Sauf que le polyphénol testé en plus durant 24 heures et 48 heures.

## **II.9 L'effet de la température**

L'effet de la température est d'une importance puisqu'il est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, comme, il peut également modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés étudiés, nous avons effectués des tests dans l'intervalle de température 25C°, 35 C°, 45 C° et 55C° pendant 1 heure par la méthode gravimétrique.



**Figure II.17** : Les tests dans l'intervalle de température.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Hamani « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [2] V. Levich, "Physicochem hydrodynamics", prentice hall, New Jersey, (1962).
- [3] P. Babulka, Plantes médicinales du traitement pathologies rhumatismales, la médecine traditionnelle à la phytothérapie, Issue 5.P 137-145, (2007).
- [4] A. Adossides, Plantes aromatiques et médicinales. P 3-6. (2003).
- [5] Bouguerra. M. A, Étude des activités biologiques de l'huile essentielle extraite des graines de *Foeniculum vulgare* Mill, En vue de son utilisation comme conservateur alimentaire, Mémoire Présenté Pour l'obtention du diplôme de Magister, Université M'entourai Constantine, 2012, p27.
- [6] Guide illustré de la flore algérienne, Wilaya d'Alger, N° ISBN : 978-2-7466-4242- 3, 2012.
- [7] Zoubiri. S et al, Chemical composition and larvicidalactivity of Algerian *Foeniculum vulgare* seed essential oil, Arabian Journal of Chemistry, 2014, p7; 480-485.
- [8] Beloued. A, Plantes médicinales d'Algérie, Office des publications universitaire, 1998, p92.
- [9] Chaa. S, Ziane Cherif. F, Etude de la phytochimie et des activités antibactériennes et antifongiques de l'huile de quelques plantes médicinale d'Algérie, Master en science biologique, Ain temochent, 2019, p22.
- [10] Rather. M et al. *Foeniculum vulgare*: A comprehensive review of its traditional use, phytochemistry, pharmacology, and safety, Arabian journal of chemistry, 2012, p3-4.
- [11] Chapitre 8 Les Tanins Pharmacognosie. Faculté de Pharmacie de Monastir-DCEP 1, 2014.
- [12] Miyake.Y, Murakani. A, Sugiyama. Y, Isobe. M, Koshimizu. K, Ohigashi. H, Identification of coumarins from lemon fruit (*Citrus Limon*) as inhibitors of in vitro tumor promotion and superoxide and nitricoxid degeneration. J, Agric, Food Chem, 1999, p47.

- [13] Lakhdar Aggoune ,2015. Détection de défauts dans les procédés industriels par L'utilisation des méthodes d'identification paramétrique. Thèse de doctorat présentée à la Faculté de Technologie. Université Ferhat Abbas de Sétif.
- [14] ASTM Standard: A350 LF2 CL1 Specification for General Requirements for Carbon, Ferritic Alloy, flat flange
- [15] K. Tebbji, N. Faska, Q. Tounsi, H. Ouadda, M. Benkaddoure, B. hammouti. 2007. Matrer. Chem. Phys, 106, 260-267.

# **Chapitre III:**

Résultats et Interprétations

### III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'extrait de plante *foeniculum vulgare* (l'huile essentielle, le polyphénol) sur la corrosion de l'acier **A350 LF2 CL1** dans un milieu agressif l'HCl (1 M), en utilisant la méthode gravimétrique (perte de masse), Puis nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption pour compléter ces méthodes de base et déterminer le mode d'action des inhibiteurs. Les résultats obtenus sont présentés sous forme des tableaux et des graphes.

### III.2 Résultats et Interprétations

#### III.2.1 Étude gravimétrique

Une série des mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosif sans et avec addition d'inhibiteurs l'extrait de *foeniculum vulgare* à différentes concentrations pendant un temps d'immersion (t), à température constant. Les vitesses de corrosion des échantillons de l'acier exprimées en (g/cm<sup>2</sup>.h) ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse.

##### III.2.1.1 Étude de l'effet inhibiteur du l'huile essentielle de *foeniculum vulgare* sur la corrosion de l'acier **A350** dans l'HCl 1M

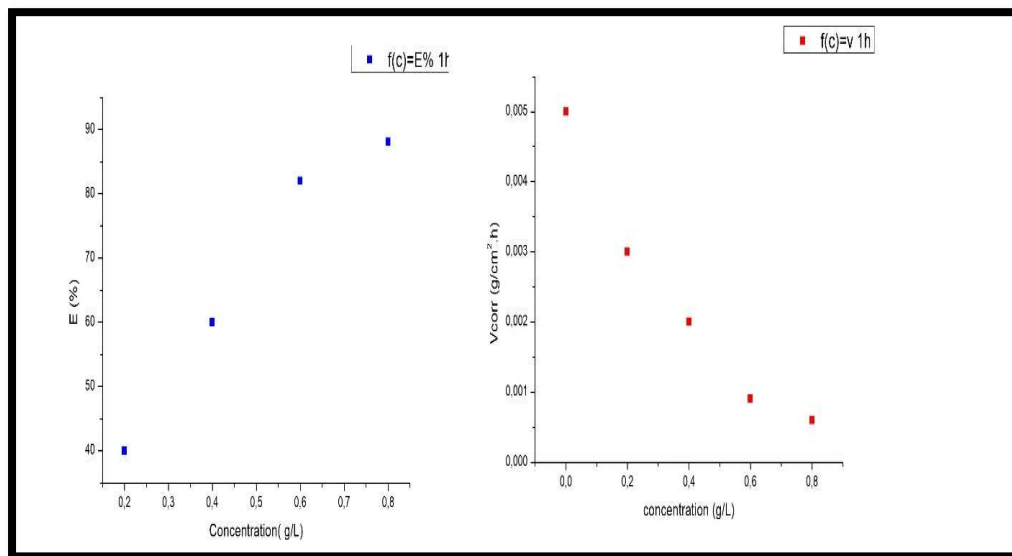
###### III.2.1.1.1 Influence de la concentration d'huile essentielle

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs des composés testé, consiste à immerger les échantillons d'acier **A350** dans le l'HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.

L'efficacité inhibitrice et La vitesse de corrosion de l'acier est déterminée après 1 h d'immersion à température ambiantes.

**Tableau III.1 :** Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier dans l'HCl 1M en fonction de la concentration d'huile essentielle pendant 1heur à température ambiante.

Échantillons	Concentration (g/l)	V <sub>corr</sub> (g /cm <sup>2</sup> .h)	E%
1	0	0.005	--
2	0.2	0.003	40
3	0.4	0.002	60
4	0.6	0.0009	82
5	0.8	0.0006	88



**Figure III.1 :** Présentation graphique de l'évaluation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'huile essentielle.

➤ **Interprétation**

Selon les résultats présentés dans le **tableau (III.1)** et la représentation graphique, **figure (III.1)**, nous observons clairement que l'augmentation de la concentration d'huile essentielle conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice comme suivant :

La vitesse de corrosion varie de 0.005 g/cm<sup>2</sup> .h pour la solution référence jusqu'à 0.0006 g/cm<sup>2</sup>.h, par contre nous constatons que les efficacités d'inhibitrices croient jusqu' à 88% à la concentration 0.8 g/l.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, en effet l'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs de la surface ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal. Ce qui en accord avec la littérature [1,2].

- ❖ La concentration d'huile essentielle 0.8g/l est considérée comme une concentration optimale et sera prise comme valeur de référence, qui donne meilleure efficacité (la détermination les concentrations optimales assurant une protection maximale du matériau considéré.), qui donne la meilleure efficacité.

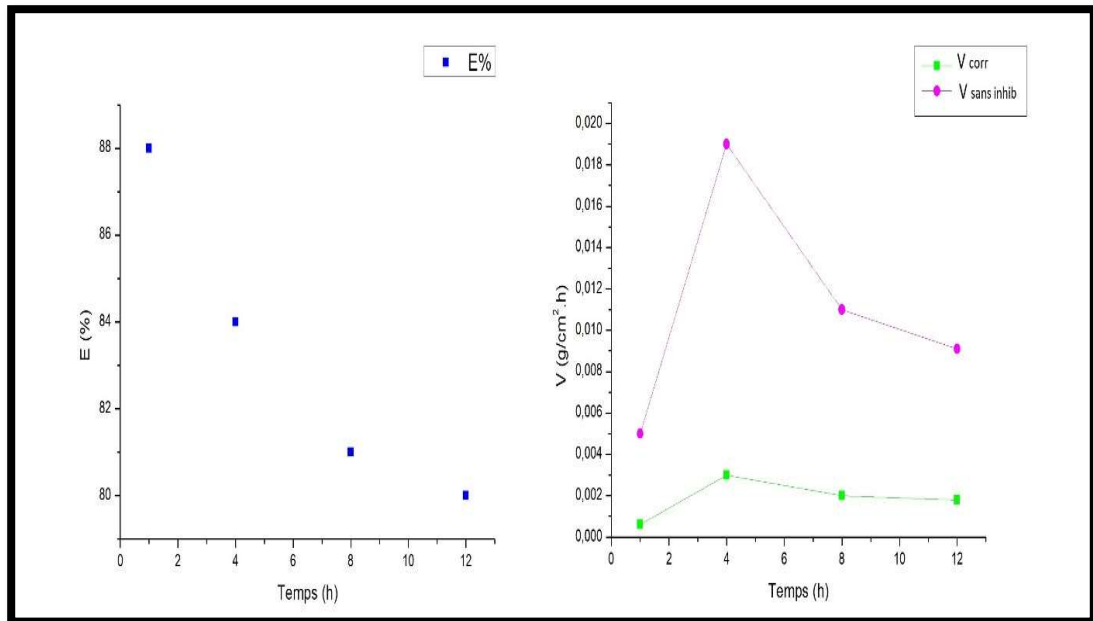
### III.2.1.1.2 Influence du temps d'immersion

Le temps d'immersion de l'acier dans le milieu corrosif est un facteur très important et a une incidence directe sur la vitesse de corrosion. Nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1h, 4h, 8h, 12h, dans l'HCl 1M.

Le suivi de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion de l'acier dans l'HC 1M au cours du temps dans le milieu corrosif est résumé dans le **tableau (III.2)**.

**Tableau III.2 :** Les paramètres de corrosion obtenus par la réalisation de mesures de perte de poids pour des différents temps d'immersion.

Concentration (g/l )	Temps(h)	V <sub>corr</sub> (g /cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>sans inb</sub> (g /cm <sup>2</sup> .h)	E%
0.8	1	0.0006	0.005	88
	4	0.003	0.019	84
	8	0.002	0.011	81
	12	0.0018	0.0091	80



**Figure III.2** : L'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur.

### ➤ Interprétation

D'après le **tableau (III.2)** et la **figure (III.2)** qui représente L'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier **A350** dans l'HCl 1M, nous remarquons que pour une concentration de 0.8 g/l d'inhibiteur, la vitesse de corrosion augmente en fonction du temps d'immersion jusqu'à un temps critique de 4 heures. Cela indique qu'il y a une perte de masse de l'acier c'est-à-dire une détérioration du film protecteur formé préalablement sur la surface de l'acier dans ce milieu considéré, puis la vitesse de corrosion va diminuer jusqu'à 0.0018 (g /cm².h) à 12 heures, ceci indique qu'il y a une reformation d'une couche protectrice stable et adhérente sur la surface de l'acier, et l'efficacité inhibitrice diminue avec l'accroissement de la temps d'immersion qui atteint une valeur de 80 % pendant 12 heures à une température ambiante. Donc d'après cet essai on peut constater que le temps d'immersion optimal est 1 heure.

#### III.2.1.1.3 Isotherme d'adsorption pour huile essentielle

Les isotherme d'adsorption sont très important pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé ( $\theta$ ) à température 25 C°. est définie par la relation suivante [3] :

$$\theta = \frac{E\%}{100} \quad \text{Eq (III.1)}$$

$\theta$  : Taux de recouvrement ;

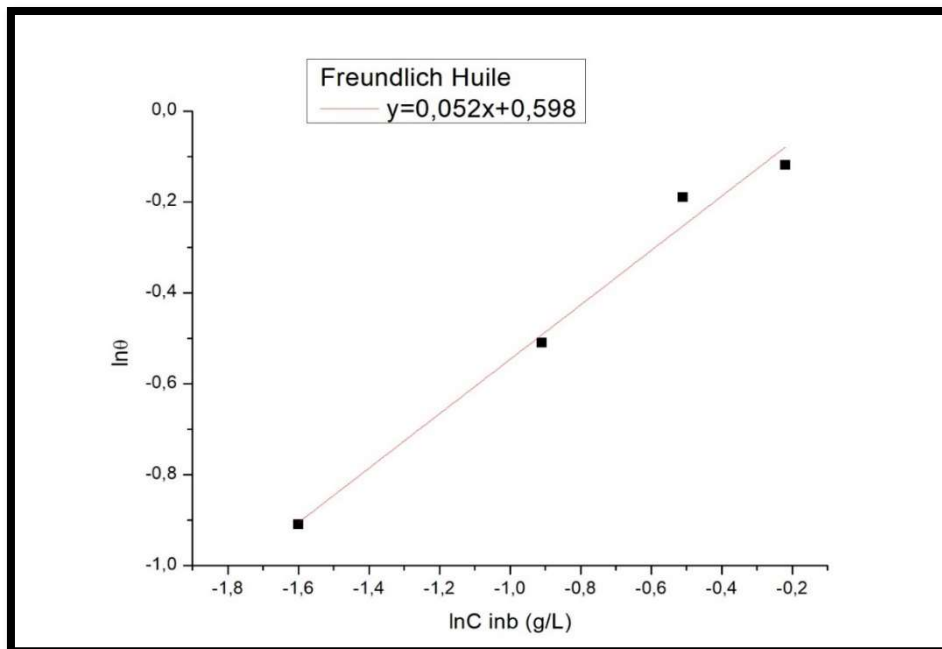
E : Efficacité inhibitrice.

Pour trouver l'isotherme d'adsorption convenable, il faut tester plusieurs types d'isothermes de quelques auteurs comme Langmuir, Temkin, et Freundlich, selon ces isothermes d'adsorption, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration (C) en inhibiteur par les équations suivantes :

➤ Isotherme Freundlich :  $\ln \theta = \ln K_{\text{ads}} + \alpha \ln C$  **Eq (III.2)**

➤ Isotherme de Langmuir :  $\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C$  **Eq (III.3)**

➤ Isotherme Temkin :  $\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{\text{ads}} C$  **Eq (III.4)**



**Figure III.3** : L'isotherme d'adsorption de Freundlich obtenu en présence de l'inhibiteur dans l'HCl 1M à T= 25 C°.

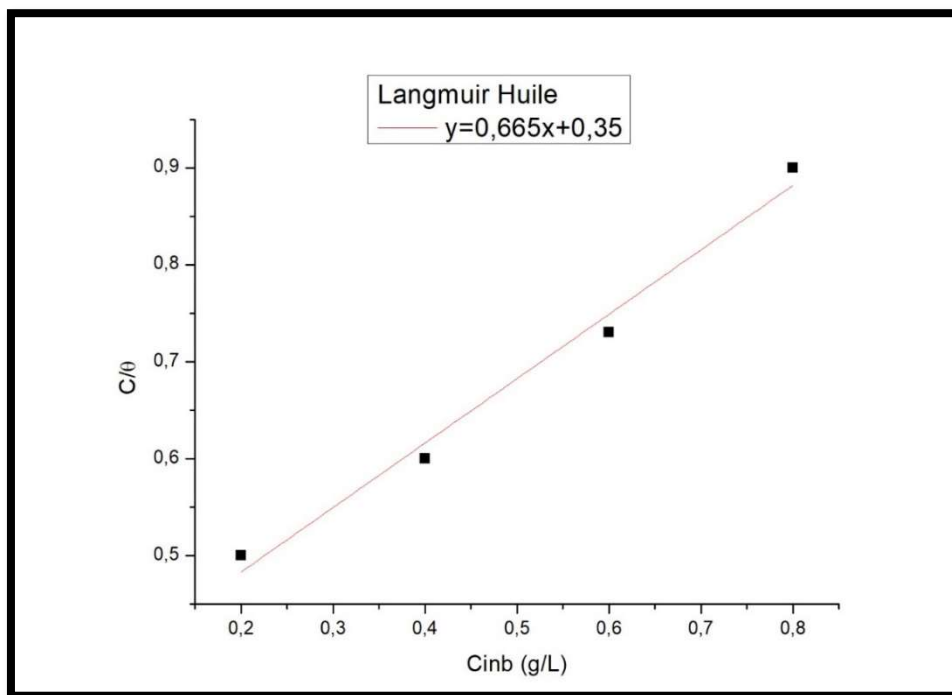


Figure III.4 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir obtenu en présence de l'inhibiteur dans l'HCl 1M à T= 25 C°.

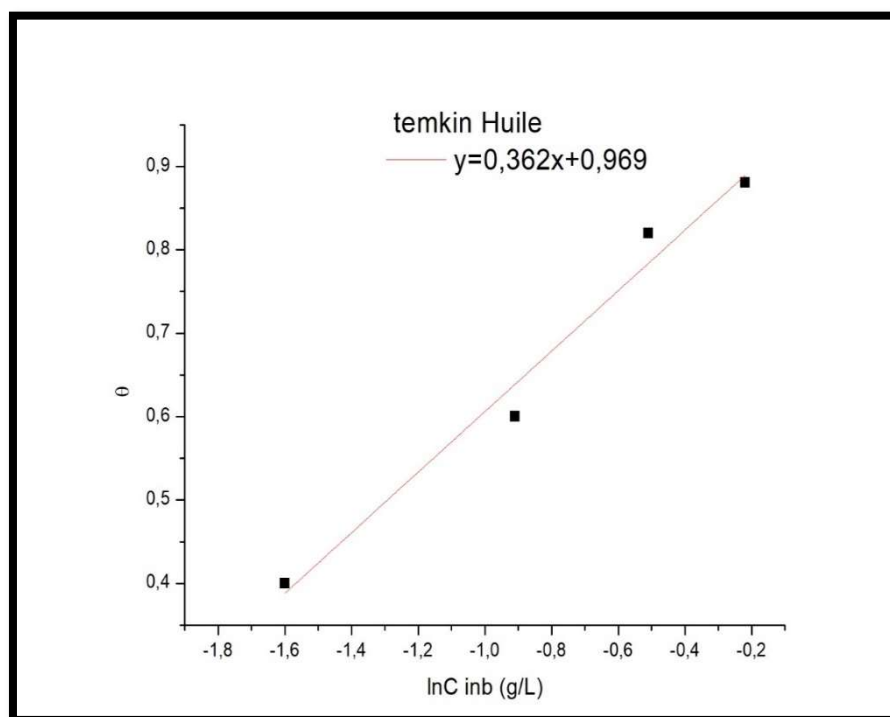


Figure III.5 : L'isotherme d'adsorption de Temkin obtenu en présence de l'inhibiteur dans l'HCl 1M à T= 25 C°.

**Tableau III.3 :** Coefficient de corrélation obtenu à partir des différentes isothermes en présence l'huile essentielle.

Modèle d'isotherme	Freundlich	Langmuir	Temkin
Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )	0.97716	0.97943	0.96857

➤ **Interprétation**

Les figures (III.3, III.4, III.5) et le tableau (III.3) ces dessus représentent l'ensemble des isothermes d'adsorption calculées et tracés pour l'huile essentielle du *foeniculum vulgare* dans le milieu l'HCl 1M à températures 25 C°, L'analyse de ces représentations montre que : Le coefficient (R<sup>2</sup>) de régression le plus adapté pour notre cas est celui du modèle d'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation est très proche de l'unité par rapport aux autres.

#### III.2.1.1.4 Les paramètres thermodynamiques

La constante d'équilibre d'adsorption / désorption est lié à l'énergie libre standard d'adsorption par l'équation suivante [4] :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT(\text{Ln}55.5K_{\text{ads}}) \quad \text{Eq (III.5)}$$

Où :

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ : Energie standard d'adsorption (KJ.mol<sup>-1</sup>) ;

R : Constante des gaz parfait est : 8,314(J/°K.mol) ;

K<sub>ads</sub>: Constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

T : Température est 25 C°.

➤ **Enthalpie standard d'adsorption**

Relation de Van't Hoff :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) \quad \text{Eq (III.6)}$$

D'où :

$$\Delta H^{\circ}_{ads} = -RT \ln K$$

$\Delta H^{\circ}_{ads}$  : Enthalpie standard d'adsorption ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ).

➤ Entropie standard d'adsorption :

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} \quad \text{Eq (III.7)}$$

$\Delta S^{\circ}_{ads}$  : Entropie standard d'adsorption ( $\text{KJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

**Tableau III.4** : Paramètres thermodynamique relatifs à l'adsorption d'huile essentielle sur la surface de l'acier **A350** dans la solution l'HCl 1M.

Paramètres	Pente	Intersection	$K_a$	$\Delta G^{\circ}_{ads}$	$\Delta H^{\circ}_{ads}$	$\Delta S^{\circ}_{ads}$
l'huile essentielle	0.665	0.53	2.85	-12.55	-2.59	0.033

➤ **Interprétation**

- ❖ Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique que le phénomène d'adsorption est spontané et que la double couche adsorbée sur la surface est stable. Soulignons que les valeurs absolues de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , voisines de  $-20 \text{ kJ/mol}$  ou inférieures, sont liées à l'adsorption physique, tandis que celles proches de  $-40 \text{ kJ/mol}$  ou supérieures témoignent de l'existence de la chimisorption [5,6].

Dans notre cas, la valeur calculée de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  sont égales à  $-12.55 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , que confirme les molécules des inhibitrices physisorptions sur la surface métallique.

- ❖ Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis que :

Le processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) est attribué à la chimisorption.

Le processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [7,8].

Dans notre cas, la valeur calculée de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  sont égales à  $-2.59 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cela signifie que notre inhibiteur a fait un processus d'adsorption exothermique.

- ❖ Les valeurs de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  en présence d'huile essentielle sont 0.033 positives traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées [9].

### III.2.1.2 Etude de l'effet inhibiteur polyphénol de *foeniculum vulgare* sur la corrosion de l'acier A350 dans l'HCl 1M

#### III.2.1.2.1 Influence de la concentration de polyphénol

Tableau III.5 : Les paramètres de la corrosion mesurés par gravimétrie de l'acier A350 dans l'HCl 1M pendant 1h en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur.

Échantillons	Concentration (g/l)	$V_{corr}$ (g /cm <sup>2</sup> .h)	E%
1	0	0.005	--
2	0.2	0.002	60
3	0.4	0.001	80
4	0.6	0.0008	84
5	0.8	0.0004	92

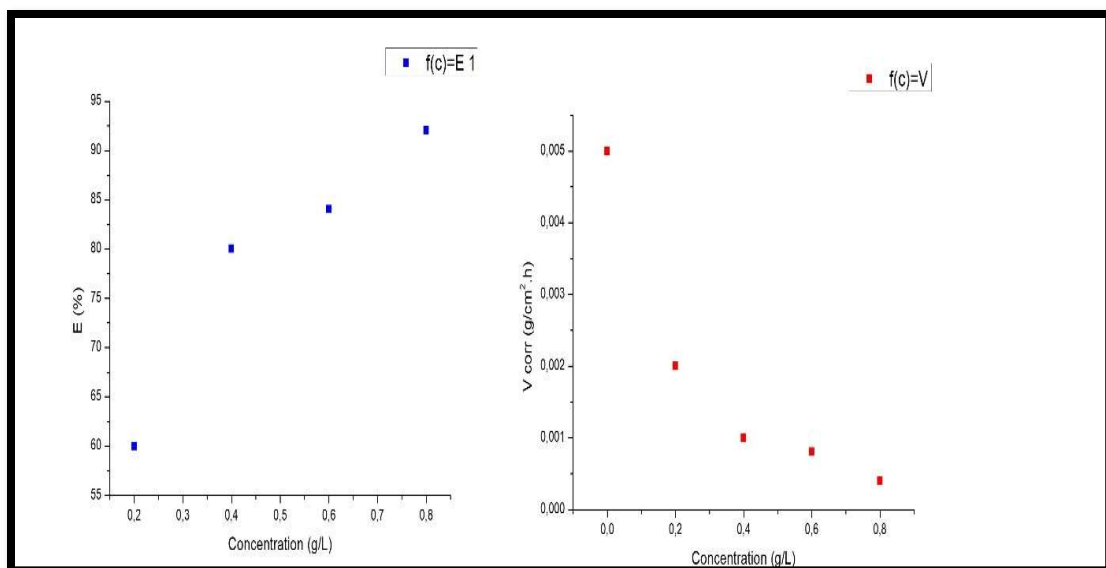


Figure III.6 : Influence de la concentration de polyphénol sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier A350.

### ➤ Interprétation

D'après les résultats montrés dans le **tableau (III.5)** et la représentation graphique **figure (III.6)**, de l'effet de la concentration d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier **A350** pendant 1h dans l'HCl 1M à une température ambiante, nous observons que l'augmentation de la concentration de polyphénols conduit à une diminution de la vitesse de corrosion, et un accroissement de l'efficacité inhibitrice tel que :

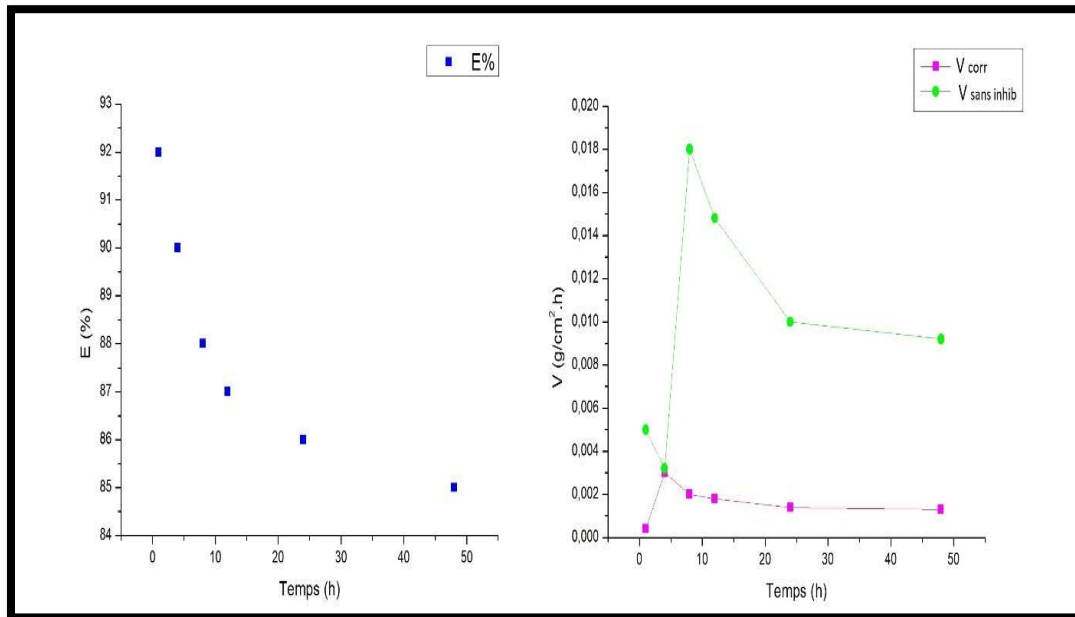
La vitesse de corrosion varie de 0.005 g/cm<sup>2</sup>.h pour le blanc jusqu'à 0.0004 g/cm<sup>2</sup>.h Par contre nous constatons que les efficacités d'inhibitrices croissent jusqu'à 92% en concentration maximale de 0.8 g/l. Ce comportement pourrait être attribué à l'interaction du polyphénol avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

#### III.2.1.2.2 Influence du temps d'immersion

En ce qui concerne l'effet du temps d'immersion sur le polyphénol, on trouve :

**Tableau III.6 :** La variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion l'acier **A350** sans et avec une concentration 0.8 g /l d'inhibiteur dans l'HCl en fonction de temps d'immersion.

Concentration (g/l)	Temps(h)	V <sub>corr</sub> (g /cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>sans inb</sub> (g /cm <sup>2</sup> .h)	E%
0.8	1	0.0004	0.005	92
	4	0.003	0.0032	90
	8	0.002	0.018	88
	12	0.0018	0.0148	87
	24	0.0014	0.01	86
	48	0.0013	0.0092	85



**Figure III.7 :** L'effet du temps d'immersion d'inhibiteur sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier A350.

### ➤ Interprétation

L'analyse du **tableau (III.6)** et de la **figure (III.7)**, représente une variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de temps d'immersion à la concentrations optimale de l'extrait polyphénolique du *foeniculum vulgare* dans l'HCl 1M à une température ambiante, nous avons illustrés que la vitesse de corrosion est minimale à 1heur du temps d'immersion, puis la valeur de la vitesse de corrosion augmente avec 4heurs du temps d'immersion, ensuite, la vitesse de corrosion diminue petit à petit jusqu'à stabilise dans le temps 48h ,par contre l'efficacité inhibitrice de corrosion diminue jusqu' à 85% avec l'élévation du temps d'immersion 48 h, et l'efficacité optimale toujours dans le temps d'immersion (1h) à la concentration 0.8 g/l. Ceci peut être expliqué par une modification du film protecteur qui deviendrait de plus en plus compact et protecteur.

A partir de ces constatations, nous concluons que cet inhibiteur de corrosion est efficace en peu de temps pour l'acier A350 dans l'HCl 1M.

### III.2.1.2.3 Isotherme d'adsorption pour l'extrait polyphénolique

Les courbes d'isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin et Freundlich de l'acier A350 dans l'HCl 1M en présence le polyphénol à 25 C° sont représentées dans la représentation graphique, figures (III.8), figure (III.9), figure (III.10).

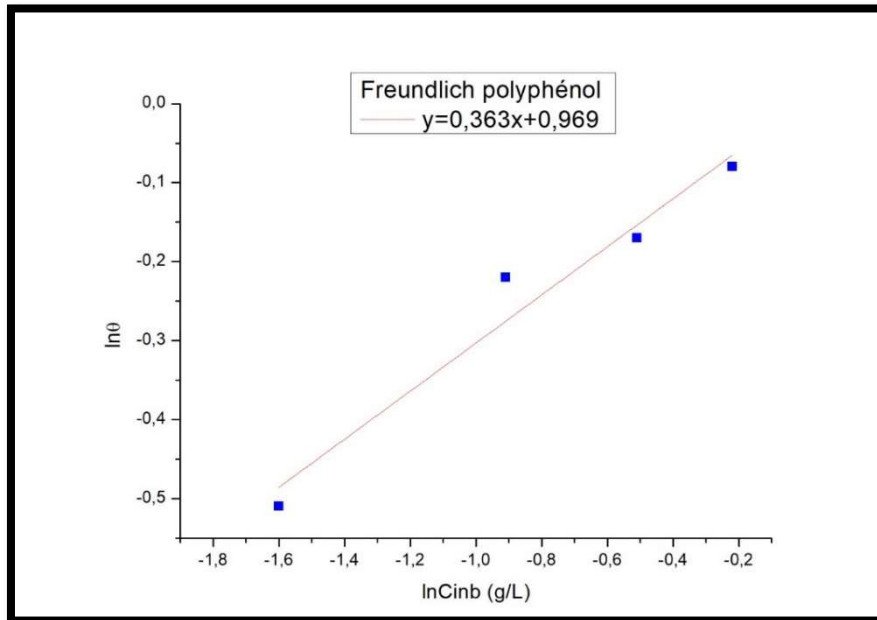


Figure III.8 : L'isotherme d'adsorption de Freundlich obtenu en présence d'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à T= 25 C°.

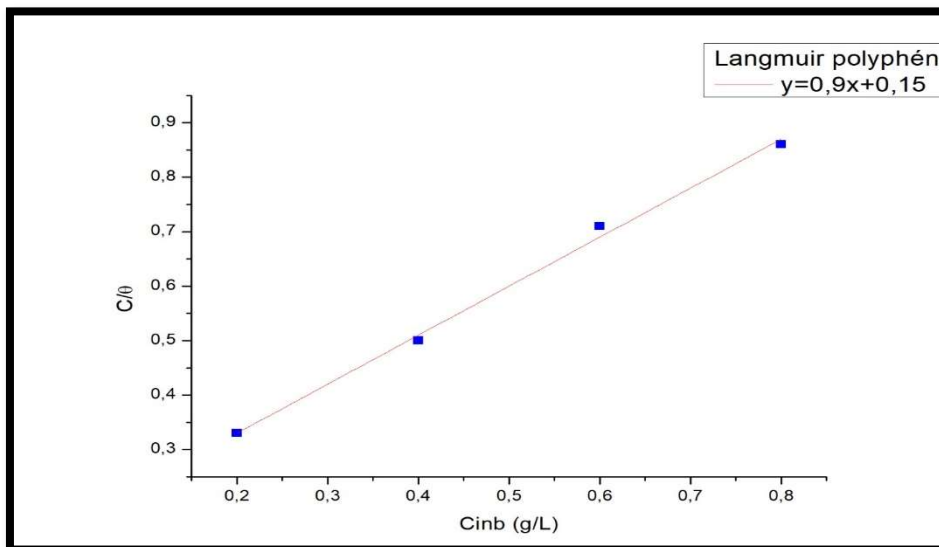
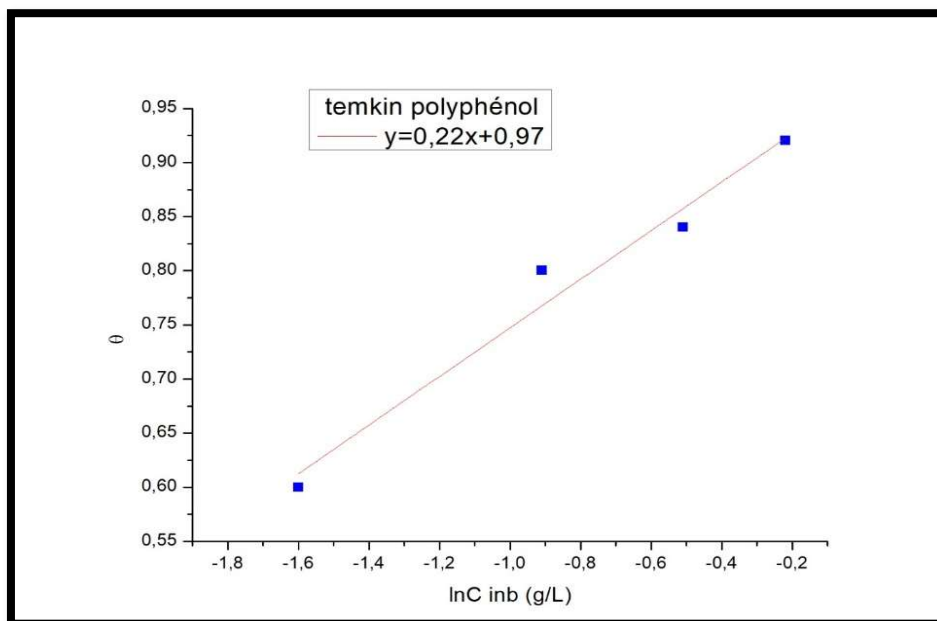


Figure III.9 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir obtenu en présence d'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à T= 25 C°.



**Figure III.10 :** L'isotherme d'adsorption de Temkin obtenu en présence d'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à T= 25 C°.

**Tableau III.7 :** Coefficient de corrélation obtenu à partir des différentes isothermes en présence d'extrait polyphénolique.

Modèle d'isotherme	Freundlich	Langmuir	Temkin
Coefficient de corrélation (R <sup>2</sup> )	0.96857	0.99446	0.95899

### ➤ Interprétation

D'après les résultats obtenus dans le **tableau (III.7)** nous avons remarqué que les valeurs de coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>), traduisant l'écart à la linéarité, sont 0,99446. Cela montre que l'adsorption de l'extrait polyphénolique sur la surface de l'acier en milieu l'HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

**Tableau III.8 :** Paramètres thermodynamique ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) relatifs à l'adsorption de inhibiteur sur la surface de l'acier **A350** à températures 25 C°.

Paramètres	Pente	Intersection	$K_{ads}$	$\Delta G^{\circ}_{ads}$
Polyphénol	0.90	0.15	6.66	-14.64

### ➤ Interprétation

La valeur absolues de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  calculées **tableau (III.8)** sont voisines de -20 kJ/mol, montrant que ces inhibiteurs sont physisorbé sur la surface métallique. Ce pendant, on ne peut exclure le phénomène de chimisorption.

#### III.2.1.2.4 Effet de la température

Pour vérifier le mécanisme d'adsorption à haute température, nous avons réalisé des tests de corrosion de l'acier en présence et en absence l'extrait polyphénolique dans l'HCl 1M à l'intervalle de température 25 C°, 35 C°, 45 C° et 55 C°.

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait des changements sur l'action des inhibiteurs. Les résultats montrent que la vitesse de corrosion est influencée par l'augmentation de la température quel que soit la concentration ajoutée en extrait.

**Tableau III.9 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sans et avec la concentration optimale de l'inhibiteur à pendant 1 heure.

Concentration (g/l)	Température(C°)	$V_{\text{corr}}(\text{g}/\text{cm}^2.\text{h})$	$V_{\text{sans inb}}(\text{g}/\text{cm}^2.\text{h})$	E%
0.8	25	0.0004	0.005	92
	35	0.0032	0.008	60
	45	0.0078	0.01	22
	55	0.0202	0.0237	14

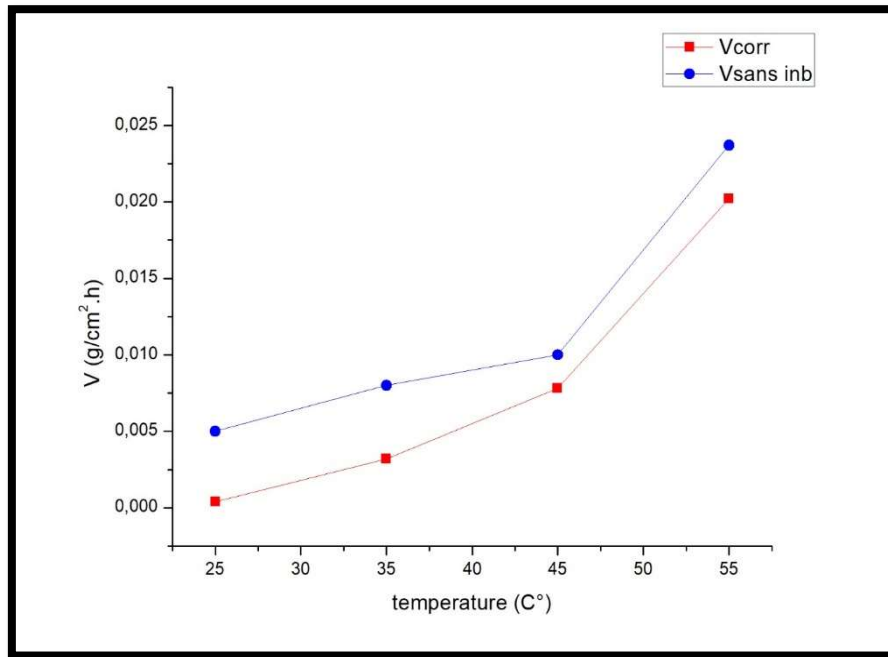


Figure III.11 : L'effet de la température sur la vitesse de corrosion.

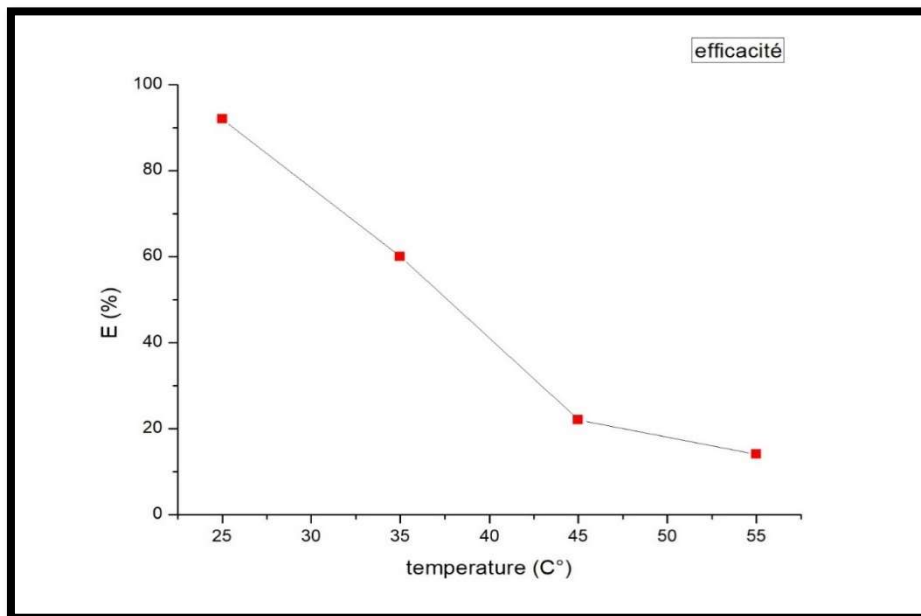


Figure III.12 : Efficacité inhibitrice en fonction de température  $E\%=f(C)$ .

➤ **Interprétation**

L'analyse des résultats présentés dans le **tableau (III.9)** d'une part et de **figure (III.11)** d'autre part et **figure (III.12)** indiquent que :

L'augmentation de la température du milieu provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution de l'efficacité inhibitrice E (%) pour une

même concentration. Ceci est plus marquée pour les températures 45 C° et 55 C°, cela est due au facteur de la température qui est susceptible pour modifier le comportement de l'acier **A350** dans le milieu acide et modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [10], ce qui accélère le processus de dissolution de l'acier et fait une désorption partielle des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier lorsqu'on augmente la température [11,12].

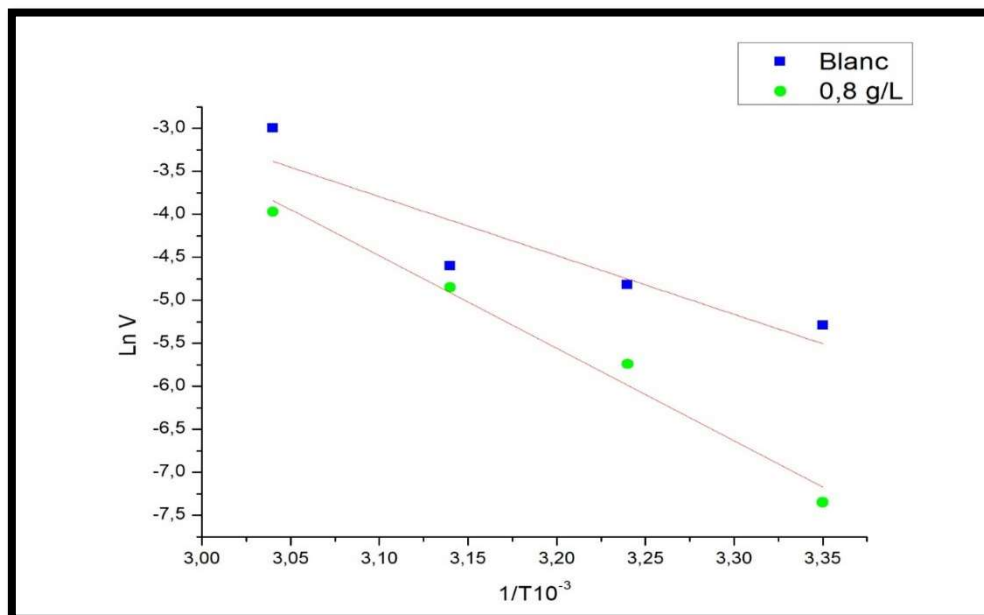
- Nombreux auteurs utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte à l'effet de la température T sur la vitesse de corrosion, et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction linéaire de l'inverse de la température 1/T [13,14] :

$$\ln V_{\text{corr}} = \left(-\frac{E_a}{RT}\right) + \ln A \quad \text{Eq (III.8)}$$

$E_a$  : L'énergie d'activation ;

A : Le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

Le tracé  $\ln(V_{\text{corr}})$  en fonction de l'inverse de la température ( $\frac{1}{T}$ ) de la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de polyphénol, **figure (III.13)**. Donne une droite linéaire. La pente de cette droite donne la valeur de  $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ .



**Figure III.13** : Tracé d'Arrhenius de  $\ln V_{\text{corr}}$  en fonction de l'inverse de la température en absence et présence polyphénol.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a$  et l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  selon l'équation suivante [15].

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left( \ln \frac{\text{Ln}R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a}{R} \right) - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad \text{Eq (III.9)}$$

Où:

$\Delta S_a$  : Entropie d'activation ;

$\Delta H_a$  : Enthalpie d'activation ;

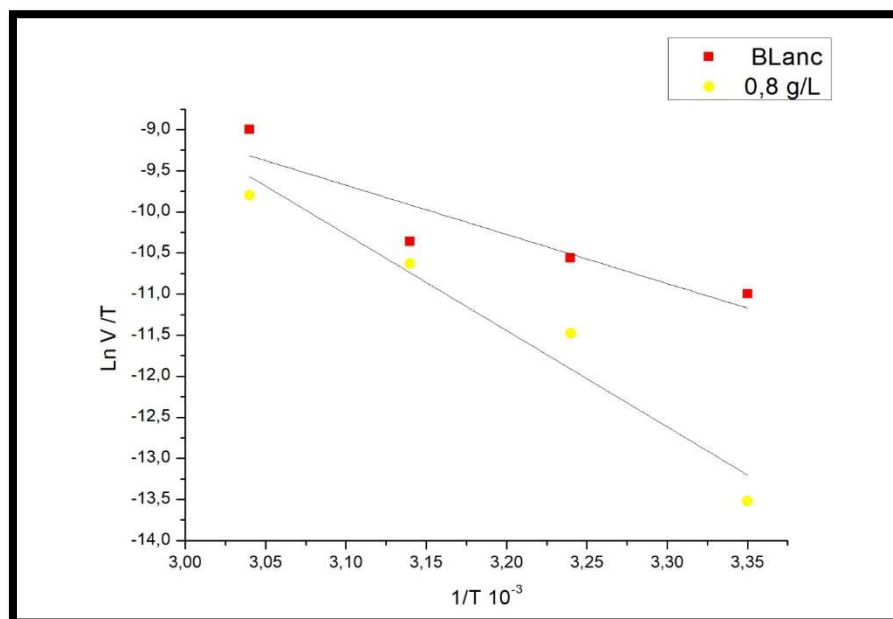
R : Constante des gaz parfaits (J/mol. K) ;

T : Température en K ;

h : Constante de Planck  $6,023.10^{23}$  atome/mol ;

$N_A$  : Nombre d'Avogadro  $6,626. 10^{-34}$  J/K.

La **figure (III.14)** illustrent la variation du  $\left(\ln \frac{V_{corr}}{T}\right)$  en fonction de l'inverse de température  $\left(\frac{1}{T}\right)$  a absence et présence l'inhibiteur. Les droites obtenues ont une pente égale à  $\left(-\frac{\Delta H_a}{R}\right)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\left(\ln \frac{\text{Ln}R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a}{R}\right)$ .



**Figure III.14** : La variation de  $\ln \frac{V_{corr}}{T}$  en fonction  $\frac{1}{T}$  sans et avec inhibiteur.

Grace à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs des enthalpies  $\Delta H_a$  et des entropies  $\Delta S_a$ , ces valeurs sont données dans le **tableau (III.10)** suivant :

**Tableau III.10** : Paramètres thermodynamique obtenu en présence et en absence de polyphénol dans l'HCl 1M à T=25 C°.

Paramètres	$E_a(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta H_a(\text{KJ.mol}^{-1})$	$\Delta S_a(\text{KJ.mol}^{-1} . \text{K}^{-1})$
Blanc	10.25	21.61	-150.35
Polyphénol	39.20	81.60	-135

### ➤ Interprétation

L'examen de ces résultats permet de constater que :

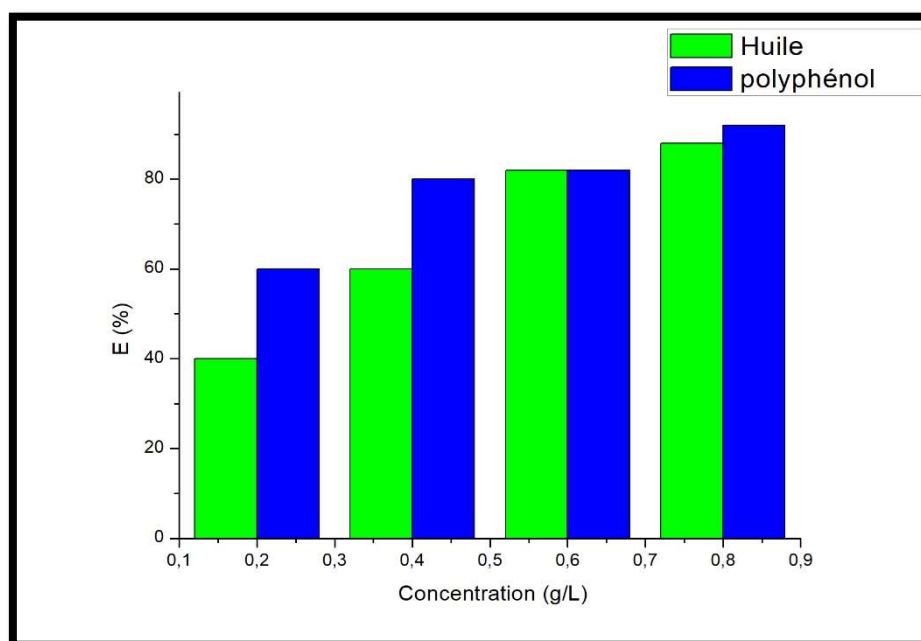
- ❖ L'addition de l'extrait polyphénolique du *foeniculum vulgare* dans l'HCl 1M provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie.
- ❖ Les valeurs des énergies d'activation  $E_a$  obtenues en présence des inhibiteurs sont supérieures qu'en absence de ces derniers. Ce comportement est lié au phénomène de physisorption des inhibiteurs à la surface du métal [16]. Ces résultats confirment que le polyphénol est fortement adsorbé à la surface métallique par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [17].
- ❖ D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que la valeur de l'enthalpie ( $\Delta H_a$ ) calculée à partir de l'équation de Van't Hoff est de l'ordre de 81.60 kJ/mol, ce qui montre le caractère endothermique de l'adsorption de polyphénol sur la surface de l'acier **A350**, cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température.
- ❖ Les valeurs élevées et négatives de l'entropie d'activation  $\Delta S_a$  indiquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en fer-complexe activé dans la solution.

### III.2.1.3 Étude Comparative

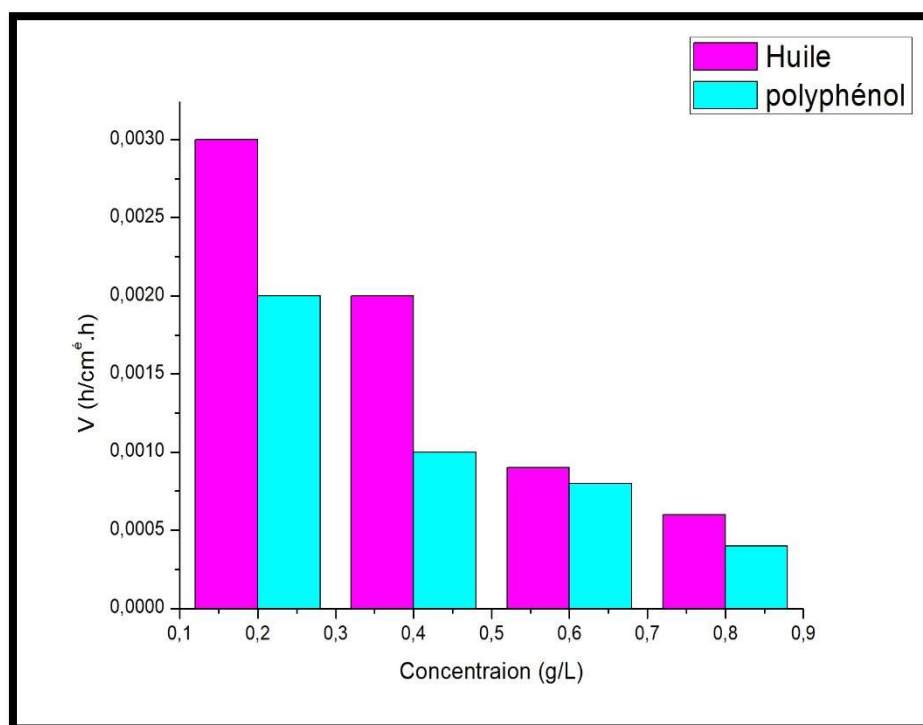
Après l'étude détaillée de chaque inhibiteur on peut englober les résultats obtenue pour faire la comparaison entre les deux inhibiteurs et tiré les conclusions générales.

**Tableau III.11** : Comparaison de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice entre polyphénol et l'huile essentielle du *foeniculum vulgare* en fonction des différentes concentrations d'inhibiteur dans un milieu l'HCl 1 M pendant 1h.

Échantillon	C (g/l)	V <sub>huile</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>polyphéni</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	E <sub>huile</sub> (%)	E <sub>polyphéni</sub> (%)
1	0	0.005	0.005	--	--
2	0.2	0.003	0.002	40	60
3	0.4	0.002	0.001	60	80
4	0.6	0.0009	0.0008	82	84
5	0.8	0.0006	0.0004	88	92



**Figure III.15** : Histogrammes représentative la comparaison de l'efficacité inhibitrice entre polyphénol et le l'huile essentielle du *foeniculum vulgare* en fonction de différentes concentrations d'inhibiteur dans un milieu l'HCl pendant 1h.



**Figure III.16 :** Histogrammes représentative la comparaison de la vitesse de corrosion entre polyphénol et le l'huile essentielle du *foeniculum vulgare* en fonction de différentes concentrations d'inhibiteur dans un milieu l'HCl pendant 1h.

#### ➤ Interprétation

Suivant les résultats montrés dans le **tableau (III.11)** et la représentation graphique, **figure (III.15)**, **figure (III.16)**, Nous avons remarqué que les vitesses de corrosion sont considérablement diminuées avec l'augmentation de la concentration d'huile essentielle et polyphénols. La vitesse de corrosion varie de  $0.0006g/cm^2 \cdot h$  pour le blanc jusqu'à  $0.0004g/cm^2 \cdot h$  et  $0.0004 g/cm^2 \cdot h$  pour l'huile essentielle et polyphénol respectivement, cette variation montre clairement que le polyphénol est plus efficace que l'huile essentielle dans le l'HCl 1M. En revanche nous constatons que les efficacités d'inhibitrices croient avec l'addition des inhibiteurs pour atteindre une valeur optimale de 92% et 88% à la même concentration (0.8 g/l) en polyphénols et l'huile essentielle à une température ambiante. Cela peut être dû à la structure et la solubilité différente des inhibiteurs [18, 19].

On peut conclure qu'il y a une réaction d'adsorption entre ces inhibiteurs et le métal **A350**, alors elle s'agit des inhibiteurs efficaces avec des fortes concentrations dans le l'HCl 1M et aussi la durabilité du film protecteur formé.

**Références bibliographiques**

- [1] S.A. Ali, A.M. El Shareef, R.F. Al-Ghandi, M.T. Saeed, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2659.
- [2] N. Soltani, M. Khayatkashani, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 46 – 62
- [3] Rahim, A. Ahmed Zaid, T. et Chitour, C.E Essais en continu d'une charge Commerciale d'Alkyl benzènes dans un réacteur a film a paroi ondulée. Tome II, Alger, 10-13 1998.
- [4] L. Dong, Y. Lin, D. Yigang, et D. Zeng, « Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by rice bran extracts », *Anti-Corros. Methods Mater*, vol. 58, p. 205-210, juin 2011, doi: 10.1108/00035591111148920.
- [5] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112, (1965) 886.
- [6] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corrosion*, 47, (1991) 677.
- [7] Durnie, William, et al. "Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors." *Journal of the Electrochemical Society* 146.5 (1999): 1751.
- [8] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Adsorption and inhibitive properties of some new Mannichv bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, *Corrosion Science* 52(4) (2010) 1472-1481.
- [9] M. Lebrini ; « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide » ; thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille (2006).
- [10] Daoud, Djamel, et al. "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H2SO4 solutions." *Corrosion science* 79 (2014): 50-5.
- [11] Desimone, M. P., G. Gordillo, and Silvia Noemi Simison. "The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO2 saturated solution." *Corrosion Science* 53.12 (2011): 4033-4043.
- [12] Quraishi, M. A., et al. "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves." *Materials chemistry and Physics* 122.1 (2010): 114-122.

- [13] M. Lebrini et al, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloid extract from *Oxandra asekii* plant, *Corr. Sci.* 53, (2011), 687-695.
- [14] S. Papavinasam, *Journal of science and engineering*, Vol 62, n°1, NACE International, Houston, TX, (January 2006),.
- [15] W. Machu, *Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 , 107 ,(1971).
- [16] Hayet Brahim LADOUANI ; « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène », Mémoire de magister. Constantine 2011.
- [17] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, G. Beranger, H Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)*, Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002.
- [18] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, 93 (1996) 59–66.
- [19] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1937–1944.

# **Conclusion**

## Conclusion générale

Ce travail est dédié à l'étude des phénomènes de corrosion et à l'investigation de l'effet inhibiteur de l'extrait de *Foeniculum Vulgare* comme inhibiteur vert sur la corrosion de l'acier **A350 LF2 CL1** selon la norme ASTM, dans un milieu l'HCl 1M en utilisant la méthode gravimétrique.

À partir des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- L'effet inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait d'huile et le polyphénol, la concentration de *Foeniculum Vulgare* atteint une valeur maximale de 88 % en huile et 92 % en Polyphénol pour une concentration optimale de 0.8 g/l.
- La vitesse de corrosion diminue lorsque l'inhibiteur est ajouté dans des différents temps d'immersion, et ce qui confirme « l'effet inhibitrice », une augmentation est observée dans les temps avec une dose d'inhibiteur de 0,8 g/l, ce comportement peut être attribué à la bonne adsorption des molécules d'extrait à l'interface métallique.
- L'élévation de la température, montre que les deux inhibiteurs sont efficaces dans la gamme des températures étudiées 25 C°
- L'adsorption des deux inhibiteurs de *Foeniculum Vulgare* sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Une valeur négative pour l'énergie d'adsorption ( $\Delta G$ ) indique que le processus Adsorption spontanée.
- Les valeurs ( $\Delta G^\circ$ ) de l'extrait de l'huile (-12.55 kJ/mol) et du polyphénol (-14.64 kJ/mol) sont très proches de -20 kJ/mol, ce qui implique un phénomène de physisorption des Molécules inhibitrices.
- L'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur (10,25 KJ/mol) et sans inhibiteur (39,20 kJ/mol). Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ), les valeurs négatives de l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ), et la diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'accroissement de température suggèrent également la physisorption des molécules inhibitrices.
- L'efficacité inhibitrice du polyphénol est meilleure que celle de l'extrait d'huile.

Finalement, on peut dire que l'extrait de *Foeniculum Vulgare* est efficace contre la corrosion.

