

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Étude gravimétrique et thermodynamique de l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone C1020 par l'extrait d'Ammonoïdes Verticillata en milieu agressif NaCl (3%).

Soutenu le .. /06/2023

Réalisé par:

BOUFRIOUA Marwa

BOULGHENS Sarra

CHERIBET Rahma

Encadré par :

ZOUAOUI Amna

ABDENNOURI Amdjed

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

*Tout d'abord je tiens à remercier **ALLAH** tout puissant de m'avoir donné la force, le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.*

*Ensuite, j'exprime ma profonde gratitude à mon encadrant «**Dr. ZOUAOUI Amna**» qui m'a beaucoup aidé avec ses utiles suggestions, remarques et surtout ses précieux conseils, tout au long de l'élaboration de ce mémoire.*

Je remercie aussi les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail et tous les enseignants du département de génie des procédés.

*J'adresse également mes remerciements pour «**Mr. ABDENNOURI Amdjed**» pour son aide et ses conseils.*

Enfin, mes profonds remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A la mémoire de mon très cher père
que Dieu lui accorde sa miséricorde.*

*A ma chère maman qui m'a éclairé mon chemin et qui m'a encouragé et
soutenu tout au long de mes études.*

A ma chère sœur pour son aide dans l'élaboration de ce mémoire

A tous les membres de ma famille.

A tous mes amis, pour leurs soutiens aux moments difficiles de mon travail

A tous mes camarades.

BOUFRIOUA Marwa

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents

*Ma mère ♥**Saliha**♥ et Mon père ♥**Abdelhak**♥*

Pour tout l'amour dont vous m'avez entouré, pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos

Yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir.

Que ce modeste travail, soit l'exaucement de vos vœux tant formulés et de vos

Prières quotidiennes.

*À ma très chère sœur **Assma** et **Hadjer** et **Aya** et ma grande mère*

Nouara.

*A mon soutien moral et source de joie et de bonheur, mon fiancé **Ramzi** pour*

L'encouragement et l'aide.

A tous mes amis, mes collègues de promotion et à toutes les personnes

que j'aime.

Sarra...♥...♥...♥

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A mon très cher père **AZZOUZ**

Pour être le bon exemple de père par son soutien, ses encouragements et aides des mes premiers pas d'études jusqu'à ce jour.

A ma chère mère **FAIROUZ**

Pour ses sacrifices, son amour, sa tendresse, son soutien et sa prière tout au long de mes études.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon fiancé « **Mohamed** »

A mes chères sœurs

Meriem, Sarra, Fatima, Rokaya, Douaa pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes neveux gâtés

Yahia, Ines, Miral

A ma grande mère, mes tantes, mes oncles.

A mes cousines **Wafa, Rima, Khadidja**

A mes chères amies **Imen, Nada, Nesrine, Asma, madjda, Ikram**

Aux meilleures partenaires **Marwa et Sarra**

A tout mes compagnons de promotion

A tons ceux qui j'aime et qui je respecte

Merci d'être toujours là pour moi

CHERIBET Rahma

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'extrait d'*Ammoides verticillata* sur la corrosion de l'acier au carbone C1020 dans le milieu NaCl 3%.

Des échantillons métalliques en acier au carbone C1020 ont été immergés dans des solutions diluées de chlorure du sodium (3%) contenant différentes concentrations d'inhibiteur vert (20 à 100 ppm) à différentes températures de 20°C, 40°C, 60°C et 80°C.

Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent un effet protecteur intéressant de cet inhibiteur où l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 94.47 % à une concentration de 100 ppm et à une température ambiante (20°C), malgré l'agressivité du milieu corrosif.

De plus, l'étude thermodynamique a montré que le processus d'inhibition obéit à l'isotherme de Langmuir avec un mécanisme de physisorption.

Les mots clés : corrosion, inhibiteur, extrait, ammoides verticillata, acier au carbone, gravimétrie.

Abstract

This work aims to study inhibitory efficiency of “Avoide Verticillata” extract on a C1020 Carbon steel corrosion in a NaCl environment.

C1020 Carbon steel samples were immersed in diluted solutions of sodium chloride (3%) containing different concentrations of a green inhibitor (20 to 100 ppm) and in a different temperatures (20°C, 40°C, 60°C and 80°C).

The gravimetric method results show an interesting protective effect of this inhibitor where the corrosion inhibiting efficiency hits a maximal value of about 94.47% in a 100 ppm concentration and in ambient temperature (20°C), despite the aggressiveness of the corrosive environment.

Moreover, the thermodynamic study has shown that the inhibition process obeys the isothermal of Langmuir with a mechanism of physisorption.

Keywords: corrosion, inhibitor, extract, Ammoïdes verticillata, Carbon steel, gravimetric.

المخلص

يهدف هذا العمل إلى دراسة كفاءة التثبيط للمثبط المستخلص من *Ammoides Verticillata* على تآكل الكربون الصلب C1020 في وسط (3% NaCl).

تم غمر عينات من معدن الكربون الصلب C1020 في محاليل مخففة من كلوريد الصوديوم (3%) تحتوي على تركيزات مختلفة من المثبط الأخضر في درجات حرارة مختلفة (20، 40، 60 و 80 درجة مئوية).

أظهرت نتائج التحليل الوزني دورا وقائيا معتبرا لهذا المثبط حيث أن كفاءة التثبيط ضد التآكل تصل إلى قيمة قصوى حوالي 94.47% في تركيز 100ppm وعند درجة حرارة الوسط (20 درجة مئوية) رغم طبيعة الوسط.

كما أظهرت الدراسة أن عملية التثبيط تخضع إلى ايزوثيرم لونغمير عن طريق آلية الامتزاج الفيزيائي.

الكلمات المفتاحية: تآكل، مثبط، مستخلص، *ammoides verticillata*، الكربون الصلب، التحليل الوزني.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

Figure I.1 : Corrosion chimique	05
Figure I.2 : Corrosion électrochimique	06
Figure I.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne	07
Figure I.4 : Formes de corrosion	07
Figure I.5 : Corrosion uniforme (généralisée)	08
Figure I.6 : Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée	08
Figure I.7 : Corrosion par piqûres	09
Figure I.8 : Formes de piqûres : (a) cavité profonde, (b) cavité caverneuse, (c) hémisphérique	09
Figure I.9 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn)	10
Figure I.10 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	10
Figure I.11 : Le phénomène de corrosion-érosion	11
Figure I.12 : Etapes de développement du phénomène de corrosion par érosion	11
Figure I.13 : Corrosion galvanique	12
Figure I.14 : Corrosion sous contraintes	12
Figure I.15 : Corrosion inter granulaire	13
Figure I.16 : Corrosion atmosphérique d'un clou	14
Figure I.17 : Corrosion par les eaux	15
Figure I.18 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	18
Figure I.19 : Différents types de courbes de polarisation	19

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

Figure II.1 Classification des inhibiteurs de corrosion	25
--	----

LISTE DE FIGURES

Figure II.2: Représentation schématique des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	26
Figure II.3 : Phénomène d'adsorption chimique et physique	27
Figure II.4 : Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	28
Figure II.5: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	29

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Figure III.1 : Ammoides verticillata	38
Figure III.2 : Distribution de l'Ammoïdes verticillata	39
Figure III.3 : Récolte de la plante	43
Figure III.4 : Broyage de la plante	43
Figure III.5 : La quantité obtenue	44
Figure III.6 : Extraction d'inhibiteur	44
Figure III.7 : Filtration	45
Figure III.8 : La quantité des filtrats obtenue après 3 extractions	45
Figure III.9 : L'évaporation du solvant	46
Figure III.10 : Solvant évaporé	46
Figure III.11 : L'extrait obtenu	47
Figure III.12 : Les étapes de préparation de la solution corrosive	47
Figure III.13 : Les étapes de préparation de la surface des échantillons	48
Figure III.14 : Echantillons d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur	49
Figure III.15 : Les solutions mises dans le bain Marie	49
Figure III.16 : Les solutions sur des plaques chauffantes	49

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion	52
Figure IV.2 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur à différents temps d'immersion	53
Figure IV.3: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations d'inhibiteur	54
Figure IV.4 : Variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations d'inhibiteur	55
Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température	57
Figure IV.6 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température	58
Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption d'inhibiteur sur l'acier C1020 dans NaCl (3%) à différentes concentrations	59
Figure IV.8 : Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.	61
Figure IV.9: Variation du logarithme de la vitesse de corrosion/T en fonction de l'inverse de la température absolue.	62

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion 13

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

Tableau II.1 : Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux 31

Tableau II.2 : Les deux types d'adsorption 33

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Tableau III.1 : La composition chimique de l'acier C1020 41

Tableau III.2 : La propriété physique de l'acier C1020 41

Tableau III.3 : La propriété mécanique de l'acier C1020 42

Tableau III.4 : Matériaux et produits utilisés 42

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV. 1 : L'efficacité inhibitrice à différent temps d'immersion en présence de différentes concentrations d'inhibiteur 52

Tableau IV.2 : La vitesse de corrosion à différents temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur 53

Tableau IV.3 : La perte de masse à différents temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur 55

Tableau IV.4 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice à différentes températures en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur 56

Tableau IV.5 : Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir 60

Tableau IV.6 : Paramètres thermodynamiques de l'acier au carbone C1020 dans la solution NaCl (3%) en absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur 62

Liste des Abréviations

NaNO₂	Le nitrite de sodium
Hg	Mercure
AL	ALUMINIUM
CCL₄	Le tétrachlorométhane
H₂O	Monoxyde de dihydrogène
Fe	Fer
H₂S	Sulfure d'hydrogène
Cl	Chlore
d.d.p	Degré de liberté
CO₂	Dioxyde de carbone
pH	Potentiel hydrogène
NACE	National Association of Corrosion Engineers
PIB	Produit intérieur brut
S	Soufre
NaCl	Chlorure de sodium
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ISO	International Standardization Organisation
N	Azote
C	Carbone
Mn	Manganèse
P	Carbone
Si	Silicium
<i>C_{inh}</i>	Concentration de l'inhibiteur
Θ	Taux de recouvrement
<i>v_{corr}</i>	Vitesse de corrosion
E	Efficacité
R	Rendement
Δm	Perte de masse
T	Température

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE 01

Références bibliographiques

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CORROSION

I.1. Introduction 04

I.2. Définition de la corrosion 04

I.3. Les différents types de corrosion 03

I.3.1. Corrosion chimique (sèche) 05

I.3.2. Corrosion électrochimique (humide) 05

I.3.3. Corrosion bactérienne 06

I.4. Formes de corrosion 07

I.4.1. Corrosion uniforme 07

I.4.2. Corrosion localisée 08

I.4.2.1. Corrosion par piqûres 09

I.4.2.2. Corrosion sélective 10

I.4.2.3. Corrosion caverneuse 10

I.4.2.4. Corrosion par érosion 11

I.4.2.5. Corrosion galvanique 11

TABLE DES MATIERES

I.4.2.6. Corrosion sous contraintes	12
I.4.2.7. Corrosion inter granulaire	13
I.4.2.8. Corrosion sous fatigue	13
I.5. Facteurs de corrosion	13
I.6. Milieux corrosifs	14
I.6.1. Corrosion par sols	14
I.6.2. Corrosion atmosphérique	14
I.6.3. Corrosion par les eaux	15
I.7. Coût économique de la corrosion	15
I.8. Méthodes d'études de corrosion	16
I.8.1. La gravimétrie (la méthode classique)	16
I.8.2. Méthode électrochimique	17
I.8.2.1. Méthode stationnaire : courbes de polarisation	17
I.8.2.2. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	19
I.9. Moyens de lutte contre la corrosion	19
I.9.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux.	20
I.9.2. Protection cathodique	20
I.9.3. Protection anodique	21
I.9.4. Protection par revêtements	21
I.9.5. Protection par inhibition	21
I.10. Conclusion	22

Références bibliographiques

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

II.1. Introduction	23
II.2. Historique	23

TABLE DES MATIERES

II.3. Définition	23
II.4. Propriétés	24
II.5. Classes d'inhibiteurs	24
II.5.1. Selon leurs compositions chimiques	25
II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques	25
II.5.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	26
II.5.2. Selon leurs modes d'action	26
II.5.2.1. Les inhibiteurs passivant	26
II.5.2.2. Les inhibiteurs d'adsorption	27
II.5.3. Selon la nature électrochimique du processus	28
II.5.3.1. Les inhibiteurs cathodiques	28
II.5.3.2. Les inhibiteurs anodiques	28
II.5.3.3. Les inhibiteurs mixtes	28
II.6. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs	29
II.7. Mécanismes et principes d'action	30
II.8. Domaines d'emploi des inhibiteurs	30
II.9. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	31
II.10. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion	32
II.11. Adsorption des inhibiteurs	32
II.11.1. Les facteurs qui influencent l'adsorption d'inhibiteur	33
II.11.1.1. Influence de la densité électronique	33
II.11.1.2. Influence de concentration	34
II.11.2. Les isothermes d'adsorption	34
II.11.2.1. Isotherme de Langmuir	34
II.11.2.2. Isotherme de Frumkin	35

TABLE DES MATIERES

II.11.2.3. Isotherme de Temkin	35
II.11.2.4. Isotherme de Freundlich	36
II.12. Conclusion	36

Références bibliographiques

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

III.1. Introduction	37
III.2. Identification du matériel végétal	37
III.2.1. Présentation de la plante	37
III.2.2. Nomenclature	37
III.2.3. Description botanique	37
III.2.4. Ecologie et distribution	38
III.2.5. Composition chimique	39
III.2.6. Utilisation médicinale	39
III.2.7. Toxicité	39
III.3. Extraction	40
III.3.1. Types d'extraction	40
III.3.1.1. Extraction liquide-liquide	40
III.3.1.2. Extraction solide-liquide	40
III.3.2. Calcul du rendement de l'extraction	40
III.4. Matériau à protéger	41
III.4.1. Choix du matériau	41
III.4.2. Description du matériau	41
III.4.3. Composition chimique du matériau	41
III.4.4. Propriété physique	41
III.4.5. Propriété mécanique	42

TABLE DES MATIERES

III.4.6. Domaine d'application	42
III.5. Technique d'essai et procédure expérimentale	42
III.5.1. Matériaux et produits utilisés	42
III.5.2. Milieu d'essai	42
III.5.2.1. Préparation de la matière végétale utilisée comme inhibiteur	42
a- Récolte	42
b- Broyage	43
c- Technique d'extraction	44
III.5.2.2. Préparation de la solution corrosive	47
III.5.2.3. Préparation des surfaces	48
III.5.3. Protocole de la méthode gravimétrique	48
III.5.3.1. Les avantages de la méthode	50
III.5.3.2. Les inconvénients de la méthode	50
III.6. Conclusion	50
<i>Références bibliographiques</i>	

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction	51
IV.2. Calcul du rendement de l'extraction	51
IV.3. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif	51
IV.3.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur	51
IV.3.2. Effet du temps d'immersion	54
IV.3.3. Effet de la température	56
IV.4. Isothermes d'adsorption	58
IV.5. Thermodynamique du processus d'inhibition	60
IV.6. Conclusion	63

TABLE DES MATIERES

Références bibliographiques

CONCLUSION GENERALE

64

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les métaux sont des produits de base sans lesquels une économie industrialisée moderne ne saurait exister. Le fer et l'acier notamment sont omniprésents et indispensables pour faire face à des besoins élémentaires tels que l'habitat, le transport, les équipements industriels...etc. Mais ces derniers sont susceptibles de se corroder et donc se dégrader [1].

La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature [2]. Elle résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. On peut d'ailleurs noter que la corrosion ne fait que conduire à l'état originel du métal. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises [3].

Plus grave, elle peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...etc.) [4]. Par exemple, Jusqu'à 25 % de tous les accidents de sécurité dans l'industrie pétrolière et gazière ont été causés par des défaillances de corrosion [5].

Pour remédier à tous ces problèmes, l'homme a développé plusieurs techniques de prévention à la corrosion dans le but de trouver un compromis entre les meilleures solutions technologiques et les plus économiques [6] en prenant en compte les caractéristiques du matériau.

Parmi ces techniques, la protection par traitements de surface, la protection cathodique et anodique, protection par une anode sacrificielle et la protection par passivation, ou bien par une intervention à partir du milieu par l'utilisation des inhibiteurs [7].

L'idée d'inhiber est très ancienne et remonte au moyen âge où les maîtres armuriers ajoutaient de la farine ou de la levure pour éviter la fragilisation des armes lors d'un décapage acide. Par ailleurs, l'inhibition a été employée en chimie et particulièrement en corrosion depuis 1907 [8].

Aujourd'hui, la technique d'inhibition qui connaît une large application industrielle spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés[9], implique l'introduction de certains produits chimiques, en quantité infime, dans le milieu corrosif. Ces substances chimiques sont communément appelées inhibiteurs de corrosion [11].

Ces derniers stoppent ou ralentissent les réactions de corrosion soit en piégeant le milieu corrosif afin de neutraliser tout radical libre présent soit en bloquant les sites actifs à l'interface entre le métal et l'acide [11].

Les inhibiteurs couramment utilisés sont de nature inorganique, tels que le nitrite de sodium (NaNO_2) et le chrome hexa valent. Cependant, la plupart de ces inhibiteurs inorganiques ont des effets toxiques sur l'environnement et la santé humaine après une exposition prolongée [11].

Pour cela, la recherche d'inhibiteurs organiques était une nécessité. Ces derniers ne contiennent pas de métaux lourds ni de composés toxiques, ils sont biodégradables. Plusieurs études ont montré que l'utilisation d'huiles et d'extraits de plantes pour protéger les métaux autorisés pour atteindre un rendement élevé. Connaissant ces produits, pensez à en savoir plus aussi comme source d'inhibiteurs verts [12].

Dans ce mémoire, on va étudier l'efficacité d'inhibition et l'effet d'inhibiteur à base d'extrait d'*Ammoïdes verticillata* (Noukha) sur la corrosion de l'acier au carbone C1020 vu qu'il a d'importantes applications dans l'industrie en raison de son faible coût de fabrication, et même de ses différentes propriétés, et de sa résistance mécanique et thermique. Ce matériau est disponible dans de nombreuses formes et tailles pour de nombreuses applications. Malgré ces bonnes propriétés, il est exposé au problème de la corrosion; ce qui entraîne plusieurs conséquences dans les industries (arrêt de production, accident et risque de pollution, etc.); qui sont des événements fréquents à fort sur l'impact économique [13], ce qui en fait un bon matériau d'étude pour notre travail.

Ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres :

- Le premier est consacré à une présentation générale du phénomène de corrosion des métaux et alliages.
- Le deuxième chapitre comprend une présentation de la lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs, avec ses différents types et méthodes.

INTRODUCTION GENERALE

- Le troisième chapitre concerne les dispositifs et les conditions expérimentales utilisées pour effectuer l'étude gravimétrique.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus concernant notre étude.

Ce travail se termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble de l'étude de l'efficacité des inhibiteurs de la corrosion par la méthode gravimétrique.

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

Références bibliographiques

- [1] : ORGANISATION INTERNATIONALE DU TRAVAIL (OIT) ; “*La production des métaux de base*” ; [En ligne] ; <http://www.oit.org/global/industries-and-sectors/basic-metal-production/lang--fr/index.htm>; [page consultée le : 18/05/2023].
- [2] : A. AIT AGHZZAF ; “*Argiles en tant que Réservoirs d’Inhibiteurs de Corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux (ARIC)*” ; Thèse en Cotutelle ; Université de Lorraine ; France ; 2014.
- [3] : Z. AIDA ; “*Utilisation de l’extrait de la plante d’Ortie (Urtica dioica l.) Comme inhibiteur de corrosion de l’acier dans les milieux HCL 0.5M et NaCl 3%*” ; Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2010.
- [4] : B. NORMAD, B. BALLAND ; “*Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique*” ; presses polytechniques. (2004).p: 2.
- [5]: M. B. KERMANI, A. MORSHED,; “*Carbon dioxide corrosion in oil and gas production a compendium*” ; Corrosion 59 ; (2003) 659–683.
- [6] : Y. M. D. ABREU DE GONZALES ; “*Etude de l’inhibition de la corrosion d’un acier au carbone par l’association d’un sel de zinc et d’un acide phosphonique; exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface*” ; Thèse de Doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse; France ; 1995.
- [7] : I. BOUALI ; “*Etude d’inhibiteurs de corrosion métallique à base d’orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications*” ; Thèse de doctorat ; Université de Lorraine ; France ; 2018.
- [8] : CHRISTIAN VARGEL ; “*Corrosion de l’aluminium*” ; 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6 ; 2002.
- [9] : D.FENGAL, K. ZEMMIT ; “*Etude de l’inhibition de la corrosion de l’acier au carbone en milieu H2SO4 0,5M par l’acide éthylène tétraphosphonate, effet de l’ajout de CuSO4*” ; Mémoire de Master ; Université A.MIRA Béjaia ; Algérie ;2016 ; p4.
- [10] : AYOOL, A. DURODOLA, B., FAYOM, I.S; “*Corrosion inhibiteur performance of the waste orange peels (citrus sinensis)*” ;on A36Mild steel in 1M HCL.
- [11]: A.A.Ayoola, O.S.I.Fayomi, A.P.I.Popoola; “*Defence Technology*” ; 15(2018)58.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[12]: M.SAAD GUERMECHE, A.LEMRABET ; “*Etude de l’efficacité inhibitrice d’extrait « myrte commun » sur la corrosion de l’acier au carbone dans H₂SO₄*” ; Mémoire de Master ; Université 20 août 1955 –SKIKDA ; Algérie ; 2022.

[13]: M. SMARA, C. ZAOUI ; “*Étude de l’effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l’acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT)*” ; Université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana ; Algérie ; p 1-3 2018.

CHAPITRE I :
GENERALITES
SUR LA
CORROSION

I.1. Introduction

Les différentes formes de corrosion sont le résultat de l'attaque des matériaux par des milieux agressifs. Ce phénomène est à l'origine de pertes économiques importantes en raison de la destruction des matériaux.

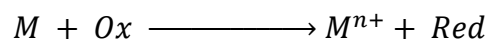
L'intérêt économique et la complexité des phénomènes de corrosion nécessitent l'acquisition de connaissances théoriques et pratiques approfondies sur la corrosion des métaux [1].

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord définir le phénomène de corrosion, ensuite, on va étudier ses différents types, formes, les méthodes de l'étude de corrosion et les méthodes de protection appliquées pour la lutte contre ce phénomène.

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme une « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie » [2].

Ce phénomène, par lequel les métaux et alliages subissent de leurs environnement une attaque (qui les fait retourner à l'état original d'oxydes, de sulfures, de carbonates ou de tout autre sel plus stable dans le milieu environnant), se traduit par des réactions d'oxydoréduction:



On notera : ***M*** : le métal,

Mn+ : ses ions métalliques,

Ox : l'oxydant,

Red : le réducteur [3].

Parfois la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique) [4].

I.3. Les différents types de corrosion

Selon les mécanismes réactionnels de la corrosion, on peut distinguer trois types :

I.3.1. Corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse. Elle ne fait pas intervenir le passage du courant électrique [3].

Si le réactif est gazeux ou cette corrosion se produise dans un milieu agressif, non conducteur du courant électrique ou à une haute température il s'agit d'une " Corrosion sèche ou corrosion à haute température ".

Si l'attaque du métal se fait par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄), elle peut être considérée comme corrosion chimique.

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement, elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [5].



Figure I.1 : Corrosion chimique [6].

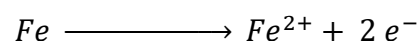
I.3.2. Corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique ou corrosion humide est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H₂O, H₂... . Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire.

Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément [3].

Le passage en solution des ions métalliques peut être expliqué par les mécanismes suivants :

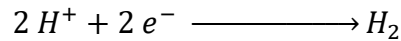
- **Réaction anodique (oxydation du métal):**



- **Réaction cathodique :**

La réaction précédente est nécessairement couplée à une réaction cathodique (réduction).

- **En milieu acide :**



- **En milieu basique :**

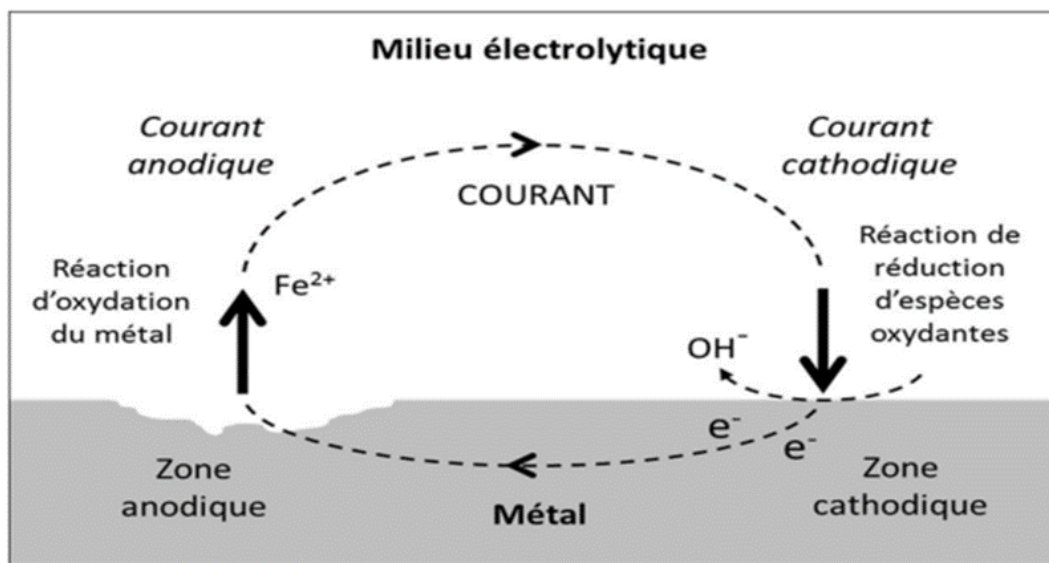
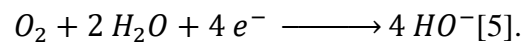


Figure I.2 : Corrosion électrochimique [7].

I.3.3. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne, également appelée biocorrosion, est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure, H₂S.

La pollution locale du milieu corrosif en H₂S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries.

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 [3].

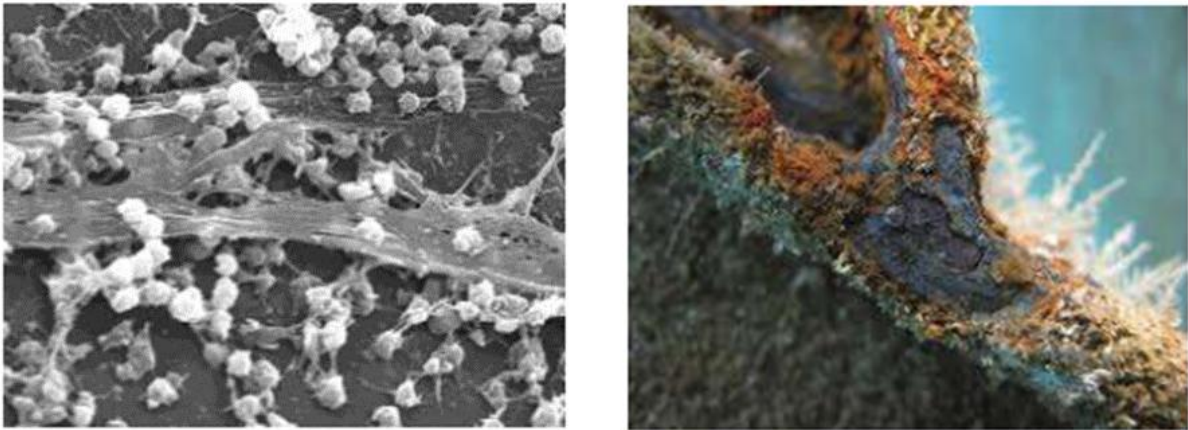


Figure I.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne [6].

I.4. Formes de corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles [3].

- Corrosion uniforme ;
- Corrosion localisée.

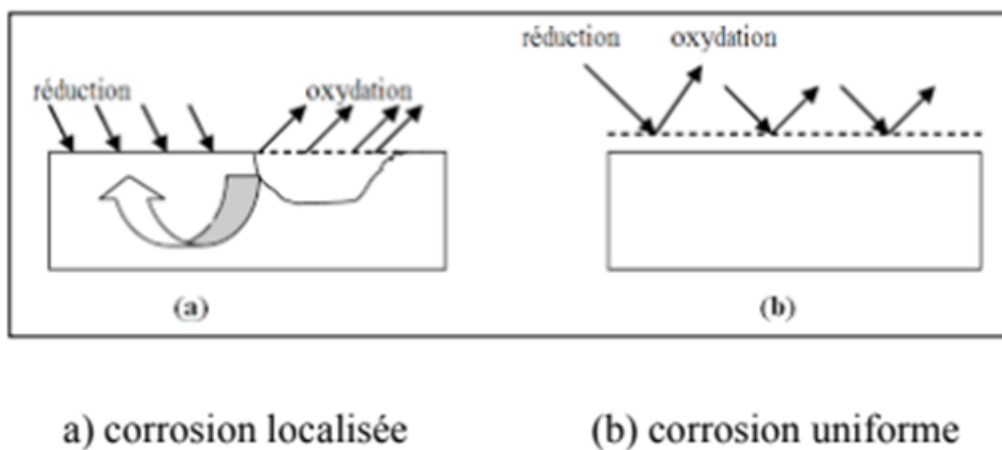


Figure I.4 : Formes de corrosion. [8].

I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est la forme la plus classique, elle se manifeste avec la même vitesse [3] et se traduit par une perte plus ou moins régulière de matière sur la surface (figure I.5).

Toute la surface métallique en contact avec un agent agressif, est touchée par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique.

Cette forme de corrosion est relativement facile à commettre et peut être quantifiée par des pertes de masse ou des mesures d'épaisseur, et sa progression sur une structure en service peut

être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion [9].

Cette forme de corrosion est donc souvent peu dangereuse même si elle peut être très couteuse, elle se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Figure I.5 : corrosion uniforme (généralisée) [8].

I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée intervient sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillon, etc.

En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car, l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal [10].

Ce type de corrosion ne peut être mesuré par perte de poids ou de diminution d'épaisseur. A cet effet, on doit réaliser des observations métallographiques et des mesures électrochimiques [3].

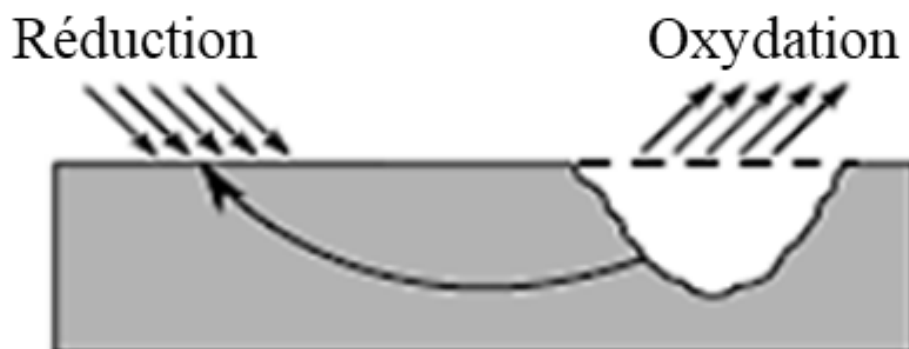


Figure I.6 : Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [11].

Les différentes formes de la corrosion localisée sont :

I.4.2.1. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûre ou piquuration (pitting) est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives. L'attaque nécessite la présence d'anions agressifs tel que Cl^- , Br^- , et I^- , et d'un oxydant et elle se limite à des trous localisés qui pourront progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface demeure intact (Figure I.7). L'installation peut être perforée en quelques jours sans perte de masse appréciable [12].

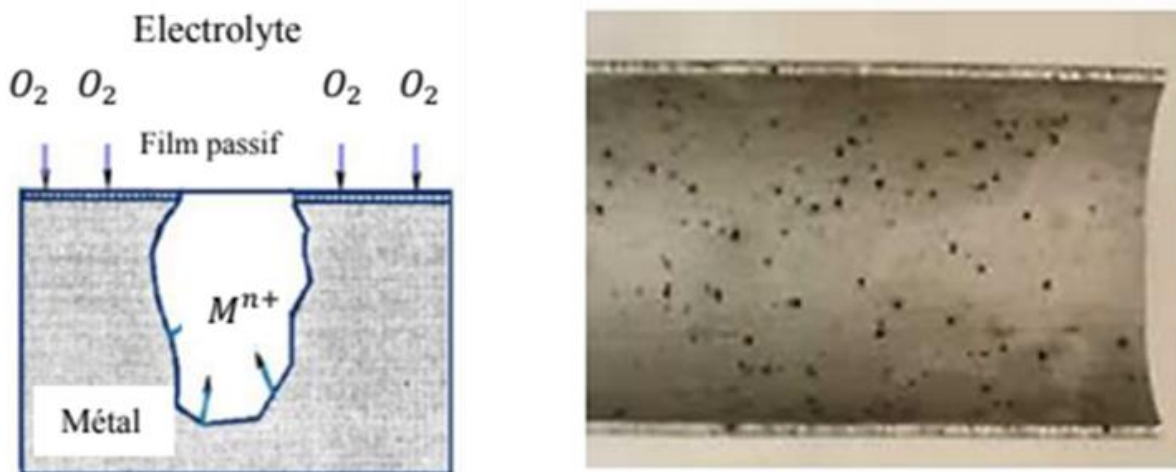


Figure I.7 : Corrosion par piqûres [11].

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la figure ci-dessous. Il existe des formes étroites et profondes (figure I.8 (a)), des piqûres cavernieuses (figure I.8 (b)) ou des formes hémisphériques (figure I.8 (c)), souvent décrites dans la littérature [11].

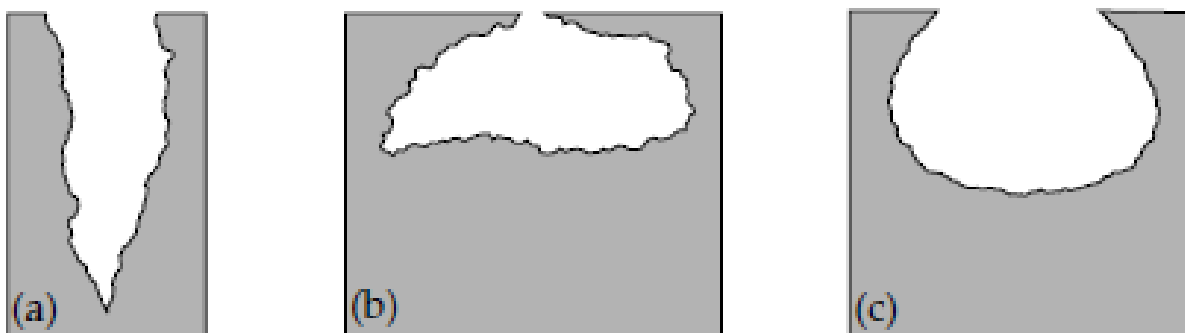


Figure I.8 : Formes de piqûres : (a) cavité profonde, (b) cavité cavernieuse, (c) hémisphérique [13].

I.4.2.2. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [14]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons [15].



Figure I.9 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [16].

I.4.2.3. Corrosion caverneuse

En général, la corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses résulte de l'hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques du milieu corrosif, ce qui conduit à la formation d'un couple et par conséquent à la formation d'une pile : le cas le plus fréquent de ce type est celui de la corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) [17].



Figure I.10 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [16].

I.4.2.4. Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...). Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière [14].



Figure I.11 : Le phénomène de corrosion-érosion [18].

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide et se développe progressivement selon trois étapes [14] telles qu'elles sont représentées sur la Figure I.12

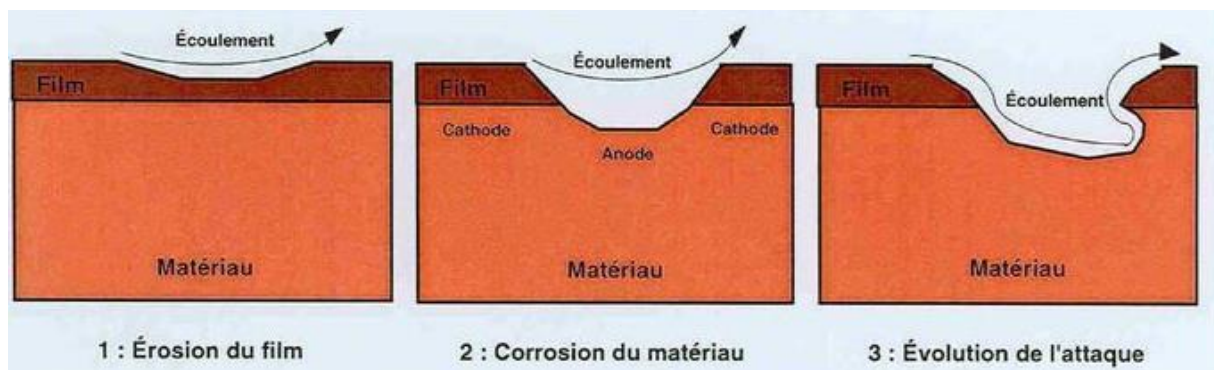


Figure I.12 : Etapes de développement du phénomène de corrosion par érosion [19].

I.4.2.5. Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (ci-dessous). Cette

sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [19].

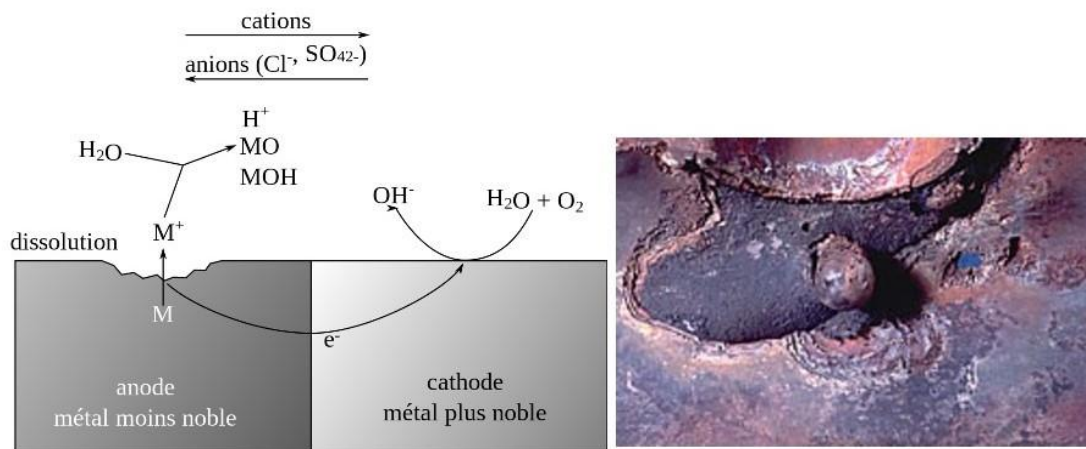


Figure I.13 : Corrosion galvanique [20].

I.4.2.6. Corrosion sous contraintes

Ce type de corrosion se définit comme une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [21]. Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de trois paramètres :

- La température : La corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de $50^\circ C$;
- La corrosivité du milieu : Présence de Cl^- , H_2S ou milieux caustiques $NaOH$, les milieux chlorurés et même dans les milieux H_2S ;
- Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce [22].

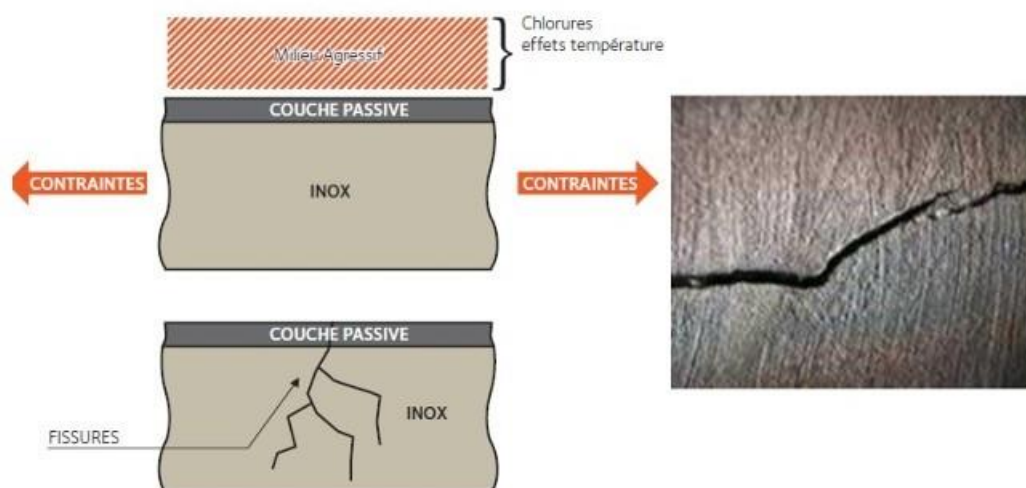


Figure I.14 : Corrosion sous contraintes [13].

I.4.2.7. Corrosion inter granulaire

C'est un type d'attaque localisée aux joints des grains du métal. Le potentiel à ce niveau n'est pas le même que dans le grain. Le joint agit comme anode, c'est un type de corrosion particulièrement du métal sont altérées. Pour les aciers inoxydables Fe-Cr, l'application d'une forte d.d.p au niveau des joints de grain est liée à la ségrégation des carbures de chrome au niveau des joints [23].

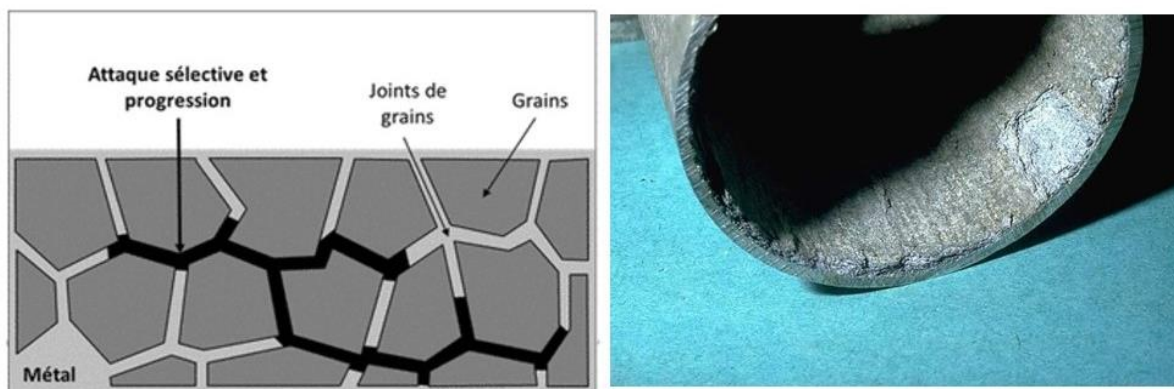


Figure I.15 : Corrosion inter granulaire [11].

I.4.2.8. Corrosion sous fatigue

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène est une fissuration du métal provoquée par l'effet combiné de tensions mécaniques externes alternées et d'une attaque par le milieu [23].

I.5. Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque, elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion [24]. Le tableau (ci-dessous) résume les principaux facteurs de corrosion :

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion [25].

<p>Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif ; • Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, H₂S) ; • Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ; • Présence de bactéries.
--	---

Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ; • Impuretés dans l'alliage, inclusions ; • Traitements thermiques, mécaniques ; • Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défaut de fabrication ; • Emploi d'inhibiteurs ; • Croûtes d'oxydes superficielles ; • Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement ; • Température ; • Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous. • Apparition d'un dépôt (calcaïque ou autre).

I.6. Milieux corrosifs

I.6.1. Corrosion par sols

La corrosion des métaux et des alliages dans le sol se produit par des processus électrochimique complexes. Cette complexité est due à la nature de sols qui se comportent comme des électrolytes. L'attaque des conduites dépend d'un certain nombre de paramètres qui sont : la composition, le pH et la résistivité [26,27].

I.6.2. Corrosion atmosphérique

C'est l'attaque d'un matériau exposé à l'air, elle est due essentiellement à l'oxygène et à l'humidité mais elle peut être modifiée par la présence de contaminant ou polluant, les composés sulfureux existants en milieux urbains et industriels, et par les chlorures existants en milieux marins [26,27].



Figure I.16 : Corrosion atmosphérique d'un clou [28].

I.6.3. Corrosion par les eaux

L'eau de mer est le seul électrolyte naturel contenant une concentration relativement forte en sel, elle occupe une étendue considérable de la surface terrestre dont 97% de son volume total se trouve dans les océans, les mers et les lacs salés. L'eau de mer présente des propriétés particulières dont les plus importantes est la salinité, la conductivité électrique, le pH et la teneur en oxygène [26,27].



Figure I.17 : Corrosion par les eaux [29].

I.7. Coût économique de la corrosion

Au point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la protection d'acier est détruit par la corrosion, ceci correspond environ à 150 million de tonnes/an ou 5 tonnes /seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion [30].

La corrosion affecte de nombreux secteurs de l'économie, tels que l'industrie pétrolière et gazière, l'industrie maritime, l'industrie des transports, l'industrie chimique, l'industrie de la construction, etc. [30].

Le remplacement des équipements et matériels corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations [31].

Selon une étude réalisée par NACE International (The Corrosion Society), les coûts directs de la corrosion aux États-Unis seulement étaient révélés à environ 276 milliards de dollars par an, ce qui représentait environ 3,1% du produit intérieur brut (PIB) en 2016 [32].

On évalue le coût de la corrosion à ¼ environ de produit national brut en Algérie [31].

Ces chiffres prennent en compte :

➤ **Les pertes directes** : remplacement des matériaux et équipements corrodés [33] ; La corrosion peut entraîner des arrêts de production en endommageant les équipements et les infrastructures. Selon une étude de l'Institut de recherche de la corrosion (Corrosion Research Institute, CORRISA), les pertes de production dues à la corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière étaient estimées à environ 1 372 millions de barils de pétrole par jour en 2016 [32].

➤ **Les pertes indirectes** : réparation, pertes de production [33] ;

Les coûts de maintenance et de réparation des équipements et infrastructures corrodés sont également importants. Une étude réalisée par le Bureau de l'audit national du Royaume-Uni a révélé que les coûts de maintenance des infrastructures ferroviaires britanniques en raison de la corrosion étaient d'environ 156 millions de livres sterling par an en 2017 [32].

➤ **Mesures de protection** : inspections, entretiens, etc. [33].

➤ **Impacts environnementaux** : La corrosion peut entraîner des fuites de produits chimiques dangereux ou de substances toxiques, ce qui peut avoir un impact néfaste sur l'environnement, les écosystèmes et la santé humaine. Les coûts liés au nettoyage des corrosifs et à la restauration des zones contaminées peuvent être considérables [32].

Il est important de noter que ces chiffres sont basés sur des estimations et peuvent varier selon les régions et les secteurs d'activité. De plus, il est possible que de nouvelles données plus récentes soient disponibles depuis la dernière mise à jour en septembre 2021 [32].

I.8. Méthodes d'études de corrosion

Les méthodes d'évaluation de la corrosion nous donnent une indication sur l'évolution des vitesses de corrosion et aussi le potentiel de corrosion au niveau du métal [34]. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie, qui est une méthode très ancienne de mesure directe et les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [11].

I.8.1. La gravimétrie (la méthode classique)

Cette méthode est très simple et très utilisée dans l'industrie chimique, elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important

[35]. Son principe est basé sur les mesures de perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive, dans des différentes concentrations et températures dépend de chaque essai avec la présence et l'absence d'inhibiteur utilisé [36].

La vitesse de corrosion est déterminée par la formule suivante :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

v_{corr} : Vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Δm : Perte de masse par unité de temps (mg).

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

t : Temps d'immersion en solution corrosive (h) [37].

$$\Delta m = (m_0 - m_t) \quad (\text{I.2})$$

Où m_0 et m_t sont respectivement la masse initiale et la masse à l'instant t [36].

L'efficacité inhibitrice (E %) est calculée à partir de la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{v_{corr} - v_{inh}}{v_{corr}} * 100 \quad (\text{I.3})$$

Où v_{corr} et v_{inh} sont la vitesse de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [4].

I.8.2. Méthode électrochimique

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories : méthode stationnaire (courbes de polarisation) et méthode transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)) [11].

I.8.2.1. Méthode stationnaire : courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [38].

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode [38].

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limitent de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [38].

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique d'activation pure ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion) ;
- Cinétique de diffusion pure [38].

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr}) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [38].

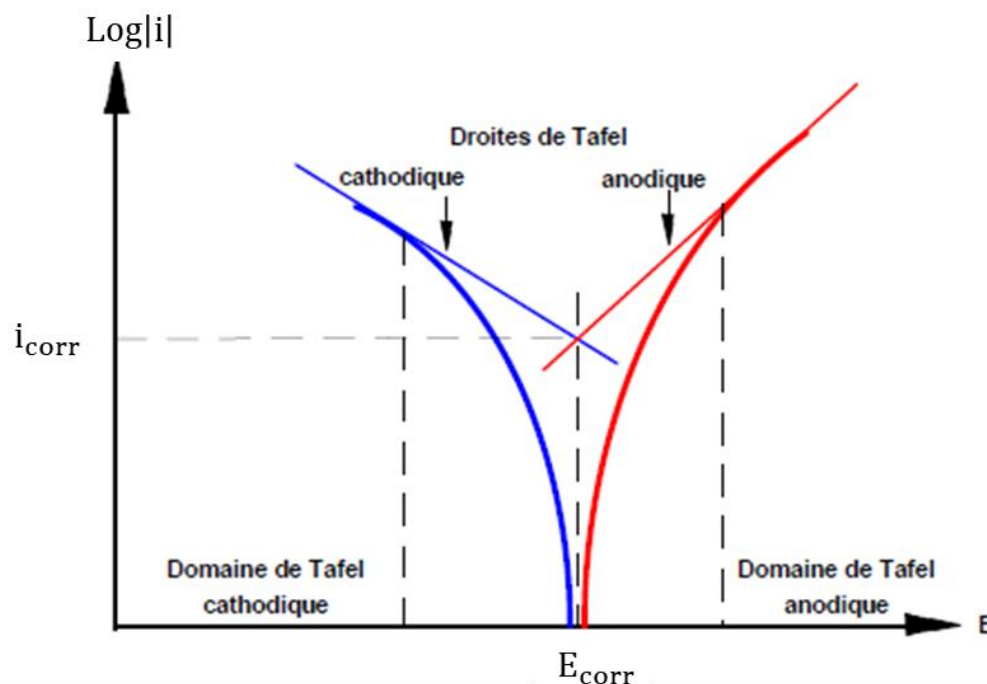


Figure I.18: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [11].

La figure ci-dessous montre quatre cas différents des courbes de polarisation.

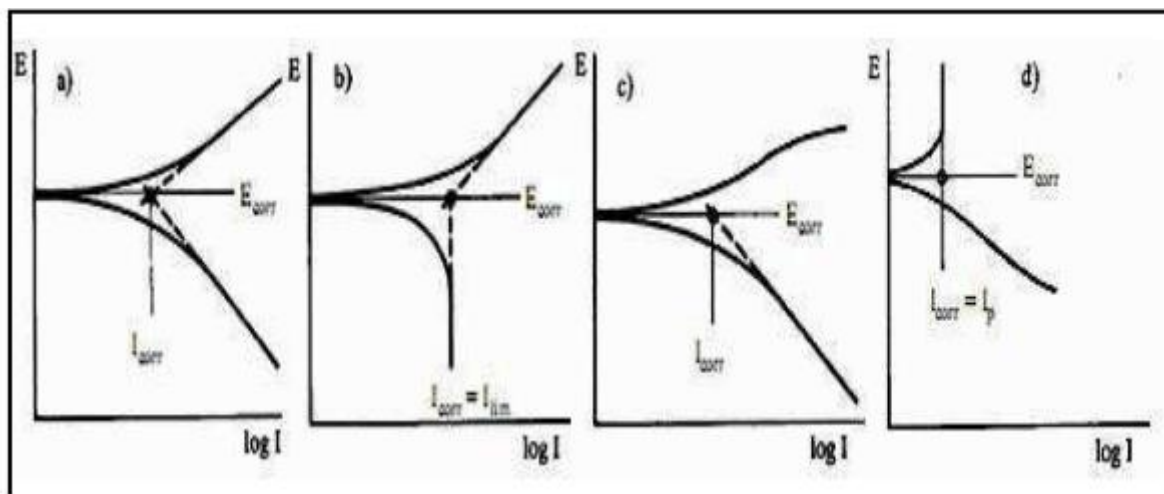


Figure I.19 : Différents types de courbes de polarisation [39].

- les deux réactions anodique et cathodique sous le contrôle d'activation.
- la réaction cathodique sous le contrôle diffusion.
- la réaction cathodique sous le contrôle d'activation.
- le métal est passif.

I.8.2.2. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectrométrie d'impédance électrochimique est une des techniques qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode [40]. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface :

- Soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal) ;
- Soit sur le solide (adsorbat, croissance d'un film).

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (i ou E), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique [41].

I.9. Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment

pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [42].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contrainte en fonction des applications,...), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [22].

I.9.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau en prenant en compte les facteurs suivants [43] :

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

a. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie [44].

b. Elimination des zones humides

De façon générale, la corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un drainage plus ou moins parfait, on évite une accumulation d'humidité d'où le risque de corrosion [43].

I.9.2. Protection cathodique

Dans ce cas, on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène [45].

La protection cathodique permet de protéger un métal contre la corrosion. Elle consiste à abaisser le potentiel électrochimique de ce métal à un niveau suffisant dit de passivation. Cette dernière est obtenue de deux façons :

- A l'aide d'une anode soluble à un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), directement reliée à la structure à protéger et mise dans le même électrolyte.
- A l'aide d'une installation électrique comportant une alimentation de courant continu dont le pôle négatif est relié à l'élément à protéger et le pôle positif de cette alimentation est reliée à une anode mise dans le même électrolyte [45].

I.9.3. Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_{passif}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [46].

I.9.4. Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques, ces derniers forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganiques qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [47] [48].

I.9.5. Protection par inhibition

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion constitue un moyen de lutte efficace contre la corrosion des métaux. L'importance de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes [49].

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique, qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif. Il diminue l'agressivité du milieu et ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé dans ce milieu [50].

Un inhibiteur doit garantir la baisse de vitesse de corrosion du métal, l'efficacité à une faible concentration et la compatibilité avec les normes de non-toxicité [51].

I.10. Conclusion

La corrosion est un phénomène naturel qui altère les matériaux par transformation chimique et/ou électrochimique avec l'environnement.

La dégradation corrosive est souvent classée comme l'une des principales causes de pertes de matière ce qui entraîne des charges financières très élevées. De plus, elle contribue à la pollution de l'environnement et est dangereuse pour la santé humaine. Pour cela, il est très important de lutter contre ce phénomène.

La connaissance des mécanismes de corrosion et l'étude de corrosion nous permettent de bien choisir les méthodes et moyens de lutte contre la détérioration des matériaux.

Références bibliographiques

- [1] : H. MARMI ; “*Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par l’utilisation des inhibiteurs*” ; Thèse de Doctorat ; Université Mohamed khider- Biskra ; Algérie ; 2017.
- [2] : L. BABOURI ; “*Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin*” ; Mémoire de Magister ; Université du 20 aout 1955 Skikda ; Chimie appliquée ; 2008.
- [3] : R. MEHIBEL ; “*Etude de l’efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d’alliages d’aluminium*” ; Mémoire de Magister ; Université du 20 aout 1955 Skikda ; Algérie; 2008.
- [4] : B. MEZHOUD ; “*Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*” ; Mémoire de Magister; Université de Constantine 1 ; Algérie ; 2011.
- [5] : I.SEGHIOUER; M. ZENASNI; “*Étude gravimétrique de l’inhibition de corrosion de l’acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M*” ; Mémoire de Master ; Centre Universitaire Belhadj Bouchaïb Ain Temouchent ; Algérie ; 2020.
- [6] : B.KHALED, H,TRADI ; “*Etude de l’efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l’acier au carbone dans un milieu acide*” ; Mémoire de master ; Université de Larbi Tebessi Tebessa ; Algérie ; 2022.
- [7] : A. OULABBAS; “*Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides*” ; Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
- [8] : D.SALHI, W.YAHIAOUI ; “*Etude de l’inhibition de la corrosion de l’acier au carbone (X42) par l’extrait de l’inule visqueuse dans le milieu acide sulfurique 0,5m*” ; Mémoire de Master ; Université .A.MIRA de Béjaïa ; Algérie ; 2022.
- [9] : BOUKABACHE, M. TOUIKER ; “*Corrosion et protection*” ; Rapport de stage ; Centre des techniques appliquées de Skikda ; 2006.
- [10] : L. T. HAMADI ; “*Étude comparative de la corrosion localisée d’un acier ordinaire et d’un acier inoxydable*” ; Thèse de Doctorat, Université de Batna 2, 2014.
- [11] : F.KAOUDJ, H. ZIOUI ; “*Propriétés inhibitrices de l’extrait de la plante d’ortie vis-à-vis de la corrosion de l’acier XC38 en milieu H₂SO₄*” ; Mémoire de Master ; Université A. M. OULHADJ – Bouira ; Algérie ; 2019.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12] : C. BOUGUEROUA ; “Etude de l’efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier au carbone par l’acide ascorbique et l’acide salicylique dans le milieu NaCl 3%” ; Mémoire de Master ; Université de 20 aout 1955 Skikda, 2015.
- [13] : B. HAROUNE., S. KAIM ; “*Effet d’un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l’acier en milieux agressifs*” ; Mémoire de Master ; Université A. Mira, Bejaia ; 2019.
- [14] : N. BOUAMAMA, S. MADENE, *Élaboration d’un revêtement à base d’oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l’acier en milieu marin*, Mémoire de fin d’études, Université A. Mira, Bejaia, (2015).
- [15] : J. PHILIBERT, A. VIGNES, Y. BRECHET, P. COMBRADE ; “*Métallurgie du minerai au matériau*” ; Dunod, 2e édition ; Paris, p. 959 ; 2002.
- [16] : M. KHALED ; “*L’inhibition De La corrosion Par Des Ions Dithiolylium Synthétisés*” ; Mémoire de Magister ; Université d’Ouargla ; Algérie ; 2009.
- [17] : F. DEBCHI, D. MECHRI ; “*L’Effet de pH sur l’électrodéposition d’un dépôt composite Nickel-Cobalt*” ; Mémoire de Master ; Université Mohamed Khider Biskra ; Algérie ; 2012.
- [18] : A. COL, M. COLOMBIE ; “*Phénomènes de Corrosion, les différentes formes de corrosion Aqueuse*” ; Edition Dunod ; 2010.
- [19] : A. COL, M. COLOMBIE ; “*Matériaux métalliques, Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse*” ; Dunod ; 2010.
- [20] : A. MAILLET ; “*Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats a 10 ans de contact*” ; Thèse de Doctorat ; L’université de Poitiers ; 2012.
- [21] : M. SERGHINI IDRISSE ; “*Étude du comportement électrochimique de l’acier C38 et l’acier inoxydable UR45N dans différents milieux*” ; Thèse de Doctorat ; Université de Mohammed V Rabat ; Maroc ; 2016.
- [22] : F. BENTISS ; “*Hétérocycles Penta atomiques: Synthèses Organiques*” ; Etudes des Propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes”, Habilitation à diriger des recherches ; Université des Science et Technologies de Lille ; France ; 2006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23] : S. BOUKERCHE ; “*Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO₃)*” ; Mémoire de magister ; Université badji mokhtar-annaba ; Algérie ; 2012.
- [24] : M, SAAD GUERMECHE, A. LEMRABET ; “*Etude de l’efficacité inhibitrice d’extrait « myrte commun » sur la corrosion de l’acier au carbone dans H₂SO₄*” ; Mémoire de Master ; Université 20 août 1955 –Skikda ; Algérie ; 2022.
- [25] : B. LEFEVRE ; “*Corrosion des aciers revêtus de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles*” ; Thèse de doctorat ; Université de Pierre et Marie Curie, Paris ; France ; 2014.
- [26] : S. CHEBLI ; “*Etude d’efficacité de l’action inhibitrice d’opuntia ficus indica sur la corrosion des aciers AC283 et X70 dans différents milieux agressifs*” ; Mémoire de Master ; Université 20 août 1955 Skikda ; 2015.
- [27] : M. BOUREMA ; “*Etude du chargement cathodique sur les revêtements organiques dans des différents milieux corrosifs*” ; Mémoire de Master ; Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj ; Algérie ; 2010.
- [28] : T.MAEDER ; “*La corrosion atmosphérique*” ; [En ligne] ; https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Fichier:Corrosion_atmosph%C3%A9rique_d%27un_clou_Atmospheric_corrosion_of_a_nail.jpg; [Page consultée le : 14/04/2023].
- [29] : SCAN + TECH ; “*L’importance de la détection de la corrosion*” ; [En ligne] ; <https://scanplustech.ca/importance-detection-corrosion/>; [Page consultée le : 12/05/2023].
- [30] : B. NORMAND, N. PEBERE, C. RICHARD, M. WERY ; “*Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique*” ; ;PPUR, 2004, 798 p. (ISBN 2-88074-543-8).
- [31] : H. FAIZ ; “*Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers : nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel*” ; Thèse de Doctorat ; Université de Nancy 1 ; France ; 2012.
- [32] : NACE (National association of corrosion engineers) ; “*Corrosion costs and preventive strategies in the US*” ; [Document électronique]; Huston; Etats Unis; 2021.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [33] : S. BOURAHLA, H. YOUSFI ; “*Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l’acier ordinaire en milieu agressif*”, Mémoire de Master, Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, 2020.
- [34] : R. BABOIAN ET R. S. TRESE; “*Corrosion Engineer’s*”; Reference Book, Natl. Assoc. Corros. Eng. NACE Houst. TX NACE, 2002.
- [35]: J.J. LAMOUREUX ; “*Précis de corrosion*” ; Editions MASSON ; 1994.
- [36]: L. SAIL, F. GHOMARI, A. KHELIDJ, A. BEZZAR, O. BENALI; “*La perte de masse dans l’inhibition de la corrosion d’un acier*” ; Lebanese Science Journal ; 14(2013) 1.
- [37] : H.SAIFI ; “*Méthode gravimétrique (la perte de masse) à utiliser pour calculer la vitesse de corrosion*” ; Mémoire de Master ; électrochimie et Chimie physique M1 ; TP N°3 «» ; 2020.
- [38] : L. BOUCHERIT ; “*Effet anti corrosif d’une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l’acier X52 en milieu HCL 1M*” ; Mémoire de Magistère ; Université Ferhat Abbas –Sétif ; Algérie ; 2012.
- [39]: E. BARDAL; “*Corrosion and protection*”; Springer, Engineering materials and processes; 2003.
- [40] : N. PUJOL ; “*Etude du mécanisme d’action du monofuorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton*” ; Thèse de Doctorat ; Université de Paris ; France ; 2004.
- [41] : L. JAUBERT ; “*Etude de la corrosion uniforme d’aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l’émission acoustique et des techniques électrochimiques*” ; Thèse de Doctorat ; Université de Lyon ; France ; 2004.
- [42] : B. HOUDA ; “*Modélisation de l’effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression*” ; Mémoire de Magistère ; Université 20 aout 1955 Skikda ; Algérie ; 2014.
- [43] : M. ANNOU ; “*Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃)*” ; Mémoire de Magistère ; Université Kasdi Merbah Ouargla ; Algérie ; 2013.
- [44] : F. KHOUKHI ; “*Etude de l’efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz)*” ; Mémoire de Magistère ; Université M’Hamed Bougara de Boumerdes ; Algérie ; 2008.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[45] : A. BLAKWOLL; “*History of the Gimosostrauner Bridger repair project*”; International Conference Repair of Concrete Structure, From theory to Practice In a marine Environnement; Norvège; 1997.

[46]: D. LANDOLT ; “*Corrosion et chimie de surfaces des métaux*”; vol. 12. PPUR presses polytechniques ; 2003.

[47] : T. NGUYEN LE HIEN ; “*Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion*” ; Thèse de Doctorat ; Université Paris VI ; France ; 2002.

[48] : MALLAZO ; “*Electrochimie T2*” ; éd. DUNOD ; Paris ; France ; 1989.

[49] : F. REFAEY; “*Etude de l’effet inhibiteur du BYMB contre la corrosion de l’acier doux C38 en milieu HCl 1 M*” ; Thèse de Doctorat ; Université Paris VI ; France ; 2012.

[50] : C. FIAUD ; “*Inhibiteurs de corrosion*” ; Techniques de l’ingénieur ; COR1005.

[51] : B. LE DINH BAO ; “*Etude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique*” ; Laboratoire de géologie appliquée Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

CHAPITRE II :
GENERALITES
SUR LES
INHIBITEURS DE
CORROSION

II.1. Introduction

La lutte contre la corrosion ne se résume pas dans le choix d'un matériau qui résiste bien à un certain milieu [1], mais également à la mise en évidence des méthodes de protection présentant une bonne efficacité et adéquation d'une part de l'installation à faible coût, et d'autre part ne sont pas toxique. Parmi ces méthodes, les inhibiteurs de corrosion sont les plus préconisés [2].

Dans ce chapitre on va définir les inhibiteurs de corrosion, et leurs rôles dans la lutte contre la corrosion.

II.2. Historique

Tout comme pour beaucoup d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solution transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires protecteurs.

En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Wald rip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition de la corrosion ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les cinquante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé [3].

II.3. Définition

Un inhibiteur de corrosion constitue un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. 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 [4].

La définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044 est : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une

diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [5].

II.4. Propriétés

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont très utilisés dans l'industrie pétrolières depuis l'extraction des produits pétroliers jusqu'au stockage [6].

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Etre non seulement stable en présence des autres constituants du milieu (en particulier vis-à-vis des oxydants), mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu ;
- Etre stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Etre peu onéreux ;
- Peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [4].

II.5. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons :

- **Selon leurs compositions chimiques :**
 - Inhibiteurs organique ;
 - Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- **Selon leurs modes d'action :**
 - Inhibiteurs d'adsorption ;
 - Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- **Selon la nature électrochimique du processus :**
 - Inhibiteurs anodiques ;

- Inhibiteurs cathodiques ;
- Inhibiteurs mixtes [7].

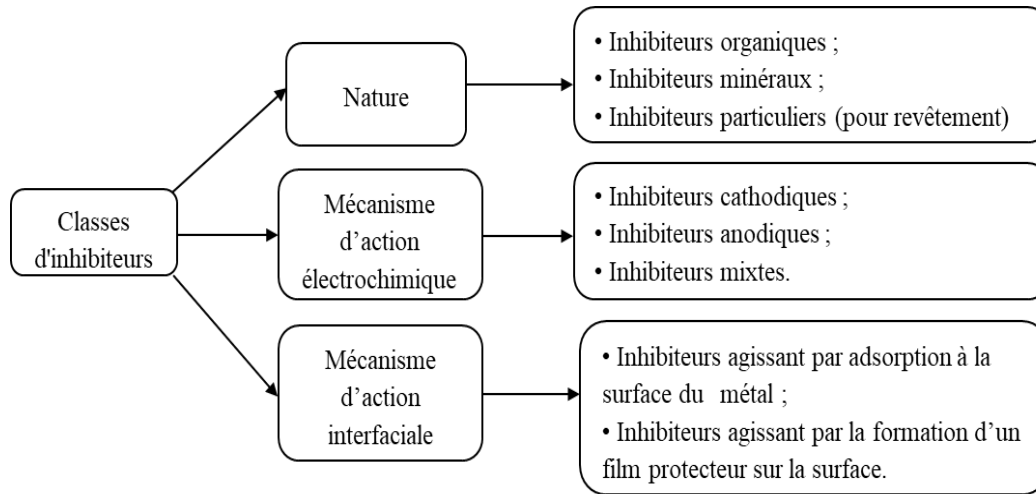


Figure II.1 Classification des inhibiteurs de corrosion [4].

II.5.1. Selon leurs compositions chimiques

II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement, en plus de leur efficacité élevée, même à faible concentration. Ces inhibiteurs sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière, ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical amine (-NH₂),
- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH) [5].

Ces inhibiteurs agissent par :

- Adsorption à la surface (cas des composés aminés et soufrés) ;
- Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif ;
- Formation d'un film protecteur à la surface du métal ;
- Hydrophobisation de la surface du métal ;

Il existe plusieurs inhibiteurs organiques par exemple :

- Nitrite de dicyclohexylamine ;
- Benzotriazole (BTA) ;
- Benzoate de sodium [5].

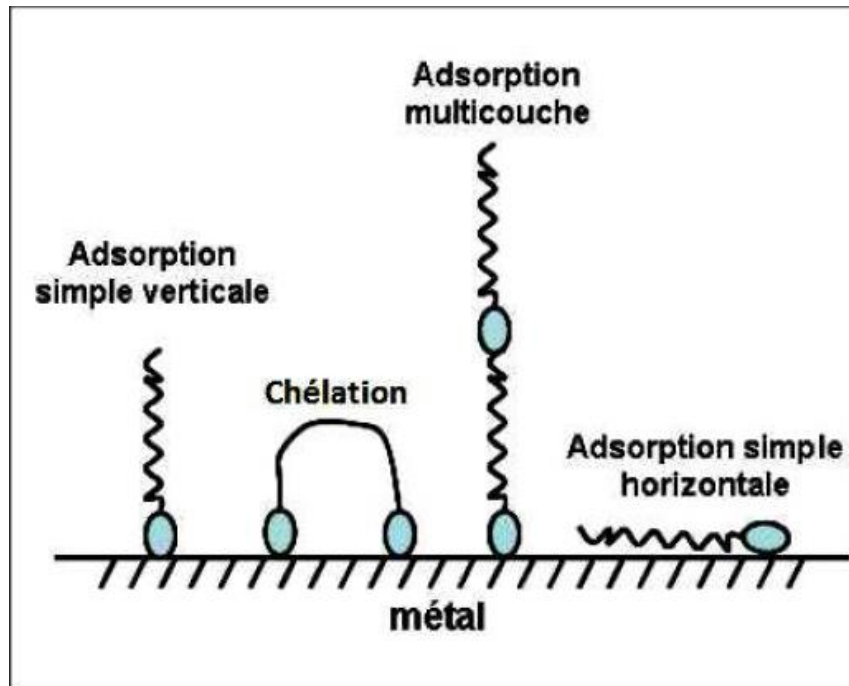


Figure. II.2: Représentation schématique des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [8].

II.5.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs inorganiques sont très populaires pour diminuer la corrosion et en particulier celle du béton armé, parmi ces derniers le nitrite de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ qui est l'inhibiteur inorganique le plus utilisé et qui n'a aucun effet secondaire sur la résistance du métal après une longue durée. Ces inhibiteurs se dissocient dans la solution en anions et cations assurant en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont aussi les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [9].

II.5.2. Selon leur mode d'action

II.5.2.1. Les inhibiteurs passivant

Ils forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. Ils sont également incorporés dans les couches barrières, et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants (MnO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

La concentration requise en inhibiteur passivant est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, et elle dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivant comme Cl^- [10].

II.5.2.2. Les inhibiteurs d'adsorption

Deux types d'adsorptions peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, london) toujours présentes ;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique ;
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou aminé ;

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation des liaisons chimiques bien plus stables car basées des énergies de liaison plus importantes.

La loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peut souvent être représentée par les isothermes classiques suivant :

- **Isotherme de Langmuir ;**
- **Isotherme de Frumkin ;**
- **Isotherme de Temkin ;**
- **Isotherme de Freundlich [11].**

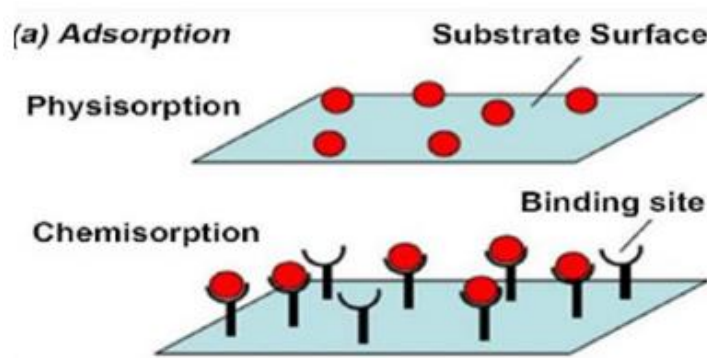


Figure II.3 : Phénomène d'adsorption chimique et physique [12].

II.5.3. Selon la nature électrochimique du processus

II.5.3.1. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques résistent à la corrosion en ralentissant le taux de réactions cathodiques où des ions métalliques qui ont la capacité de générer une réaction cathodique du métal en produisant des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur le site cathodique. Les carbonates, phosphates, silicates, oxyde de zinc et poly phosphates sont des exemples d'inhibiteurs cathodiques. Ces inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces que ceux anodiques [9].

II.5.3.2. Les inhibiteurs anodiques

Un inhibiteur anodique agit au niveau des anodes microscopiques en diminuant la Densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens Positif, ce type d'inhibiteur doit être utilisé avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour Restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, les inhibiteurs Anodiques sont classés en tant qu'inhibiteurs dangereux tels que : l'orthophosphate, le nitrite Et les silicates [13].

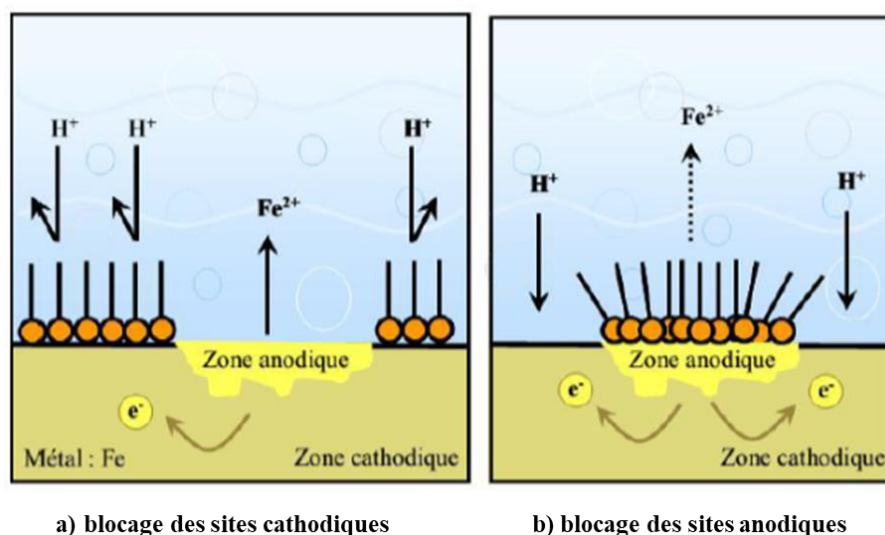


Figure II.4: Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [14].

II.5.3.3. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte. La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface

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 se déplace vers des valeurs négatives [15]. Les inhibiteurs mixtes les plus utilisés sont ceux qui forment un groupe hydrophobe avec les groupes polaires tels que N, S, OH [9].

Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs, **Figure II.5**

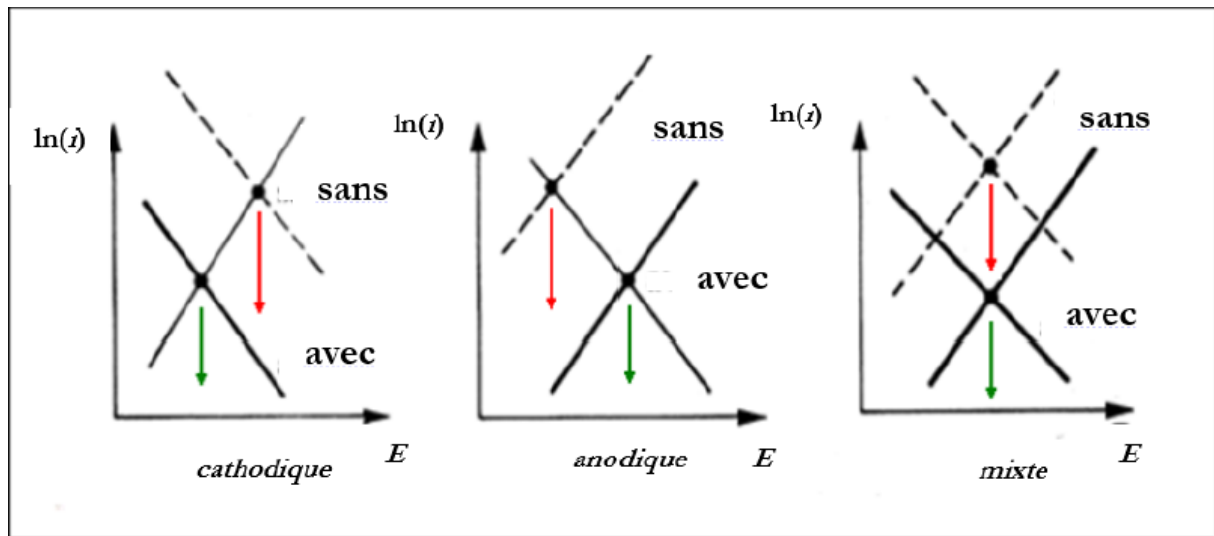


Figure II.5 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [16].

II.6. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs

- **La nature du métal :** un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre, c'est-à-dire la protection de deux métaux nécessite deux inhibiteurs.
- **La concentration en inhibiteur :** il existe une concentration minimale efficace qui est importante à connaître, mais aussi une concentration maximale qu'il ne faut pas dépasser.
- **La température :** l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée.
- **La propreté de la surface métallique :** une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants.
- **La nature du milieu :** la présence d'ions agressifs (Cl⁻ ; SO₄²⁻, NO₃⁻ ;) peut modifier le comportement d'un inhibiteur [17].

II.7. Mécanismes et principes d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion.

Un inhibiteur peut agir comme **une barrière entre le métal et le milieu corrosif** et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être **de nature cinétique**, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux, Figure II.3.

L'inhibition peut aussi résulter de **la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles** et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps [18].

II.8. Domaines d'emploi des inhibiteurs

Leur domaine d'utilisation couvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement [18].

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène [18].

Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection [18].

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants [18].

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques

corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux [18].

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques [18].

II.9. Inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [17].

Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.

Molécules inhibitrices	Matériaux	Références
amine grasse, polyamines	acier (XC35)	[19]
phosphonates et acides phosphoniques	acier (XC35)	[20]
Alkylamine	fer (99.99%)	[21]
acides phosphoniques / amine grasse ou acide polyacryiques / amines grasses	acier (4340)	[22]
alkylimidazole amines grasses / sels d'acide	Acier(XC38)	[23]
Phosphonocarboxylique	Acier(XC35)	[24]
Carboxylates	Acier	[25]
Benzoates	Fer	[26]
Phosphonates	Acier	[27]
Benzimidazoe	Acier(XC38)	[28]
acides phosphoniques	Acier(XC28)	[29]

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique. Tous ces composés organiques contiennent les atomes N, O, S ou P ; chacun de ces éléments est susceptible d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les molécules inhibitrices les plus communément utilisées sont les amines ou encore les sels d'acides carboxyliques, qui se trouvent également être présents dans l'inhibiteur étudié pour la suite de ce travail intéressons-nous alors plus en détail à leur mode d'action respectif [30].

II.10. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

- **Taux d'inhibition**

$$\tau = \frac{-u+u_0}{u_0} \quad (\text{II.1})$$

- **Coefficient d'inhibition**

$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad (\text{II.2})$$

Où :

u_0 : La mesure de corrosion exprimée en perte de masse ou en intensité de corrosion en absence d'inhibiteur;

u : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur [10].

II.11. Adsorption des inhibiteurs

L'adsorption est un phénomène de surface exothermique, qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de cohésion des phases condensées, liquides ou solides [31].

Ce phénomène résulte de l'existence des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption :

Tableau II.2: Les deux types d'adsorption [32].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbat)	Liaisons faibles (force deVander Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène (les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique)	Plus au moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépassent pas 50 kJ.mol^{-1}	De 100 à 500 kJ.mol^{-1}
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du Phénomène	Limité	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limité	Très grande
Influence de l'élévation de la Température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

II.11.1. Les facteurs qui influencent l'adsorption d'inhibiteur

II.11.1.1. Influence de la densité électronique

- Généralement, l'inhibition d'inhibiteur implique une chimisorption.
- Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces.
- La variété d'efficacité de l'inhibiteur est inversement avec l'électronégativité des atomes fonctionnels des molécules organiques.

- La structure moléculaire de la partie non polaire peut également influencer la capacité des atomes fonctionnels à donner des électrons.
- La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide (puisque'elle peut adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électron) ou négativement (cation) [32].

II.11.1.2. Influence de concentration

Généralement, la quantité adsorbée d'une espèce est exprimé par le couvrement de la surface qui représente la fraction des sites occupés par la surface :

$$\theta = \frac{N_i}{N_0} \quad (\text{II.3})$$

N_i : représente le nombre des sites occupés par l'espèce adsorbée.

N_0 : le nombre total des sites par unité de surface [32].

II.11.2. Les isothermes d'adsorption

II.11.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites, chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule, il se conduit aussi à un recouvrement monocouche d'adsorption à la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1 - \theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Si on néglige les interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante.

L'équation d'isotherme de Langmuir est la suivante [33] :

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_{inh} = K \cdot C_{inh} \quad (\text{II.4})$$

θ : Le taux de recouvrement.

C_{inh} : Concentration d'inhibiteur.

K : Coefficient d'adsorption.

Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule :

$$\theta = \frac{K \cdot C_{inh}}{1 + b \cdot C_{inh}} \quad (\text{II.5})$$

Le taux de recouvrement peut être déterminé par :

$$\theta = 1 - \frac{v_{corr}}{v_{corr 0}} \quad (\text{II.6})$$

Ou

$$\theta = 1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr 0}} \quad (\text{II.7})$$

II.11.2.2. Isotherme de Frumkin

Ce type s'exprime par la relation suivante : [33]

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \exp(-f\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh} \quad (\text{II.8})$$

K_{ads} : La constante d'équilibre de la réaction d'adsorption,

C_{inh} : La concentration en produit adsorbé, et f : est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption.

- L'allure de courbe θ en fonction de $\ln C$ a la forme d'un «S».
- Cette isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface.
- La constante K_{ads} est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

II.11.2.3. Isotherme de Temkin

- L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ (les constantes de vitesse sont en fonction de θ).
- L'existence d'une attraction ou répulsion entre les espèces adsorbées.
- L'équation d'isotherme est :

$$K \cdot C_{inh} = \frac{\exp(\alpha\theta) - 1}{1 - \exp[-\alpha(\theta-1)]} \quad (\text{II.10})$$

K : Constante d'adsorption ;

θ : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) ;

C_{inh} : Concentration d'inhibiteur ;

α : Constante d'interaction entre les particules adsorbées [33].

II.11.2.4. Isotherme de Freundlich

C'est une relation empirique de la forme :

$$\ln\theta = \ln K + \alpha \ln C \quad (\text{II.11})$$

α : Constant d'interaction entre particule adsorbées.

K : Constant d'équilibre du processus d'adsorption.

C : La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

θ : Taux de recouvrement.

Sachant que :

$$\theta = \frac{EI\%}{100} \quad (\text{II.12})$$

$EI\%$: Efficacité inhibitrice calculée à partir de la gravimétrie où les droites de Tafel.

On peut la calculer par cette relation :

$$EI\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.13})$$

Où :

I_0 et I : représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, sans et avec addition de l'inhibiteur [34].

II.12. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait un contrôle de corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreux, pour que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produit précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation et leurs toxicité particulière pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité [35].

Références bibliographiques

- [1] : J. BERER, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT ; *Métallurgie générale* ; 2ème édition ; Ed, (1984).
- [2] : A. MENSAR, Z. MESIID ; “*Approche verte et durable pour la protection d’un acier au carbone contre la corrosion en milieu acide*” ; Mémoire de Master ; Université Larbi TEBESSI-Tébessa, Algérie, 2020.
- [3] : A. BELLOUFI ; “*Comportement à la corrosion d’un acier doux dans un milieu à différents ph en présence de ZnCl₂*” ; Mémoire de Magister ; Université Hadj Lakhdar de Batna ; 2010.
- [4] : I. BOUALI ; “*Etude d’inhibiteurs de corrosion métallique à base d’orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisation et application*” ; Thèse de Doctorat ; Université Caddi Ayyad Marrakech ; Maroc ; 2018.
- [5] : B. AHCENE DJABALLAH ; “*Protection contre la corrosion par des extraits de plantes de quelques aciers au carbone*” ; Mémoire de Master ; Université 20 Aout 1955 Skikda ; 2016.
- [6] : P. BMMERSBACH ; “*Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques*” ; Thèse de Doctorat ; Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France ; 2005.
- [7] : H.MARMI ; “*Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*” ; Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra ; 2017.
- [8] : C. FIAUD ; “*Inhibiteurs de corrosion*” ; Technique de l’ingénieur ; Traité Matériaux métalliques, vol. M-160 ; 1999.
- [9] : A.NADJI ; “*Synthèse et étude de l’effet inhibiteur contre la corrosion d’un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique*” ; Université Larbi Tébessi Tébessa ; 2020.
- [10] : A. OULABBAS ; “*Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides*” ; Thèse de Doctorat ; Université Badji Mokhtar Annaba ; 2019.
- [11]: KHALED, K. AL-QAHTANI M.M; “*The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies*”; Materials Chemistry and Physics; 113, 1, 150-158; 2009.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12]: KALEBAILA K. KENNEDY, KENNETH J. MASEKA, MISHECK MBULO; “*Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals*”; Thèse de Doctorat; School of Mathematics and Natural Sciences, Department of Chemistry, Copperbelt University Kitwe, Zambia; 2018.
- [13]: S. HMADACHE ; “*Utilisation de l’extrait de la plante de Zizyphus.Lotus.L’ : application en tant qu’inhibiteur de corrosion de l’acier APIX52 en milieu NaCl 3%*”; Université A. M. OULHADJ – Bouira ; 2020.
- [14] : H. MESSAOUD ; “*Nouvelle voie d’inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine: corrélation entre la simulation par la DFT et l’étude expérimentale*”; Mémoire de Magister, Université 20 Aout 1955 – Skikda, Algérie, 2014.
- [15] : K. RAHMOUNI ; “*Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d’objets archéologiques et synthèse d’une patine équivalente sur un bronze du commerce*”; Thèse de Doctorat ; Université Pierre et Marie CURIE Paris ; France ; 2005.
- [16] : J. MILLET ; “*Durabilité et corrosion*”; Cours Master Science et Technologie des Matériaux ; Pitesti ; 2008.
- [17] : S.BOURAHLA, H.YOUSFI ; “*Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l’acier ordinaire en milieu agressif*”; Mémoire de Master ; Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj ; Algérie ; 2020.
- [18] : F. CONSTANTIN ; “*Etude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*”; Thèse de Doctorat, Université de Pitesti-Roumanie institut nationale des sciences appliquées de Lyon ; France ; 2011.
- [19]: N.OCHOA, G.BARIL, F. MORAN, N. PEBERE, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, vol.32, pp.497-504.
- [20]: S.TURGOOSE, In: Proceedings of the 6th European Symposium of Corrosion Inhibitors, Ann.University. Ferrara (Italie), 1985, p.1041.
- [21]: N. TSUJI, K. NOZAWA, Corrosion Science, 2000.
- [22]: F .MANSFELD, M.W. KENDIG, W.J. LORENZ, Journal of Electrochemical Society, 1985.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23]: A. SHRIRI, M. ETMAN, F. DABOSI; *Electrochimica Acta*; 1996.
- [24]: N.OCHOA, G.BARIL, F. MORAN, N. PEBERE; *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002.
- [25]: A.D. MERCIER; In: *Proceedings of the 5th European Symposium of Corrosion Inhibitors*; Ann. University Ferrara; Italie; 1980.
- [26]: S.TURGOOSE; In: *Proceedings of the 6th European Symposium of Corrosion Inhibitors*; Ann.University Ferrara; Italie; 1985.
- [27]: S.H. Shim, D.A. Johnson, B.E. Moriarty, Characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems. In: *NACE Corrosion '88 Meeting*, March 21-25, Saint-Louis Missouri; USA; 1988,
- [28] : D.A. LOPEZ, W.H. SCHREINER, S.R. DE SANCHEZ, S.N. SIMISON ; *Applied Surface Science* ; 2003.
- [29]: F.H. KARMAN, I. FELHOSI, E. KALMAN, I. CSERNY, L. KOVER; *Electrochimica Acta*; 1998.
- [30] : P. BOMMERSBACH ; *“Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques”*, Thèse de Doctorat ; INSA de Lyon ; France ; 2005.
- [31]: H. ZERROUKI, H. MILIANI ; *“Etude du pouvoir inhibiteur des acides aspartique et glutamique contre la corrosion acide d’un acier doux”* ; Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana ; Algérie ; 2019.
- [32] : M. HELIE ; *“Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion”* ; Cours CEA/IUP Génie des Matériaux ; Université d’Evry ; France ; 2015.
- [33] : H. ELBAKOURI ; *“Etude de l’inhibition de la corrosion de l’acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique”* ; Thèse de doctorat ; Université de Maroc ; 2000.
- [34] : A. HALLACI, Y. REZAIGUIA ; *“Etude phytochimique et évaluation de l’activité anti-corrosive de l’extrait de feuilles d’Olea europaea L: Application à l’inhibition de l’acier en milieu NaCl 3%”* ; Mémoire de Master ; Université 8 Mai 1945 Guelma ; Algérie ; 2022.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[35] : C.BOUGUEROUA ; “*Etude de l’efficacité inhibitrice de la corrosion de l’acier au carbone par l’acide ascorbique et l’acide salicylique dans le milieu NaCl 3%*” ; Université de 20 Aout 1955 Skikda ; Algérie ; 2015.

CHAPITRE III :
TECHNIQUES ET
CONDITIONS
EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va étudier les conditions opératoires utilisées à savoir l'action inhibitrice d'un inhibiteur vert avec des différentes concentrations sur l'acier au carbone C1020 dans le milieu environnant (NaCl 3%) en utilisant la technique gravimétrique afin d'exprimer la perte de masse en fonction du temps et de température.

Les tests gravimétriques ont été effectués dans un laboratoire pédagogique au sein du département de génie des procédés à l'université 20 Aout 1955 Skikda.

III.2. Identification du matériel végétal

III.2.1. Présentation de la plante

Le matériel végétal utilisé dans notre étude est la plante « *Ammoides verticillata*, », appelée populairement « Nounkha » tire son origine de la déformation du nom perse « Nankhah » qui provient de son utilisation en Iran comme aromate dans le pain. En effet, « Nan » et « Khah » signifient respectivement pain et goût. (Baytop et Sfitlipinar, 1986) [1].

La saveur de cette plante est fortement aromatique et piquante. Son odeur agréable, diffusible, intense et balsamique est persistante même après dessiccation. Les graines de cette plante sont très utilisées dans les préparations culinaires grâce à leurs arômes forts (Abdelouahid & bekhechi 2002). Elles sont souvent mélangées à d'autres épices pour atténuer leur saveur amère (Boulos, 1983). En Algérie, cette plante jouit d'une grande faveur populaire. En effet, elle est particulièrement très utilisée dans la préparation de la soupe d'escargot (Kambouche & E1-Abed 2003) [2].

III.2.2. Nomenclature

- Nom vernaculaire : Nounkha (Merad., 1973).
Nûnkha (Sijelmassi., 1991).
- Nom scientifique : *Ammoïdes* (ou *Ptychotis*) *verticillata* (Sijelmassi., 1991) [3].
- Nom français : Ajowan ou Ajawain (Bekhechi et al., 2010).
- Nom arabe : Taleb El Koubs (Narayana et al., 1967) [2].

III.2.3. Description botanique

L'*Ammoïdes verticillata* appartient à la famille des Apiacea (Apiacées). C'est une famille très abondante et qui comprend plus de 3000 espèces avec 55 genres, réparties dans toutes les régions tempérées mais surtout dans l'hémisphère Nord [4].

C'est une famille très homogène facile à reconnaître grâce à son inflorescence typique ombelle. Elle appartient à la grande famille des ombellifères, qui est la plus évoluée, à cycle dynamique tardif. Elle apparait généralement au début du mois de mai. Son cycle de reproduction se poursuit même en juillet. Les espèces de cette famille sont assez difficiles à différencier les unes des autres. Il s'agit de plantes herbacées, annuelles, bisannuelles ou vivaces [4].

Selon Quezel & Santa (1963), cette espèce végétale qui pousse spontanément est annuelle, à souche filiforme, à tiges ramifiées de 10 à 40 cm, sans rosette de feuilles basales. Feuilles inférieures pétiolées sont à nombreux segments multifides verticillés, les supérieures pennatifides sont à segments linéaires. Les ombelles principales sont à 8 - 15 rayons. Fruit ovoïde est de moins de 1 mm de long (Figure III.1) [2].



Figure III.1 : *Ammoides verticillata* [5].

III.2.4. Ecologie et distribution

Ammoïdes verticillata c'est une espèce herbacée annuelle odorante, elle pousse spontanément en Afrique du Nord (Maroc, Algérie, Tunisie et Egypte). Elle s'étend également dans la région méditerranéenne en Ethiopie, en Turquie ainsi qu'en Asie (Iraq, Iran, Inde, Pakistan et Afghanistan) [4].

On la trouve généralement dans les champs, les pelouses, les montagnes, les forêts, les endroits rocheux et surtout les lieux arides [2,4].



Figure III.2 : Distribution de l'*Ammoïdes verticillata* [4].

II.2.5. Composition chimique

Solon (Bruneton.,1999) Huiles essentielles ,Stéroïdes, Saponosides, Anthocyanes, Stéroïls et triterpènes. Coumarines (Diallo.,2005) ,quinones libres(Muller-Lissner.,1993) [3].

III.2.6. Utilisation médicinale

La plante *Ammoïdes verticillata* est largement utilisée pour prévenir et guérir diverses maladies. Un nombre élevé de propriétés médicinales et thérapeutiques des différentes parties de la plante a été décrit [3].

Dans la médecine traditionnelle algérienne, elle est largement utilisée comme décoration ou perfusion pour traiter les maux de tête et migraine, antipyrétique pour réduire la fièvre et rhume, antispasmodique pour supprimer les spasmes musculaires de l'estomac, de l'intestin ou de la vessie, la diarrhée et troubles gastriques, problèmes respiratoires, infections rénales ou comme une compresse seule ou trempée dans l'alcool ou de vinaigre et mélangée avec du henné pour traiter la débilité mentale des enfants. L'espèce est également utilisée comme antiseptique pour réduire le risque d'infection, de septicémie ou de putréfaction du tractus gastro-intestinale et est utilisée dans le traitement du vitiligo afin d'améliorer l'apparence de la peau en restaurant sa couleur. (Boulos, 1983 ; Bellakhdar et al.,1991 ; Bnouham et al., 2007 ; Bnouham et al., 2010 ; Laouer et al., 2003 ; Felidj et al., 2010) [5].

III.2.7. Toxicité

Aucun cas d'intoxication n'a également été causé par *Ammoïdes verticillata*, et les tests de toxicité ne suggère aucun effet néfaste de l'utilisation de l'espèce (Bnouham et al.,2007) [5].

III.3. Extraction

L'extraction est une technique de séparation en génie chimique. Cette technique utilise un moyen d'extraction pour séparer sélectivement un ou plusieurs composants d'un mélange sur la base de propriétés chimiques ou physiques. On distingue l'extraction liquide-liquide et l'extraction solide-liquide [6].

III.3.1. Types d'extraction

III.3.1.1. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscible. Elle consiste à extraire une ou plusieurs molécules d'un milieu liquide au contact d'un solvant dans lequel les solutés sont solubles. Le solvant qui contient alors les solutés est désigné sous le terme « Extrait », et la solution qui a perdu la majorité de ces mêmes constituants est appelé « Raffinat ». Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes [7].

III.3.1.2. Extraction solide-liquide

Il s'agit d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant. Les cas les plus simples correspondent à la décoction, l'infusion et la macération. En chimie organique, on utilise parfois un appareil plus efficace, qui fonctionne en continu [6].

En pratique, l'opération d'extraction solide-liquide ne peut être dissociée des étapes en amont (préparation du solide, conditionnement, séchage, broyage...) et aval (séparation du solide et du liquide, récupération et purification du soluté et éventuellement régénération du solvant par évaporation, distillation ou extraction liquide-liquide). Ainsi, la mise en œuvre à l'échelle du laboratoire ou dans l'industrie fait appel à de nombreuses opérations unitaires. De plus, l'utilisation du solide implique de nombreuses contraintes, au niveau de la manipulation, du choix d'appareillage et des règles de sécurité [6].

III.3.2. Calcul du rendement de l'extraction

Le rendement d'une extraction se calcule par le rapport entre la masse d'extrait obtenu et la masse de la matière première végétale (la poudre), le rendement exprimé en pourcentage est calculé par la formule suivante [3]:

$$R (\%) = \frac{m_{\text{extrait}}}{m_{\text{matière première}}} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec :

R : rendement de l'extraction en %

m_{extrait} : Masse de l'extrait en (g)

$m_{\text{matière première}}$: masse de la matière végétale en (g).

III.4. Matériau à protéger

III.4.1. Choix du matériau

Le matériau utilisé dans notre travail est l'acier doux : l'acier au carbone C1020 pour :

- Sa faible résistance à la corrosion ;
- Son prix moins cher ;
- Sa large utilisation dans l'industrie [3].

III.4.2. Description du matériau

Il s'agit d'un acier à faible teneur en carbone, il a une bonne combinaison de résistance et de ductilité et peut être cémenté. En raison de sa faible teneur en carbone, il est difficile de durcir par induction ou de durcir à la flamme. Certains éléments accessoires comme le manganèse, le silicium, le soufre et le phosphore sont présents en faible quantité, par conséquent, il ne convient pas à la nitruration. L'acier C1020 peut être facilement usiné et soudé en utilisant toutes les méthodes traditionnelles [8].

III.4.3. Composition chimique du matériau

Tableau III.1 : La composition chimique de l'acier C1020 [8].

Elément	C	Fe	Mn	P	S	Si
Contenu (%)	0,17 à 0,23	99,08 à 99,53	0,30 à 0,60	$\leq 0,040$	$\leq 0,050$	0.15 à 0.35

III.4.4. Propriété physique

Tableau III.2 : La propriété physique de l'acier C1020 [8,9].

Module d'élasticité (GPa)	Densité (g / cm ³)	Conductivité thermique (W/mK)	Résistivité électrique (Ohm.mm ² /m)	Capacité thermique spécifique (J/gK)	Dureté (MPa)
200	7.70	50	0.11	0.46	120

III.4.5. Propriété mécanique

Tableau III.3 : La propriété mécanique de l'acier C1020 [9].

Etat	Résistance à la traction (Mpa)	Limite d'élasticité (Mpa)	Allongement (%)
Normalisé	≥ 410	≥ 250	≥ 25

III.4.6. Domaine d'application

L'acier au carbone C1020 peut être largement utilisé dans tous les secteurs industriels afin d'améliorer les propriétés de soudabilité ou d'usinabilité. Il est utilisé dans une variété d'applications en raison de sa propriété de finition étirée à froid ou tournée et polie [8].

III.5. Technique d'essai et procédure expérimentale

III.5.1. Matériaux et produits utilisés

Tableau III.4 : Matériaux et produits utilisés.

Verreries	Appareils	Produits
- Mortier	- Balance de précision	- Chlorure de sodium.
- Béchers	- Plaques chauffantes	- Ethanol
- Erlenmeyer	- Bain marie	- Eau distillée
- Entonnoir	- Thermomètre	
- Eprouvettes graduées	- Rotavapor	
- Pipette		
- Ballon		
- Fiole jaugée		
- Cristalliseur		

III.5.2. Milieu d'essai

III.5.2.1. Préparation de la matière végétale utilisée comme inhibiteur

a- Récolte

L'Amoïdes verticillata est récoltée sur le terrain, principalement aux montagnes. La récolte a été faite en une fois et en grande quantité pour pouvoir étudier un échantillon unique. Après la récolte, le matériel végétal est nettoyé (débarrassé des débris) et étalé sur du papier à l'ombre, à l'abri de l'humidité et à une température ambiante plusieurs jours pour le séchage.



Figure III.3 : Récolte de la plante.

b- Broyage

Le broyage des différentes parties de la plante est effectué à l'aide d'un mortier.



Figure III.4 : Broyage de la plante.

Une quantité de 51 grammes de poudre est obtenues et conservée à température ambiante.



Figure III.5 : La quantité obtenue.

c- Technique d'extraction

Au cours de ce travail, nous avons opté pour les techniques d'extraction dites « vertes », qui interdisent l'usage de solvants toxiques.

✓ Préparation

Dans un bécher de 500 millilitres, on met 51 grammes de poudre. On y ajoute 130 millilitres de solvant organique composé de 95% d'éthanol et 5% d'eau distillée.

On couvre la préparation et on la met à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 24 heures. Cette opération était effectuée trois fois pour obtenir le maximum d'extrait.



Figure III.6: Extraction d'inhibiteur

✓ **Filtration**

La filtration se fait à l'aide d'un papier filtre après chaque extraction : On met le papier filtre dans un entonnoir, ce dernier est mis dans l'erenmeyer et on y verse notre préparation.

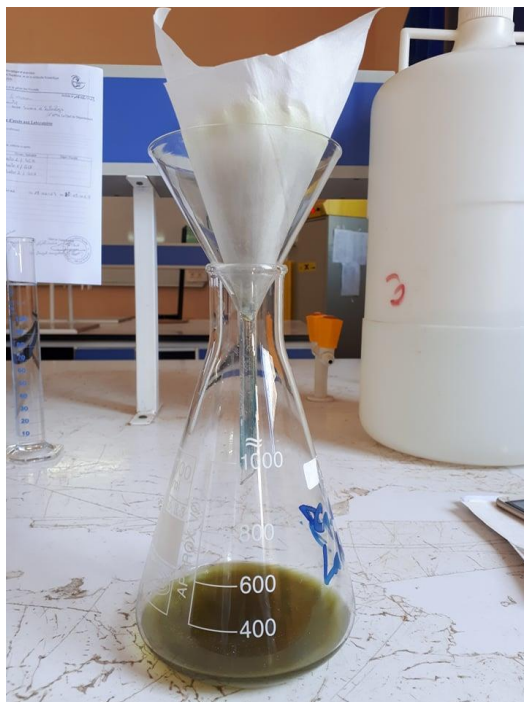


Figure III.7 : Filtration

On a obtenu 325 millilitres de filtrat qui est conservé dans une fiole à l'abri de la lumière.

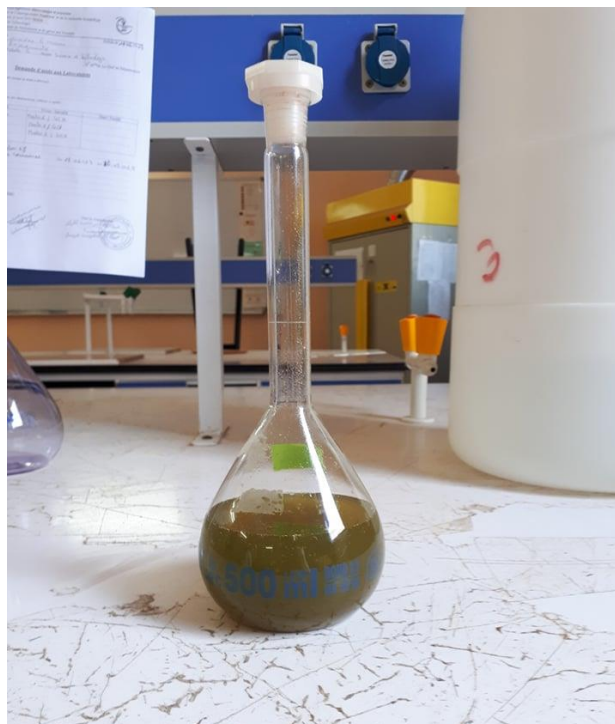


Figure III.8 : La quantité des filtrats obtenue après 3 extractions.

✓ **Evaporation de solvant**

Les filtrats obtenus sont mis dans un ballon et sont placés dans un rotavapor à 60°C.



Figure III.9: L'évaporation du solvant.



Figure III.10 : Solvant évaporé.

L'extrait obtenu est conservé dans un flacon en verre jusqu'à utilisation.

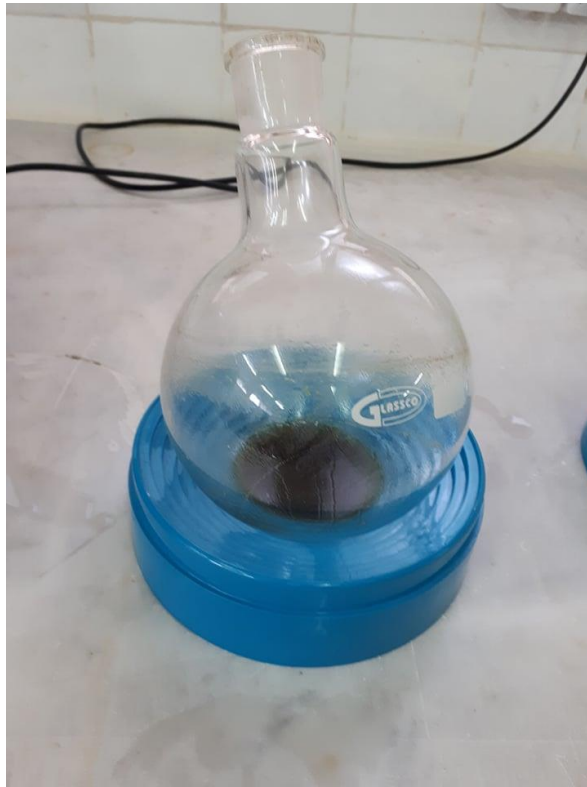


Figure III.11 : L'extrait obtenu.

III.5.2.2. Préparation de la solution corrosive

L'étude gravimétrique a été effectuée dans une solution de chlorure de sodium Na Cl 3 % (Teneur moyenne en sels de l'eau de mer) préparée au laboratoire par la dissolution de 30 g de Na Cl en poudre cristallisée dans un litre d'eau distillée. Ensuite, on y rajoute 100 milligrammes de l'extrait pour obtenir une solution d'une concentration de 100 ppm.

On dilue cette dernière pour avoir différentes concentrations : 20, 40, 60 et 80 ppm.



Figure III.12 : Les étapes de préparation de la solution corrosive.

III.5.2.3. Préparation des surfaces

Les échantillons d'acier sont coupés à l'aide d'une tronçonneuse sous formes de plaques de $1 \times 1 \text{ cm}^2$.

La préparation des surfaces des plaques en acier C1020 est effectuée par le papier abrasif de la granulométrie décroissante : 600, 800, 1000, 1200 afin d'obtenir une surface lisse et homogène ayant un aspect d'un miroir.

Ensuite, on prend les mesures des plaquettes (longueur L , largeur l , épaisseur e) puis on les pèse avec une balance analytique de précision et on calcule la surface selon la relation suivante :

$$S = 2 \times ((L \times l) + (L \times e) + (l \times e)) \quad (\text{III.2})$$

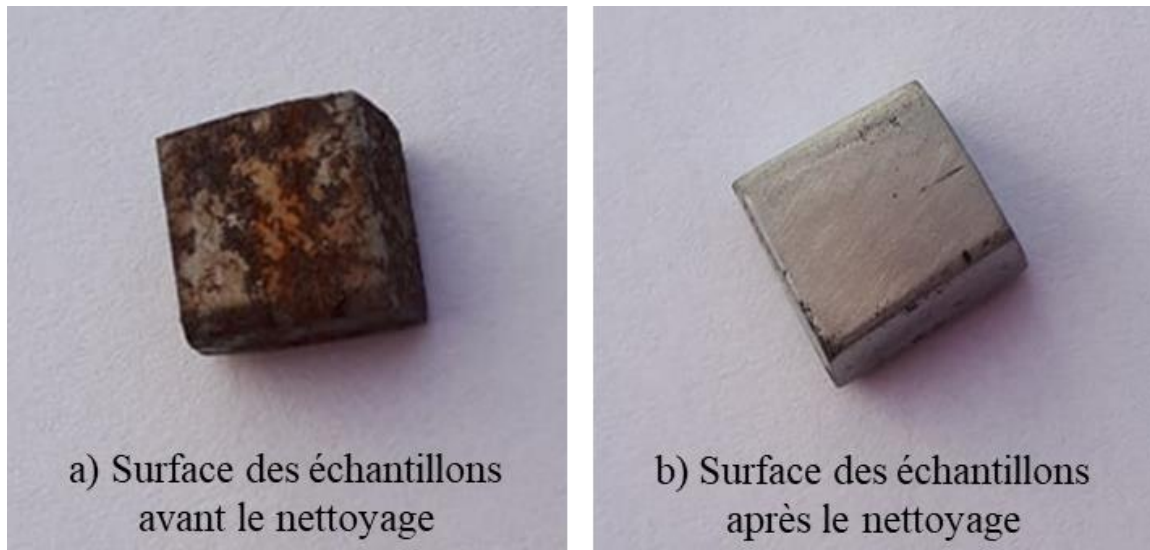


Figure III.13 : Les étapes de préparation de la surface des échantillons.

Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée, enfin séchés et stockés.

III.5.3. Protocole de la méthode gravimétrique

La gravimétrie est l'une des méthodes les plus anciennes utilisées pour la détermination de l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur dans une solution électrolytique [10].

Les échantillons en acier sont immergés dans le milieu corrosif (Na Cl 3%), sans et avec addition de différentes concentrations d'extrait.

On pèse les plaques en acier et on les met dans les solutions pendant 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 5 heures, 12 heures, 24 heures, et 48 heures. Puis à chaque fois que les plaques sont

retirées des solutions, elles doivent être rincées, polies et puis on les pèse pour noter la perte en matière.



Figure III.14 : Echantillons d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.

On met des solutions dans le bain Marie :



Figure III.15 : Les solutions mises dans le bain Marie.

Et on met les autres solutions sur des plaques chauffantes. La procédure est appliquée à différentes températures : 313°K , 333°K et 353°K .

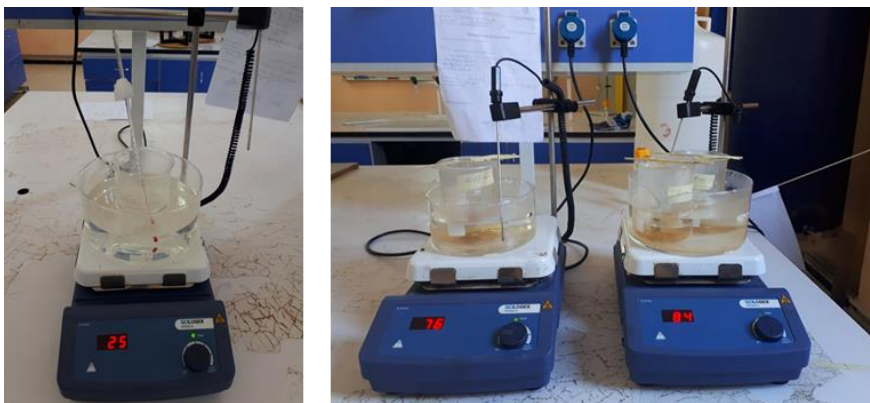


Figure III.16 : Les solutions sur des plaques chauffantes.

III.5.3.1. Les avantages de la méthode

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de la corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.
- Elle est une méthode spontanée [11].

III.5.3.2. Les inconvénients de la méthode

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métalliques destinés aux tests de corrosion et une grande quantité de milieu corrosif [11].

III.6. Conclusion

Les techniques et les conditions expérimentales cités dans ce chapitre nous permettent de calculer la perte en masse dans les échantillons d'acier ce qui nous permettra de choisir et découvrir les conditions et concentrations optimales ou l'efficacité de l'inhibiteur est maximale.

Références bibliographiques

- [1] : N. MERIAH, F. BELKACEM, “*Etude chimique et biologique de trois plantes médicinales*”, Mémoire de Master, Université Abou-Bakr-Belkaïd Tlemcen, Algérie, 2020.
- [2] : C. TEFIANI, “*Les propriétés biologiques des huiles essentielles de Curcuma longa, Ammoides verticillata et Thymus ciliatus ssp. eu-ciliatus*”, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 2015, p10.
- [3] : H. KHALEFA SAHEL, M. BOUBAKEUR, “*Validation de l’efficacité d’un inhibiteur organique*”, Mémoire de Master, Université de 20 Aout 1955 Skikda, Algérie, 2022.
- [4] : S.CHIBANI, “*Etude phytochimique et biologique de six plantes médicinales de l’est Algérien*”, Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri (Constantine 1), 2013.
- [5] : M. BENDJABEUR Salah, “*Etude phytochimique et activités biologiques des huiles essentielles et des extraits éthanoliques de Teucrium polium subsp capitatum, Thymus algeriensis et Ammoides verticillata*”, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure agronomique El-Harrach –Alger, Algérie, 2019.
- [6] : S. BENRAIS, “*Utilisation d’inhibiteur à base de plante pour la protection contre la corrosion de quelque acier*”, mémoire de Master, Université 20 Aout 1955- Skikda, 2016.
- [7] : C. COLAS, “*Développement de méthode physico-chimique pour les contrôles de la médication par l’harpagophytum et l’eleutherococcus, principes actifs utilisé en phytothérapie équine*”, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique, 2006.
- [8] : WALDUN STEEL, “*ACIER 1020*”, [En ligne], http://waldunsteel.com/fr/des-produits/1020-acier/?fbclid=IwAR39DdO_Y_JdkoFmq5N-OoaNd2iP7o6x55YWjo3mX5fzUIJwwZCOs-Nflsg, [page consultée le : 13/04/2023].
- [9] : MATERIAL PROPERTIES, “*Qu’est-ce que l’acier au carbone*”, [En ligne], https://material-properties.org/fr/quest-ce-que-lacier-au-carbone-ordinaire-definition/?fbclid=IwAR1VLYo-LHngFZ8NNxb9fhajk_o5oBCpEtfvCBjYB0SP3EWWqDjv-6Okny8, [page consultée le : 13/04/2023].
- [10] : A. HALLACI, Y. REZAIGUIA, “*Etude phytochimique et évaluation de l’activité anti-corrosive de l’extrait de feuilles d’Olea europaea L. : Application à l’inhibition de l’acier en milieu NaCl 3%*”, Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, 2022.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[11]: I.SEGHIOUER, M. ZENASNI, “*Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M*”, Centre Universitaire Belhadj Bouchaïb Ain Temouchent, Algérie, 2020.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats de notre étude gravimétrique et thermodynamique de l'inhibition de corrosion de l'acier C1020 par l'extrait de la plante *Ammoide verticillata*.

Cette étude nous permet de déterminer les conditions et les concentrations optimales où l'efficacité d'inhibiteur contre la corrosion est maximale.

IV.2. Calcul du rendement de l'extraction

Le calcul du rendement de l'extraction a été effectué en appliquant l'équation (III.1)

$$R (\%) = \frac{10}{51} * 100$$

$$R(\%) = 19.61\%$$

Le rendement de cette extraction est important.

IV.3. Comportement de l'acier dans le milieu corrosif

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosive sans et avec addition d'inhibiteur d'extrait de la plante *Ammoide verticillata* à différentes concentrations.

L'efficacité de l'inhibiteur **E** (Equation I.3) et la vitesse de corrosion ν (Equation I.1) des échantillons de l'acier exprimées en pourcentage (%) et en (mg /cm².h) respectivement ont été calculés à partir de la détermination de la perte de masse (Equation I.2)

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

La concentration de l'inhibiteur a un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à des concentrations allant de 20 ppm à 100 ppm.

Le Tableau IV.1 et la figure IV.1 résument les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur dans la solution de NaCl (3%) et à une température ambiante.

Tableau IV.1 : L'efficacité inhibitrice à différents temps d'immersion en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Concentration (ppm)	Efficacité inhibitrice E(%)						
	0,5 h	1h	2h	5h	12h	24h	48h
20	76,73%	59,72%	58,97%	54,66%	43,20%	31,88%	23,84%
40	78,68%	63,55%	60,66%	57,16%	52,82%	43,70%	39,32%
60	82,07%	66,90%	63,68%	58,93%	54,77%	49,15%	44,34%
80	82,07%	75,18%	67,59%	64,88%	53,26%	50,78%	44,09%
100	94,47%	84,69%	81,90%	68,16%	59,38%	53,14%	46,37%

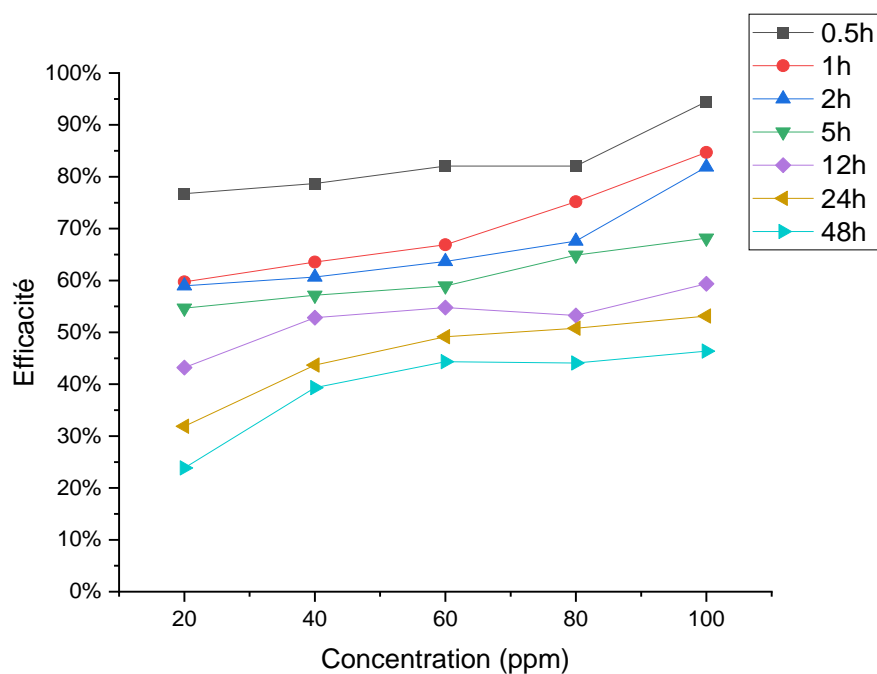


Figure IV.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration d'inhibiteur à différents temps d'immersion.

Les résultats de la figure IV.1 montrent que la concentration d'inhibiteur a un effet important sur le pouvoir inhibiteur, car elle augmente en parallèle avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint son maximum 94,47% à 100 ppm.

Donc, on peut dire que la concentration de 100 ppm est la concentration optimale.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration d'inhibiteur résulte de l'interaction entre les molécules d'inhibiteurs et la surface du métal, les molécules d'inhibiteur s'adsorbant sur la surface de métal et forment une couche protectrice contre la corrosion.

Le tableau IV.2 et la figure IV.2 représentent les valeurs de la vitesse de corrosion du métal à différents temps d'immersion en absence et en présence des différentes concentrations d'inhibiteur dans la même solution.

Tableau IV.2 : La vitesse de corrosion à différents temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Concentration (ppm)	Vitesse de corrosion (mg /cm ² .h)						
	0,5h	1h	2h	5h	12h	24h	48h
Blanc	0.0904	0.0326	1.3304	0.7080	0.3435	0.1802	0.0928
20	0.0210	0.0131	0.5526	0.3210	0.1951	0.1228	0.0707
40	0.0238	0.0119	0.5297	0.3033	0.1621	0.1014	0.0563
60	0.0162	0.0108	0.4891	0.2908	0.1554	0.0916	0.0516
80	0.0162	0.0081	0.4364	0.2486	0.1605	0.0918	0.0519
100	0.0050	0.0050	0.2437	0.2750	0.1395	0.0844	0.0563

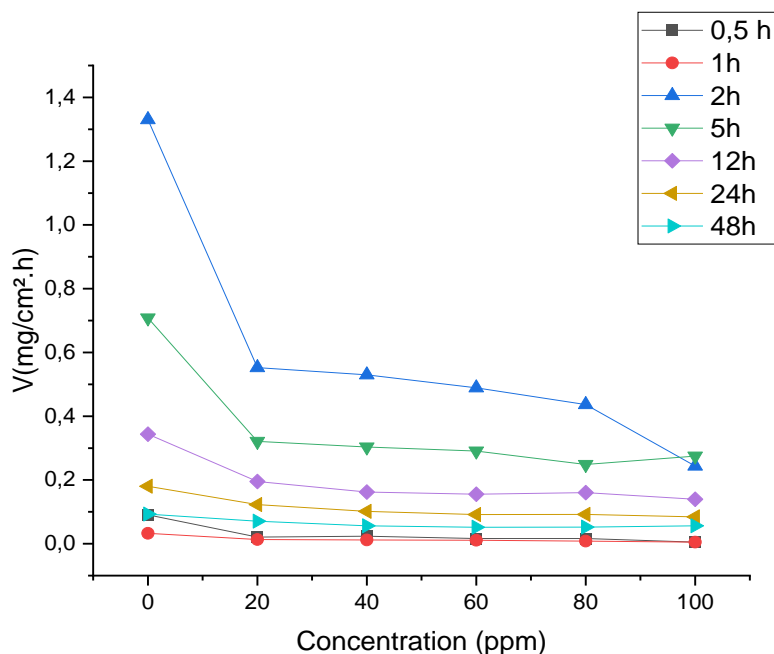


Figure IV.2 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur à différents temps d'immersion.

D'après la figure IV.2, on constate clairement que l'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion de l'acier. Elle diminue considérablement avec l'ajout de l'inhibiteur et légèrement avec l'augmentation de la concentration de ce dernier. La vitesse tend vers le zéro pour la concentration de 100ppm, ce qui confirme que cette dernière est la concentration optimale. Cette diminution de vitesse de corrosion est probablement due à l'adsorption des molécules d'inhibiteur formant ainsi une couche protectrice à la surface métallique et la réaction de corrosion sera freinée.

IV.3.2. Effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur l'efficacité de l'inhibiteur, nous citons le facteur du temps d'immersion. Pour cela et pour déterminer le temps optimal, nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 30 minutes, 1, 2, 5, 12, 24 et 48 heures dans le milieu salin NaCl (3%) sous une température ambiante.

La figure IV.3 représente la variation des valeurs de l'efficacité inhibitrice au cours de différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur dans le milieu considéré.

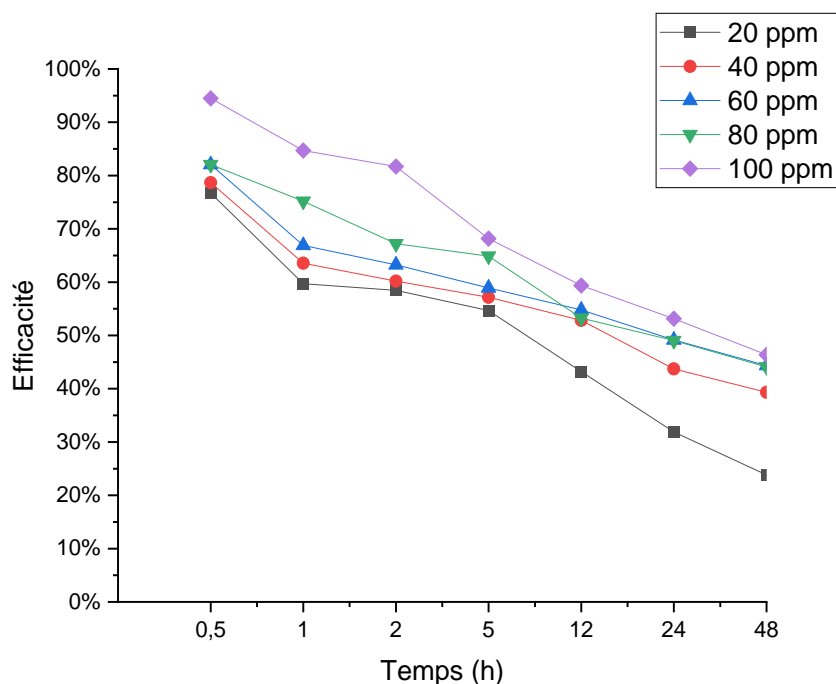


Figure IV.3: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations d'inhibiteur.

Les résultats de la figure ci-dessus montrent que le temps d'immersion a un effet très important sur l'efficacité inhibitrice, on observe que l'efficacité diminue au cours du temps. Cela est peut être due à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution.

L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 94.47% en 30 minutes d'immersion. Donc, On peut dire que 30 minutes est le temps optimal.

Le tableau IV.3 et la figure IV.4 représentent les valeurs de la perte de masse obtenue par l'immersion de l'acier à différents temps en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Tableau IV.3 : La perte de masse à différents temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Concentration (ppm)	Perte de masse (mg)						
	0,5h	1h	2h	5h	12h	24h	48h
Blanc	0.18	0.13	10.59	14.09	16.41	17.22	17.74
20	0.04	0.05	4.20	6.10	8.90	11.20	12.90
40	0.05	0.05	4.45	6.37	8.17	10.23	11.36
60	0.03	0.04	3.62	5.38	6.90	8.14	9.18
80	0.03	0.03	3.23	4.60	7.13	9.16	9.22
100	0.01	0.02	1.95	5.50	6.70	8.11	10.81

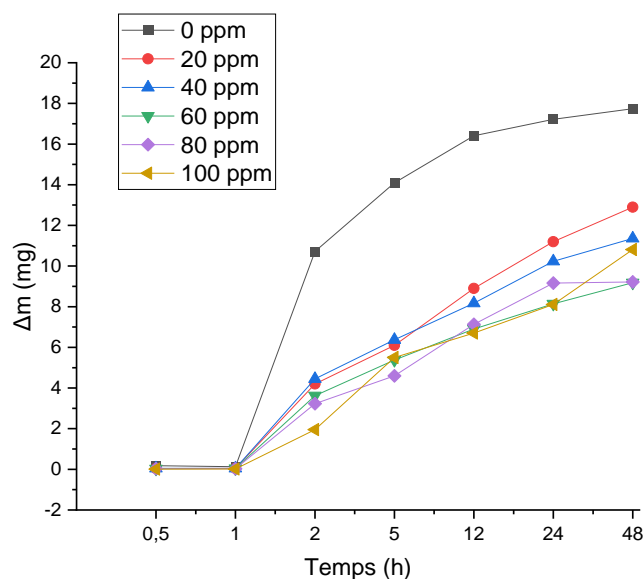


Figure IV.4 : Variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations d'inhibiteur.

On peut noter d'après la figure IV.4 qu'il y a une perte de masse importante avec le temps dans le cas d'absence d'inhibiteur et dans des faibles concentrations de ce dernier. Tandis qu'elle est plus faible dans les fortes concentrations, ce qui montre l'effet d'inhibiteur et le recouvrement de l'acier C1020 et sa protection contre la corrosion.

IV.3.3. Effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal-inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température.

Cette dernière est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Pour cela, on a effectué des essais de perte de masse d'acier au carbone dans la même solution sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'inhibiteur en fonction de la variation des températures : 313°K, 333°K et 353°K pendant 30 minutes d'immersion (temps optimal).

Le tableau IV.4 résume les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues.

Tableau IV.4 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice à différentes températures en absence et présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Température	Concentration	Vitesse de corrosion	E(%)
313	0 ppm	0.6934	/
	20 ppm	0.0952	86.26 %
	40 ppm	0.1063	84.65 %
	60 ppm	0.0864	87.52 %
	80 ppm	0.0756	89.09 %
	100 ppm	0.0900	87.02 %
333	0 ppm	4.5527	/
	20 ppm	0.6857	84.93 %
	40 ppm	0.8723	80.83 %
	60 ppm	0.9405	79.34 %
	80 ppm	0.7243	84.09 %

	100 ppm	0.6400	85.94 %
353	0 ppm	5.4773	/
	20 ppm	0.9238	83.13%
	40 ppm	1.2021	78.05 %
	60 ppm	1.3405	75.52 %
	80 ppm	1.1243	79.47 %
	100 ppm	0.9100	83.38 %

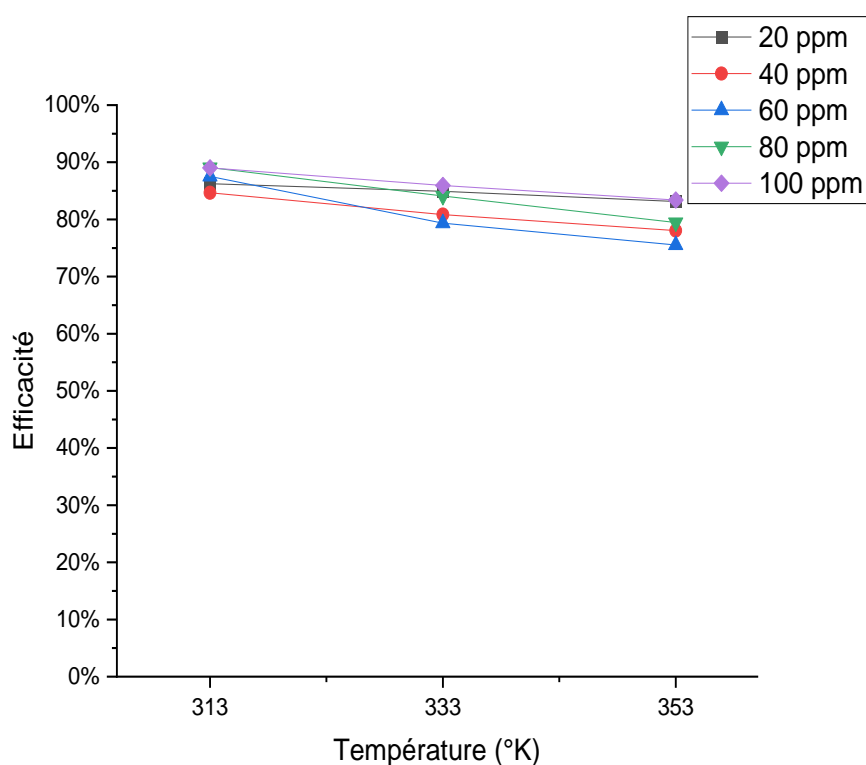


Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.

La figure IV.5 montre que l'effet de la température peut influencer et modifier l'efficacité inhibitrice, on observe une diminution légère de l'efficacité en fonction de l'augmentation de température, ce qui montre qu'on a une adsorption et une désorption des molécules de l'inhibiteur à la surface métallique avec l'augmentation de la température.

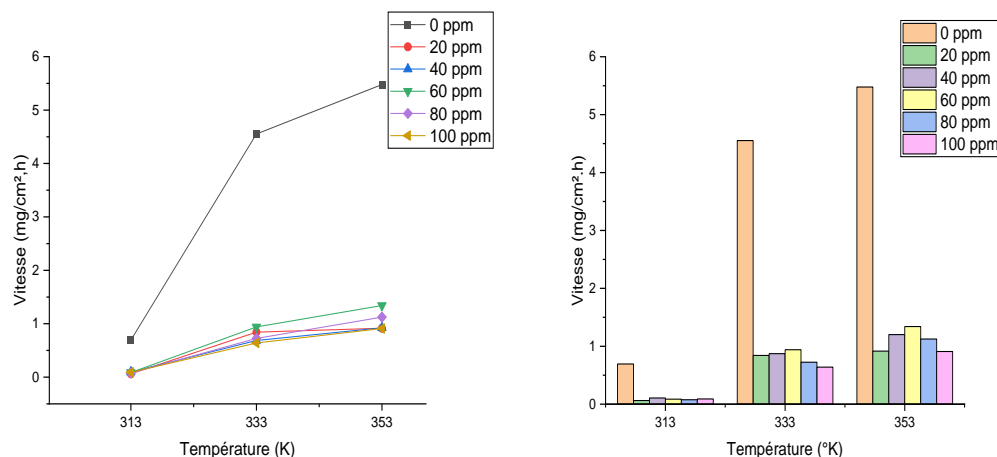


Figure IV.6 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température.

La figure IV.6 montre clairement que l'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution du recouvrement de la surface métallique. Ce comportement peut être attribué à la désorption des molécules d'inhibiteur de la surface métallique et l'augmentation de l'agressivité du milieu.

IV.4. Isothermes d'adsorption

Pour mieux comprendre comment les molécules d'inhibiteur réagissent avec la surface de substrats C1020, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour les différentes concentrations d'extrait d'*Ammoïdes Verticillata* obtenues à partir des mesures de perte de poids (gravimétrie) à une température de 313°K et après 30 minutes d'immersion, ont été utilisés pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich ont été testées (figure IV.7)

θ est calculé par la relation suivante :

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

Où v_{corr} et $v_{corr(inh)}$ sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

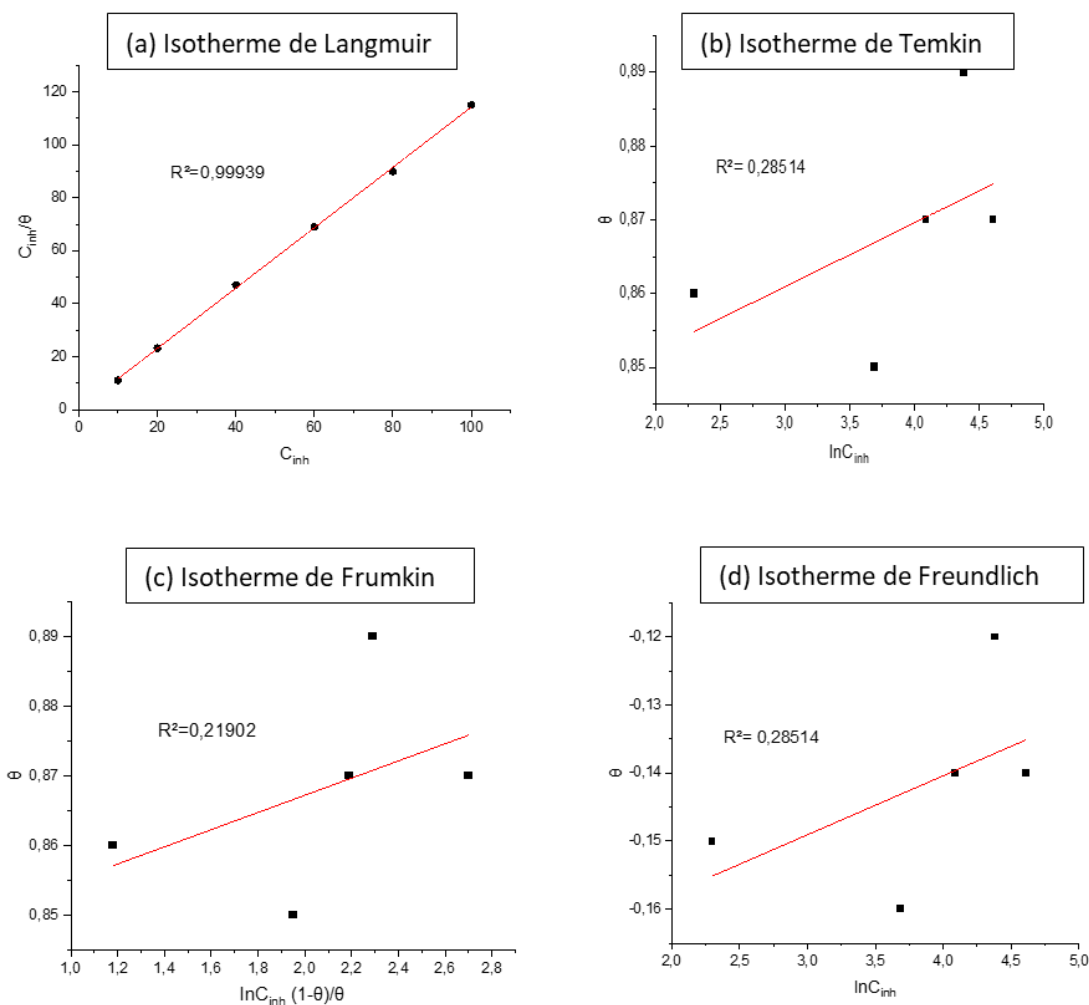


Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption d'inhibiteur sur l'acier C1020 dans NaCl (3%) à différentes concentrations.

Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} . Les courbes $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de C_{inh} sont linéaires avec un coefficient de corrélation égal à 0,99939 (figure IV.7 (a)), ce qui indique que l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier en milieu NaCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte [1].

Selon l'isotherme de Langmuir (θ) est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par l'équation suivante:

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

Où

K_{ads} : Constante d'équilibre du processus d'adsorption;

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

La valeur de la constante d'équilibre K_{ads} est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} par l'équation suivante :

$$k = \frac{1}{55.5} \exp^{-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT}} \quad \text{(IV.3)}$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}). L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée [2] :

Tableau IV.5 : Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir.

Isotherme	R ²	ΔG°_{ads}
Langmuir	0,99939	-10.815

Selon la valeur de ΔG°_{ads} obtenue nous pouvons faire les remarques suivantes:

- La valeur de ΔG°_{ads} est négative et inférieure à la valeur 20 kJ/mol, ce qui indique que les molécules testées s'adsorbent à la surface métallique par des interactions physique spontanée : un mécanisme de physisorption [3].
- La valeur négative de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption des de l'extrait, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [3].

IV.5 Thermodynamique du processus d'inhibition

En cinétique chimique, la loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température. La vitesse des réactions augmente généralement avec la température. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius [4] :

$$v_{corr} = A. \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{IV.4}$$

Ea : énergie d'activation en kJ.mol^{-1}

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température absolue (en K)

A : Le facteur pré-exponentiel,

v_{corr} : vitesse de la corrosion

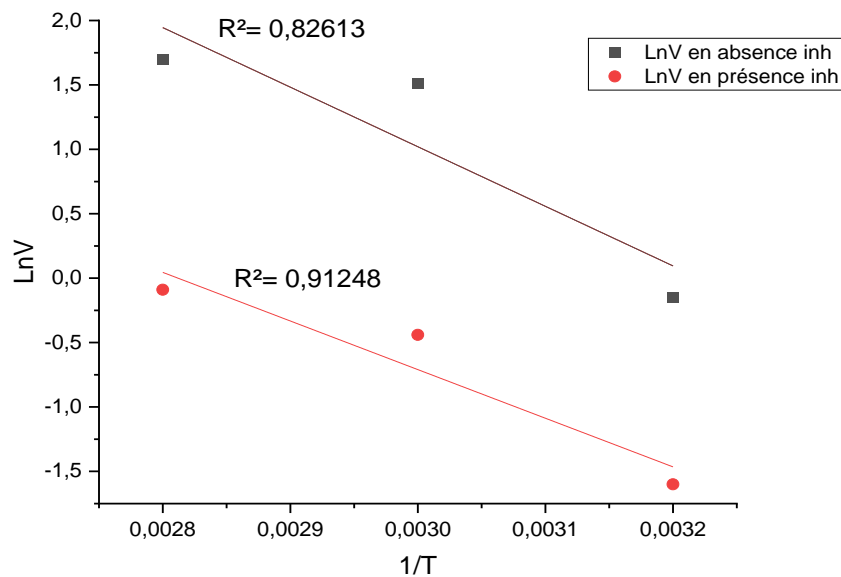


Figure IV.8 : Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

La variation du $\ln v_{corr}$ en fonction de $(1/T)$ est une droite avec une pente de $\frac{EA}{RT}$.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie, l'entropie d'activation, et ce selon l'équation suivante [5]:

$$v_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta Sa^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta Ha^\circ}{RT}\right) \quad (\text{IV.5})$$

Où

h: Constante de Plank.

N: Nombre d'Avogadro.

ΔH_a° : Enthalpie d'activation.

ΔS_a° : Entropie d'activation.

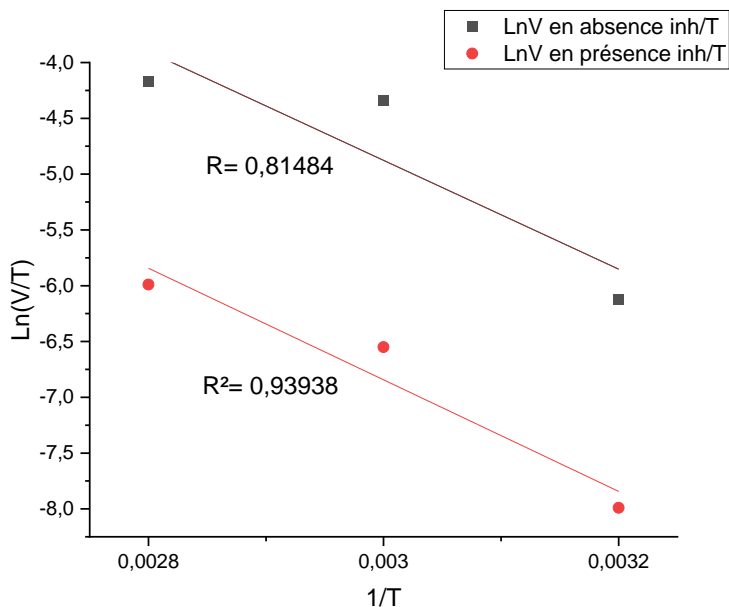


Figure IV.9: Variation du logarithme de la vitesse de corrosion/T en fonction de l'inverse de la température absolue.

La variation du $\ln\left(\frac{v_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure IV.9), avec une pente égale à $-\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln\left(\frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R}\right)$.

Le tableau rassemble les valeurs des énergies d'activation, d'enthalpie et d'entropie.

Tableau IV.6 : Paramètres thermodynamiques de l'acier au carbone C1020 dans la solution NaCl (3%) en absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur.

	Energie activation	$-\Delta H_a^\circ$ Kj/mol	$-\Delta S_a^\circ$ Kj/mol
Sans inhibiteur	42 kj/mol	213	-964
Avec inhibiteur	51.9 kj/mol	294	-1255.44

D'après le tableau, $Ea_{inh} > Ea_{sans}$: L'inhibiteur s'adsorbant sur la surface du métal par des liaisons électrostatiques faibles et sensibles à la température. Ces types de liaisons ne peuvent pas résister contre la corrosion à des températures élevées [1].

IV.6. Conclusion

L'inhibiteur à base d'extrait d'*Ammoïdes verticillata* assure un effet protecteur très intéressant, il atteint une valeur maximale de 94.47% dans une concentration de 100 ppm et à une température ambiante pendant 30 minutes d'immersion.

Cet inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir.

Références bibliographiques

- [1] : I.SEGHIOUER; M. ZENASNI; “*Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M*”; Mémoire de Master ; Centre Universitaire Belhadj Bouchaib Ain Temouchent ; Algérie ; 2020.
- [2] : C. ZENASNI ; “*Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères a base du poly (4-vinylpyridine)*”; Mémoire de Master ; Université Abou–Bakr Belkaid – Tlemcen ; Algérie ; 2013.
- [3] : K. DOB ; “*Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans milieux aqueux*” ; Thèse de doctorat ; Université 20 août 1955 Skikda ; Algérie ; 2018.
- [4] : T. ATTAR, A.BENCHADLI, E.CHOUKCHOU-BRAHAM; “*Corrosion inhibition of carbon steel in perchloricacide by potassium iodide*”; International Journal of Advanced Chemistry; 2019.
- [5] : P. BOMMERSBACH ; “*Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*”; Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ; France ; p 16 ; 2005.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude effectuée dans le cadre de ce travail a porté sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone C1020 par un composé organique à base d'extrait d'Ammoïdes verticillata dans un milieu NaCl (3%).

Pour réaliser cette étude nous avons d'abord procédé à l'extraction de la plante « Ammoïdes verticillata », ensuite, on a utilisé la méthode gravimétrique (la perte de masse) en appliquant différentes températures (40°C, 60°C et 80°C), différentes concentrations (20, 40, 60, 80 et 100 ppm) et différentes durées d'immersion (30 minutes, 1 heure, 2, 5, 12, 24 et 48 heures) pour étudier leurs effets sur la vitesse de corrosion.

Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- ✓ Les tests gravimétriques montrent que l'extrait d'Ammoïdes verticillata est un excellent inhibiteur de corrosion vu qu'il atteint une efficacité de 94.47% en 30 minutes d'immersion et à une concentration de 100 ppm et à une température ambiante malgré l'agressivité du milieu corrosif.
- ✓ L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration montre qu'il y a une forte interaction d'inhibiteur avec la surface de l'acier au carbone C1020. Une couche protectrice qui protège l'acier contre la corrosion se forme.

Ensuite, l'étude d'adsorption de cet inhibiteur a montré que l'adsorption des molécules d'extrait d'Ammoïdes verticillata suit le modèle de Langmuir avec un mécanisme de physisorption.

Les valeurs de ΔG_{ads} indiquent le caractère spontané et de physisorption des molécules inhibitrices adsorbées à l'interface entre le métal et la solution.

Donc, on peut admettre que l'inhibiteur à base d'extrait d'Ammoïdes verticillata (Noukha) est un inhibiteur efficace en matière de protection contre la corrosion des aciers pour une concentration bien définie soit 100 ppm.

Cet inhibiteur peut être largement utilisé vu sa disponibilité, sa non-toxicité et son prix peu coûteux.