

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université Du 20 Août 1955 – SKIKDA



Faculté Des Sciences
Département De Chimie

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme De

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Electrochimie- Corrosion

Extraction des inhibiteurs verts pour une application industrielle anti-Corrosion d'acier Au Carbone.

Présenté par :

GASMI MERIEM
GUERFI RANDA

Soutenu Le : 02/07/2023

Devant Le Jury Composé De :

Dr.A. Dilimi	MCB	Univ. de Skikda	Présidente
Dr.Y.Boudinar	MCA	Univ. de Skikda	Rapportrice
A.Chaouch	MAA	Univ. de Skikda	Examinatrice

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

Nous remercions Dieu, tous puissant de nous avoir donnée la patiente, la santé et le courage pour réalisation ce travail.

*Nos profonds remerciements à notre encadreur : **Dr Yamina Boudinar** et **Hind Boughazi**, pour l'aide, l'orientation et pour ses précieux conseils et ses encouragements lors de la réalisation de notre mémoire.*

*Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, commençant par **Dr Delimi** à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider ce jury.*

*Ainsi que le **Mm A. Chaouch**, de l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, qui acceptent d'examiner ce travail.*

Dédicace

Grace à mon dieu « le tout puissant »

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents que j'aime plus que tout
au monde « que dieu les protège ».*

*A mon frère ilyas et abdelhak et
abderrahim.*

A toute la famille grande et petite.

Meriem gasmi

Résumé

Cette étude a été menée pour extraire les huiles essentielles des plantes Romarin, et cette dernière a inhibé la corrosion de l'acier au carbone X38 en milieu acide HCl 1M principalement par des méthodes électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les courbes de polarisation ont montré que l'extrait de romarin joue le rôle d'un inhibiteur mixte.

Mots clés : corrosion, inhibiteur, courbe de polarisation, résistance électrochimique, Romarin.

Abstract

This study was conducted to extract essential oils from Rosemary plants, and the latter inhibited corrosion of steel in an acidic medium mainly by electrochemical methods: polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (SIE). The polarization curves showed that rosemary plant extract plays the role of a mixture inhibitor.

Keywords: corrosion, inhibitor, polarization curve, electrochemical resistance, rosemary.

ملخص

أجريت هذه الدراسة الخاصة باستخلاص الزيوت الأساسية من نبات إكليل الجبل وهذا الأخير قام بتثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمضي بشكل أساسي بالطرق الكهروكيميائية: منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (SIF)، وقد أظهرت منحنيات الاستقطاب أن مستخلص نبات إكليل الجبل يلعب دور مثبط مختلط.

الكلمات المفتاحية: التآكل، مثبط، منحني الاستقطاب، للمقاومة الكهروكيميائية، إكليل الجبل.

Liste des figures

Chapitre I : La Corrosion des aciers au carbone en milieu acide

Figure I.1	Représentation schématique de la corrosion bactérienne	06
Figure I.2	Corrosion généralisée	08
Figure I.3	Corrosion localisée.	09
Figure I.4	Corrosion par pique.	09
Figure I.5	La corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.	10
Figure I.6	Représentation schématique d'une pile de corrosion	11
Figure I.7	corrosion sélective.	11
Figure I.8	La corrosion sous contrainte mécanique.	12
Figure I.9	La corrosion érosion des canalisations	13
Figure I.10	La corrosion caverneuse	13

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

Figure II.1	Mode d'action électrochimique des inhibiteurs a .Contrôle cathodique b. Contrôle anodique c .Contrôle mixte	22
Figure II.2	Classement des inhibiteurs de corrosion.	23
Figure II.3	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	24
Figure II.4	Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	25
Figure II.5	physisorption.	28

Liste des figures

Figure II.6	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	29
--------------------	---	-----------

CHAPITRE III : Méthodes, matériels et milieux

Figure III.1	Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes	38
Figure III.2	Détermination de l'intensité de courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.	40
Figure III.3	Définition de la résistance de polarisation	43
Figure III.4	Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristique d'une cinétique : d'activation (a) sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c).	44
Figure III.5	Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.	45
Figure III.6	Schéma d'une fonction de transfert	46
Figure III.7	Application d'une perturbation en tension $E(t)$ et obtention d'une réponse en $I(t)$	46
Figure III.8	diagramme d'impédance d'une résistance R	48
Figure III.9	Diagramme d'impédance d'un condensateur de capacité C .	49
Figure III.10	diagramme d'impédance d'une bobine inductance	50
Figure III.11	Schémas des Circuits électrochimiques	51
Figure III.12	diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution	53
Figure III.13	Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution	53

Liste des figures

Figure III.14	le romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	55
Figure III.16	systematique de <i>rosmarinus officinalis</i> .	56
Figure III.17	le romarin (<i>rosmarinus officinalis</i>)	59

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

Figure IV.1	Le romarin (<i>Rosmarinus officinalis</i>) et l'huile essentielle du romarin	68
Figure IV.2	L'huile de romarin et l'acier au carbone	69
Figure IV.3	Graines de moringa	69
Figure IV.4	L'huile De moringa et l'acier au carbone	70
Figure IV.5	L'huile de moringa et l'acier au carbone et l'électrode de travail	70
Figure IV.6	Dispositif de mesures électrochimiques	72
Figure IV.7	Courbes de polarisation de l'acier X 38 en milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de romarin.	73
Figure IV.8	Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone C38 à différentes concentrations de l'extrait sous reflux du ROMARIN milieu HCl 1 M.	76
Figure IV.9	Circuit électrique équivalent proposé pour les spectres d'impédance.	77

CHAPITRE I

TABLEAU I.1	Principaux facteurs de corrosion	07
--------------------	----------------------------------	----

CHAPITRE III

TABLEAU III.1	Composition chimique des trois principaux types.	63
TABLEAU III.2	Caractéristique physico-chimique.	64

CHAPITRE IV

TABLEAU IV.1	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier X38 dans milieu acide sans et avec l'addition de différentes concentrations de romarin	74
TABLEAU IV.2	Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique.	77

Sommaire

Sommaire

Remercîment

Décidas

Résume

Liste Des Figure

Liste Des Tableau

Introduction General	02
Chapitre I : La Corrosion De L'acier Au Carbone En Milieu Acide	04
I.1. Introduction	05
I.2. Définition De La Corrosion	05
I.3. Les Différents Types De La Corrosion	05
I.3.1. La Corrosion Chimique	05
I.3.2. La Corrosion Electrochimique	05
I.3.3 .La Corrosion Bactérienne	06
I.4. Les Facteurs De Corrosion	06
I.5. Les Forme De Corrosion	07
I.5.1. La Corrosion Uniforme (Généralisée)	07
I.5.2. Corrosion Localise	08
I.5.3. Corrosion Par Pique	09
I.5.4. La Corrosion Inter Granulaire	10

Sommaire

I.5.5. Corrosion Galvanique	10
I.5.6. La Corrosion Sous Contrainte	11
I.5.7. La Corrosion Erosion	12
I.5.8. Corrosion Caverneuse	13
I.6. Resistance Des Aciers A La Corrosion (Aciers Au Carbone Et Aciers Inoxydables	14
I.7. Mécanismes De Corrosion	14
I.8. Aspect Thermodynamique De La Corrosion	15
I.8.1. Calcule Du Potentiel D'électrode A Equilibre (<i>Equation De Nernst</i>)	15
I .9. Acier Au Carbone	15
I.9.1. Définition	15
I.10. La Lutte Contre La Corrosion	16
Chapitre II : Les Inhibiteur De Corrosion	18
II.1. Introduction	19
II.2.Généralités Sur L'utilisation Des Inhibiteurs De Corrosion	20
II.2.1. Définition D'un Inhibiteur De Corrosion	20
II.2.2. Propriétés Essentielles D'un Inhibiteur De Corrosion.	20
II.2.3. Nature De La Molécule De L'inhibiteur	20
II.2.3. 1. Les Inhibiteurs Minéraux.	21
II.2.3.1.1. Inhibiteurs Anodiques.	21

II.2.3.1.2. Inhibiteurs Cathodiques	21
II.2.3.1.3. Inhibiteurs Mixtes	21
II.3. Inhibiteurs Organiques	21
II.4. Utilisation Des Inhibiteurs	22
II.5. Les Classes D'inhibiteur	22
II.5.1. Classement Par La Nature Des Molécules De L'inhibiteur.	23
II.5.1.1 Les Inhibiteur Organiques	23
II.5.1.2. Les Inhibiteur Minéraux	24
II.5.2. Classement Selon Le D'action	24
II.5.2.1. Mécanismes D'action Electrochimique	24
II.5.2.2. Mécanismes D'action Interraciale	25
II.5.3 .Classement Par Le Domaine D'application	26
II.5.4. Classement Par Mécanisme Réactionnel	27
II.6. Inhibiteur Passivant	27
II.6.1. Inhibiteur De Précipitation	27
II.6.2. Inhibiteur D'adsorption	28
II.6.2.1 L'Adsorption Physique Ou Physisorption	28
II.7. Mécanismes D'action Interraciale	29
II.7.1. Classement Selon Le Domaine D'application	30
II.8 .Pouvoir Protecteur	30

II.8.1. Influence De La Concentration Sur L'effet Inhibiteur (Isothermes D'adsorption)	31
II.8.1.1. Isotherme De Langmuir	31
II.8.1.2 .Isotherme De Feundlich	31
II.9. Comportement Des Inhibiteur En Milieu Acide	32
II.10. Mécanismes De Protection De La Surface Métallique	32
II.11. Principaux Inhibiteur De La Corrosion En Milieux Acide	33
II.11.1. Les Inhibiteurs Organiques Utilises En Milieux Acide	33
II.12. Inhibiteur De Corrosion Verts : Huiles Et Extraits De Plantes	34
Chapitre III : Méthodes, Matériels Et Milieux	35
III.1. Introduction	36
III.2. Méthodes Electrochimiques	36
III.2.1. Méthodes Stationnaire	36
III.2.1.1. Suivi Du Potentiel En Circuit Ouvert	36
III.2.1.2. Courbes De Polarisation	37
III.2.2 Méthode Transitoires : La Spectroscopie D'impédance Electrochimique (SIE)	45
III.2.2.1. Expression Analytique De L'impédance Electrochimique	47
III.2.2.2. D'impédance De Quelques Eléments Electrique Simples	47
III.2.2.3. Représentation Graphiques	52
III.3. Romarin (Romarins Officinales)	54

III.3.1. Historique	54
III.3.2. Description De La Plante	57
III.3.3. Botanique	57
III.3.4 Les Types De Romarin	60
III.3.4.1. He Romarin Camphre Bio (Rosmarinus Officinalis L. Comphoriferum)	60
III.3.4.1.1. Principaux Constituents	60
III.3.4.1.2. Propriétés Et Indication Principales	61
III.3.4.2. Le Romarin Cineole (Rosmarinus Officinalis L. Cineoliferum)	61
III.3.4.2.1. Principaux Constituents	61
III.3.4.2.2. Propriétés Et Indication Principales	61
III.3.4.3. He Romarin Verbenone (Rosmarinus Officinalis L. Verbenoniferum)	61
III.3.4.3.1. Principaux Constituents	62
III.3.4.3.2. Propriétés Et Indication Principales	62
III.3.4.4. L'usage Des Trois Type Des He (Camphre, Cicerole Et Verbe none)	62
III.3.5. La Matière Première De L'étude	62
III.3.6.L'huile Essentielle	62
III.3.6.1. Obtention	62
III.3.6.2.Composition Chimique	62
III.3.6.3.Caractéristiques Physico-chimiques	63

III.3.7.Ses Avantages	64
III.3.8.Mise En Grade	65
III.3.9.Utilisations	65
Chapitre IV : Résultats Et Discussions	66
IV.1. D' Extraction D'huiles Essentielles	67
IV.2.Les Etapes D'extraction Des Huiles Essentielles	67
IV.2.1.Nettoyage Et Préparation	67
IV.2.1.1. Deuxièmes La Distillation	67
IV.2.1.2. Distillation A La Vapeur	67
IV.2.1.3. Hydro Distillation	67
IV.2.2. Machine De L'ère Mécanique Froide	69
IV.3. Inhibition De La Corrosion De L'acier Au Carbone Par Romarin Comme Inhibiteur Vert	71
IV.3.1. Etude Electrochimique	71
IV.3.2. L'influence D'inhibiteur Vert Sur Les Courbes De Polarisation	72
IV.3.3. Contrôle De L'inhibition De La Corrosion De L'acier Par Huile Essentielle De Romarin Par Des Méthodes Transitoires Spectroscopie D'impédance Electrochimique (SIE)	75
IV.4. Circuit Equivalent	77
Conclusion Générale	80
Référence	82

Introduction générale

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Tous ces risques et pertes ont attiré l'attention humaine sur ce phénomène et son étude en profondeur dans plusieurs domaines pour lutter contre la corrosion et trouver une solution qui réduit ce processus ou le stopper totalement. Aujourd'hui, la lutte contre la corrosion et les moyens de la prévenir ont fait l'objet d'une attention considérable de la part des experts, notamment : la protection anodique, la protection cathodique, les anodes sacrificielles, les inhibiteurs de corrosion. En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique, un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu agressif pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux.

L'utilisation d'extraits de plantes naturelles comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. Ces extraits contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

Cela a été l'objectif de notre travail ou nous sommes intéressés à étudier l'effet de l'efficacité d'un inhibiteur vert Romarin sur la corrosion de l'acier X38 en milieu acide HCl 1M.

Le manuscrit que nous présentons est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion.
- Le troisième chapitre traite les techniques expérimentales utilisées.
- Le quatrième chapitre illustre les résultats expérimentaux et leurs discussions.

En fin nous terminons ce travail par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes électrochimiques utilisées.

Chapitre I

**Corrosion des aciers au
carbone en milieu acide**

I.1. Introduction

La corrosion est un phénomène qui touche tous les secteurs d'activité humaine (l'industrie pétrolière, industrie chimique, industrie électronique...), elle constitue un problème sérieux car elle peut conduire à des dommages irréversibles aux structures métalliques, à l'environnement et même des pertes de vie humaine.

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion.

I.2. Définition de la corrosion

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de système technique constitué par les deux facteurs.

La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques [1].

I.3. Les différents types de la corrosion.

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.3.1. La corrosion chimique

C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à 500°C. On distingue deux types de dégradation :

- La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , H_2O , SO_4) à haute température [2].
- La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na_2SO_4 par exemple) [3].

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

I.3.2. La corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans l'électrolyte (aération différentielle, pile géologique) [4].

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile : un courant électrique circule entre anodes et cathodes et les zones qui constituent les anodes sont attaquées.

La corrosion électrochimique d'un métal, nécessite la présence d'un conducteur d'électrons par exemple : (H_2O).

I.3.3. La corrosion bactérienne

Ce type de corrosion est généralement induite par les bactéries sulfurogènes qui transforment les sulfates en hydrogène sulfuré (H_2S). La pollution local de milieu corrosif en H_2S et son effet sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [4].

La lutte contre cette forme de corrosion est réalisée par l'injection des produits bactéricides dans les milieux corrosifs .

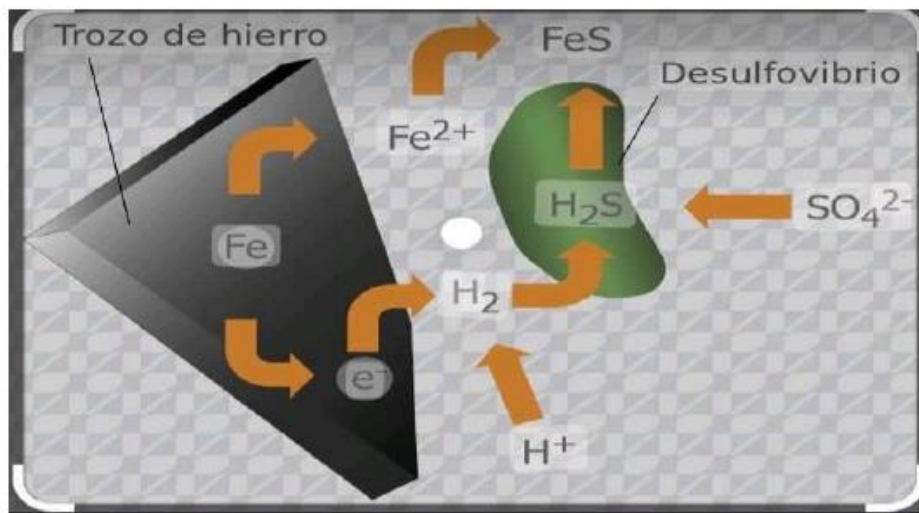


Figure I.1 : Représentation schématique de la corrosion bactérienne

I.4. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant la condition d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif. - Tenir en oxygène. - Ph du milieu - Pression.	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillissement - Tension mécaniques - Modification des revêtement protection

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂

I.5. Les forme de corrosion

La corrosion peut se développer de deux façons principales :

- La corrosion uniforme ou généralisée ;
- La corrosion localisée.

I.5.1. La corrosion uniforme (généralisée)

C'est la forme plus classiques de la corrosion, donc la plus visible et souvent la plus spectaculaire, mais pas toujours la plus importance en termes d'économie ou de sécurité.

La corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique.

En contact avec l'agent agressif [5]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Figure I.2 : Corrosion généralisée.

I.5.2. Corrosion localisé

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau.



Figure I.3 : Corrosion localisée [6].

I.5.3. La corrosion par piqûre

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite des trous de très petit diamètre, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Une installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte en poids appréciable de l'ensemble de la structure apparaisse. Le processus de corrosion par piqûre est constitué de deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

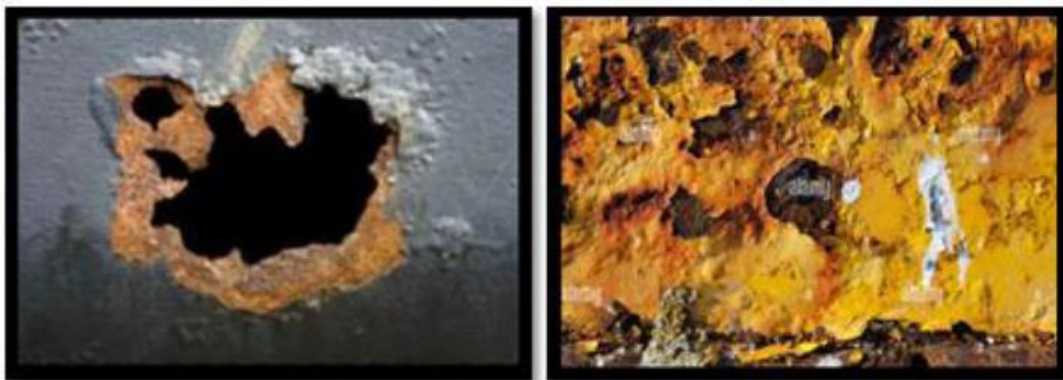


Figure I.4 : Corrosion par piqure.

I.5.4. La corrosion inter granulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal.

Certains aciers inoxydables et alliages (Fer, Chrome, Nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique.

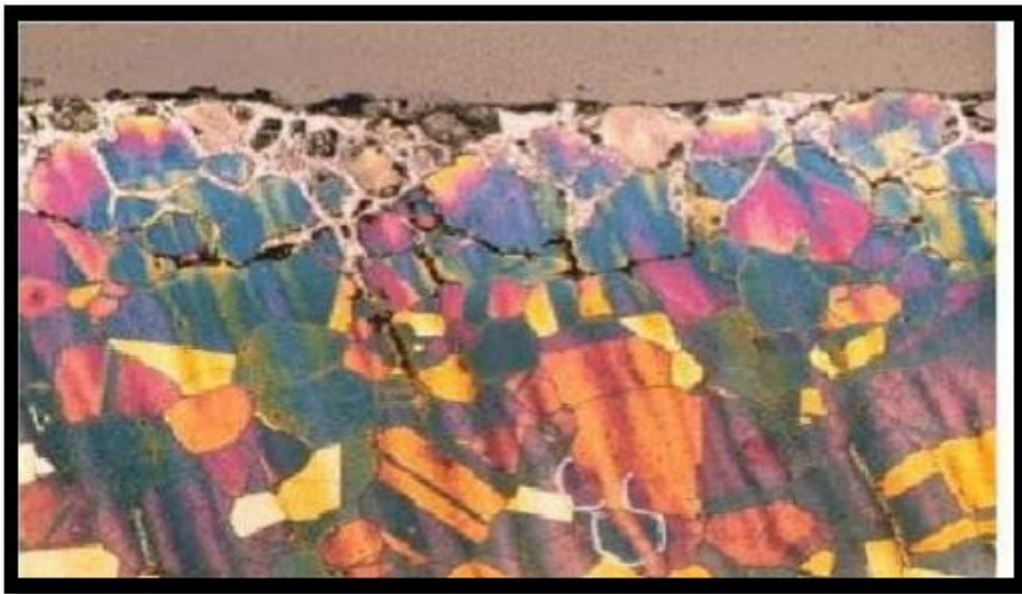


Figure I.5 : La corrosion inter granulaire d'un inox par HCL.

I.5.5. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique est le résultat d'une réaction électrochimique provoquée par le contact de deux métaux de nature différente en présence d'un électrolyte.

La force de la réaction dépend de plusieurs facteurs, dont la conductivité de l'électrolyte et la différence de potentiel entre les métaux en présence ; le métal le moins résistant joue le rôle d'une anode alors que le plus résistant constitue la cathode.

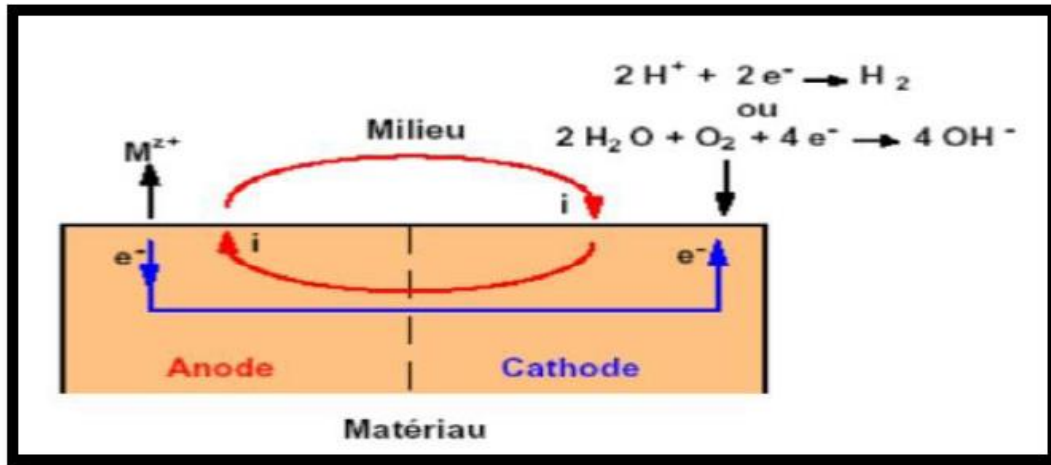


Figure I.6 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

I.5.2.4. La corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [7].

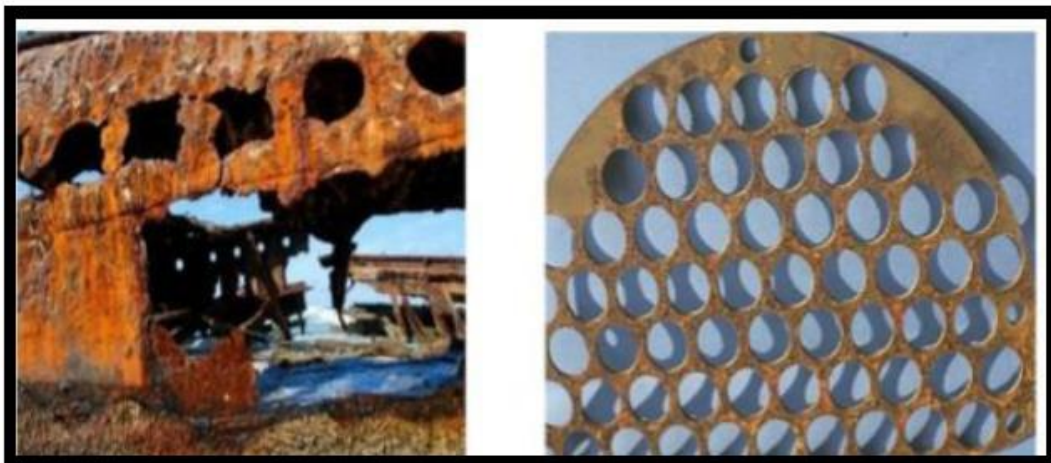


Figure I.7 : corrosion sélective.

I.5.6. La corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme

un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses.

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains-service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier [8].

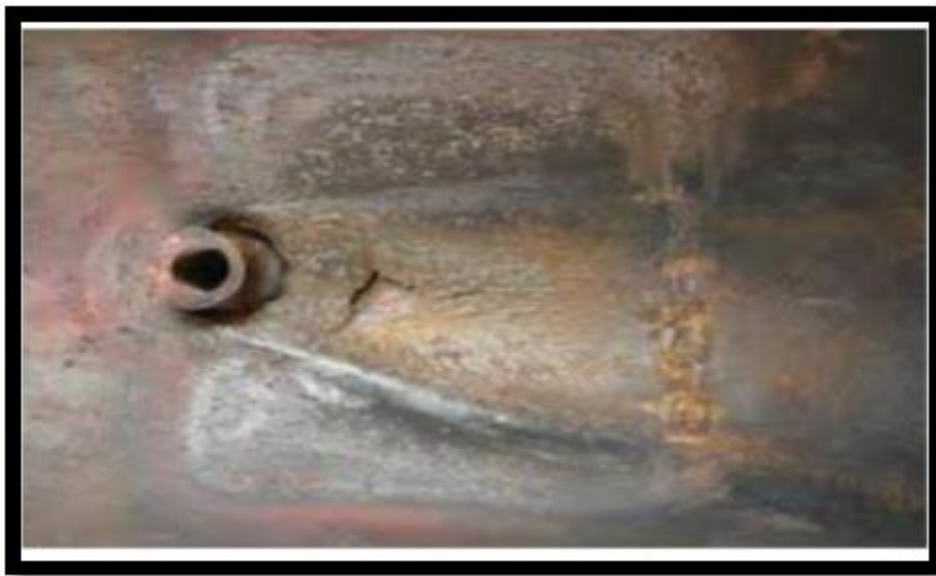


Figure I.8 : La corrosion sous contrainte mécanique.

I.5.7. La corrosion érosion

Les composants du circuit eau-vapeur peuvent être affectés de corrosion érosion (corrosion accélérée par l'écoulement dans la terminologie internationale). Ce type de

dégradation consiste en une solubilisation de la couche d'oxyde et du métal lui-même au cours du temps [9].



Figure I.9 : la corrosion érosion des canalisations.

I.5.8. La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène.



Figure I.10 : La corrosion caverneuse.

I.6. Résistance des aciers à la corrosion (aciers au carbone et aciers inoxydables)

Le comportement de la corrosion des alliages s'apparente souvent à celui du métal principal qu'ils contiennent.

Généralement les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégé par revêtement.

Les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion grâce à emploi du chrome surtout comme élément d'alliage, car le chrome est normalement passif et résiste bien à la corrosion pur, il ne sert que sous forme de revêtement car sa fragilité le rend inapte à un emploi massif.

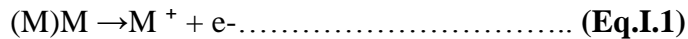
Quand la teneur en chrome dépasse 12 à 13 %, les aciers deviennent inoxydables.

Au contact de l'air humide, un film passif protecteur se forme spontanément et empêche l'acier de rouiller, ils peuvent contenir d'autre éléments en faibles quantités notamment du Cu, Mn, W, Ti, Nb, Ta, P, Si, N, plus le % Cr croit, plus la résistance croit car cet élément stabilise le film passif. Malheureusement, les aciers à haute teneur en chrome, coûtent cher et leur mise en oeuvre (formage, soudage) est plus délicate que celle des autres aciers inoxydables courants contenant à 18 % Cr [10].

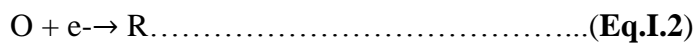
I.7. Mécanismes de corrosion

Ces mécanismes résultent d'un ensemble de réactions qui se produisent à l'interface métal-solution et qui mettent en jeu des électrons et des espèces chimiques. Ces réactions électrochimiques peuvent être décrites de la façon simplifiée suivante :

Réaction anodique de dissolution du métal



Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (O)



L'espèce susceptible de se réduire devant être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution agressive, les comportements qui peuvent se manifester sont cités ci-dessous :

- Corrosion du métal,
- Immunité du métal,
- Passivité du métal,
- Recouvrement du métal par un composé minéral.

Pour expliquer ces divers comportements possibles, en étudier le déroulement, prévoir le comportement du matériau, etc. On a recours à des notions de thermodynamique et de cinétique électrochimique, la science de la corrosion qui en permet actuellement de comprendre la plupart des phénomènes bien que certains problèmes restent encore à résoudre.

I.8. Aspect thermodynamique de la corrosion

I.8.1. Calcule du potentiel d'électrode à équilibre (Equation de Nernst) .

Considérons maintenant un système dans lequel une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équilibre suivant :



Le potentiel d'équilibre d'une électrode E_{eq} est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \dots \dots \dots \text{(Eq.I.4)}$$

C'est l'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre avec :

E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V),

E° : potentiel standard associé en (V),

R : constante des gaz parfait (8.314 J.mol⁻¹K⁻¹)

T : température absolue (K),

F : constante de faraday (96500 C. mol⁻¹)

n : la valence (nombre d'électrons échangés)

a_{ox} et a_{red} : activités chimique des espèces oxydante et

I.9. Acier au carbone

I.9.1. Définition.

Les aciers au carbone sont principalement des alliages fer-carbone contenant en général des additions limitées en manganèse et en phosphore qui servent de désoxydants en plus de quelques traces en éléments résiduels comme le soufre et le phosphore. En fonction du taux de carbone, on trouve :

- Les aciers doux ou à faible carbone (<0,20% C) servant comme matériaux de base pour la construction en général, les pipes, réservoirs, équipements agricoles, etc. ;
- Les aciers à moyen carbone (0,30 - 0,50% C) pour des pièces mécaniques, telles que les engrenages et les arbres mécaniques ;
- Les aciers à haut carbone (0,60 - 0,80% C) utilisés pour les lames de scie, les rails de chemin de fer, etc.

Le taux de carbone ou l'indice de carbone équivalent, si l'on tient compte de l'effet des éléments d'alliages pour le cas des aciers alliés, détermine et influence la soudabilité de l'acier. Plus la valeur de cet indice est élevée, plus l'acier se prête moins bien au soudage. En effet, à partir de 0,45%, le préchauffage devient requis avant le soudage pour prévenir le durcissement et la fragilisation dans la zone affectée par la chaleur. [11]

• **Produit de corrosion des aciers au carbone en milieu acide**

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction [12]. Généralement, en milieu acide chlorhydrique, les anions Cl⁻ peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit :



FeCl₂ est un produit instable, il sera oxydé en FeO OH, et Cl⁻ se libère à nouveau, pour redémarrer un nouveau cycle [13].

Le FeO OH peut se transformer en Fe₂O₃ (hématite), en présence d'oxygène et en Fe₃O₄ (magnétite) si l'oxygène est insuffisant. En général, en milieu acide, l'acier subit une corrosion généralisée induite par les protons solvates H⁺ et il se forme une couche de produit de corrosion composée principalement de Fe₂O₃ [14].

I.10. La lutte contre la corrosion.

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Protection par revêtements
- Protection par inhibiteurs
- Protection électrochimique [14].

Chapitre II :
***Les inhibiteurs de
corrosion***

II.1. Introduction

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

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des Matériaux métalliques, utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent 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.

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui Assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le Milieu acide chlorhydrique.

Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source D'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces Types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils Sont biodégradables. Cette revue présente une synthèse de la majorité des contributions Publiées dans la littérature au cours de ces dix dernières années, sur l'utilisation des huiles Et des extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion dans le milieu acide chlorhydrique. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui Assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le Milieu acide chlorhydrique.

Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source D'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces Types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils Sont biodégradables. Cette revue présente une synthèse de la majorité des contributions Publiées dans la littérature au cours de ces dix dernières années, sur l'utilisation des huiles Et des extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion dans le milieu acide chlorhydrique.

II.2.Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

II.2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion.

Substances chimiques qui, introduites en très petite quantité dans l'électrolyte, diminuent considérablement la vitesse de la réaction de corrosion. Ils sont dits :

- Anodiques quand ils forment sur les anodes des composés insolubles protecteurs.
- Cathodiques quand ils forment sur les cathodes des hydroxydes insolubles.
- Ils peuvent être de caractère mixte.
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action inter faciale (inhibiteur se gisant par adsorption à la structure du métal ou par formation d'un film protecteur).

II.2.2. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion.

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [1] : Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- être stable en présence des autres constituants de milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

II.2.3. Nature de la molécule de l'inhibiteur.

Une classification des inhibiteurs peut être proposée suivant leur mode d'action bien qu'un même produit puisse intervenir suivant plusieurs processus [2].

II.2.3. 1. Les inhibiteurs minéraux.

II.2.3.1.1. Inhibiteurs anodiques.

Ils forment un film protecteur sur les surfaces anodiques en y bloquant la réaction électrochimique:



Exemples : chromates, nitrites, phosphates, molybdates, silicates, borates, benzoates.

La protection anodique lorsqu'elle est utilisée seule nécessite de fortes quantités de produit de l'ordre du g/l car en cas de sous dosage il y a risque de corrosion perforante [2].

II.2.3.1.2. Inhibiteurs cathodiques.

Ils forment un film protecteur sur les surfaces alcalines cathodiques par la création d'un composé insoluble dans les zones de pH élevé, bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Exemples : sels métalliques en particulier zinc, phosphates,

Inhibiteurs organiques .Ils sont en général utilisés avec d'autres inhibiteurs [2].

II.2.3.1.3. Inhibiteurs mixtes

Presque 80% des inhibiteurs ne peuvent être classés ni anodiques, ni cathodiques, pour cela ils sont nommés mixtes. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion [2].

II.3. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques (amidoamines, éthanolamines, aldéhydes, mercaptans,...) sont des molécules à chaînes longues capables de se fixer à la surface du métal par une de leurs extrémités. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [2].

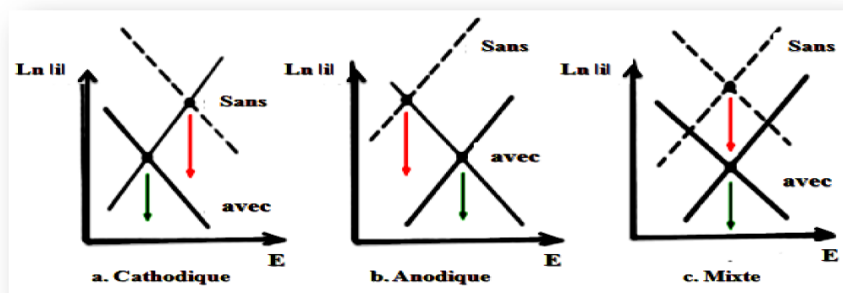


Figure II.1 : Mode d'action électrochimique des inhibiteurs a .Contrôle cathodique b. Contrôle anodique c .Contrôle mixte

II.4. Utilisation des inhibiteurs.

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans des cas de corrosion (avec comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [3,4] ;

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

II.5. Les classes d'inhibiteurs.

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement ils sont classés en fonction de leur domaine d'application (fig.II.1), de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et /ou formation d'un film).

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [5].

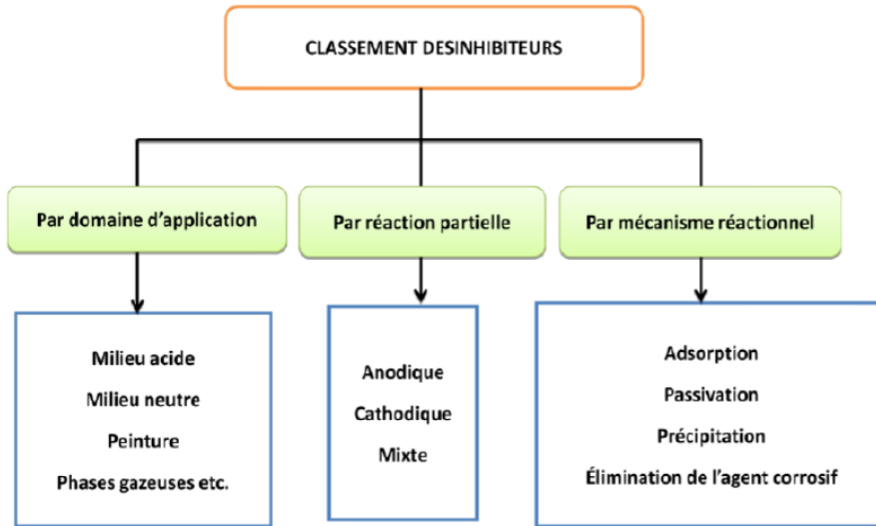


Figure II.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

II.5.1. Classement par la nature des molécules de l'inhibiteur.

II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques.

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion

L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées (fig.II.2). L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique [6].

La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure au moins un centre actif (les atomes N, S, P, I) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical amine ($-\text{NH}_2$) ;
- Le radical mercapto($-\text{SH}$) ;

- Le radical hydroxyle (-COOH).

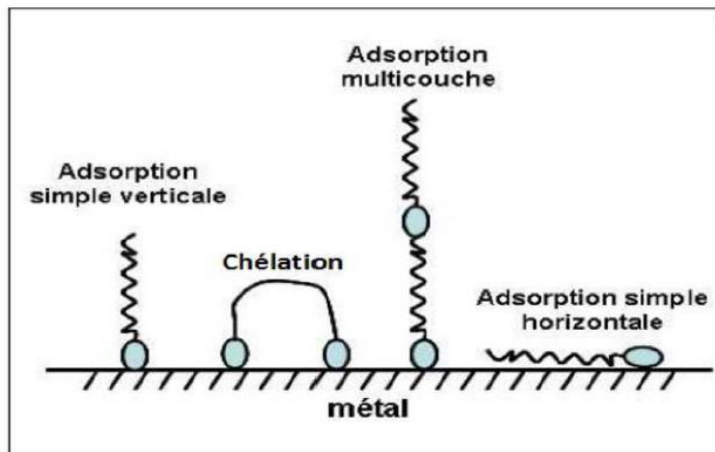


Figure II.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

II .5.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide .Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) [7].

II.5.2. Classement selon le Mécanismes d'action

II.5.2.1. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (fig.II. 3).

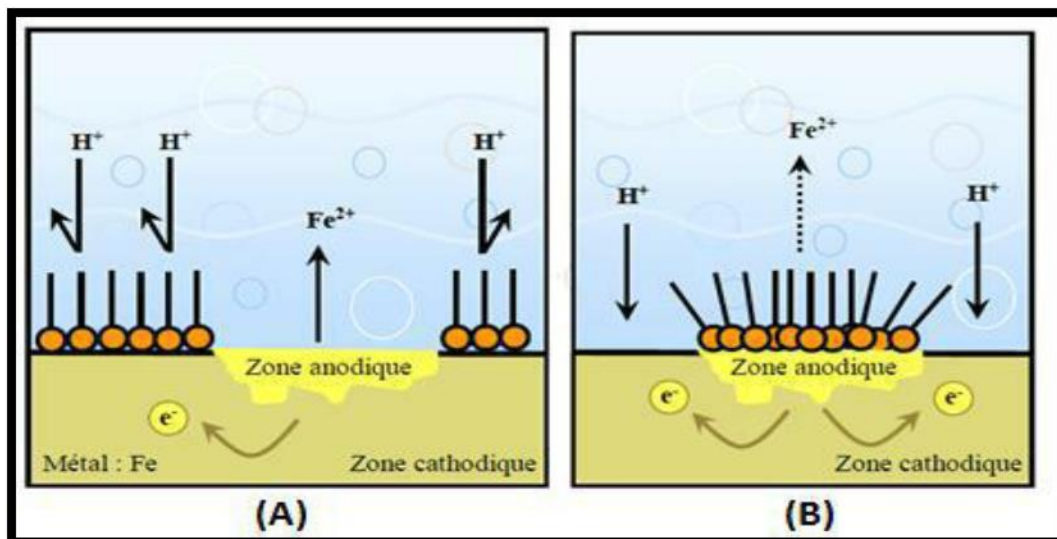


Figure II.4 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie ».

II.5.2.2. Mécanismes d'action interracciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

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

Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

II.5.3. Classement par le domaine d'application

Les inhibiteurs sont souvent classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans, l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres, servent surtout à protéger des circuits de refroidissement ;
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence ; ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs utilisés pour peintures sont essentiellement des pigments inorganiques ou des tannins ;
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines ;
- La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces) [8] ;
- Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

II.5.4. Classements par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs [9].

- Par passivation
- Par adsorption
- Par précipitation

II.6. Inhibiteurs passivant

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

- Les ions oxydant comme CrO_4 qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- Les ions non oxydant (MoO_4 , WO_4 , PO_4 , B_4O_7) qui nécessitent la présence d'oxydant et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. 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 dé passivant comme Clou réducteurs comme S^{2-} . [10,11].

II.6.1. Inhibiteurs de précipitation

Certain inhibiteur de corrosion réagissant avec les ions ou les composés organique, contenus dans le milieu corrosif, pour former respectivement des sels ou des complexes organique.

Ces composés se précipitent sur la surface de métal formant un film protecteur superficiel. Ce film réduit l'accessibilité de la surface de métal vis-à-vis l'agent correctif, en plus il bloque la dissolution anodique [12].

II.6.2. Inhibiteurs d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car tout surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité [13].

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la Chemisorption.

II.6.2.1. L'adsorption physique ou physisorption

Lors une adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par :

- Les forces de dispersion toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal ;
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine ;
- Les forces polaires résultant de la présence du champ électrique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est –à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température)[14].

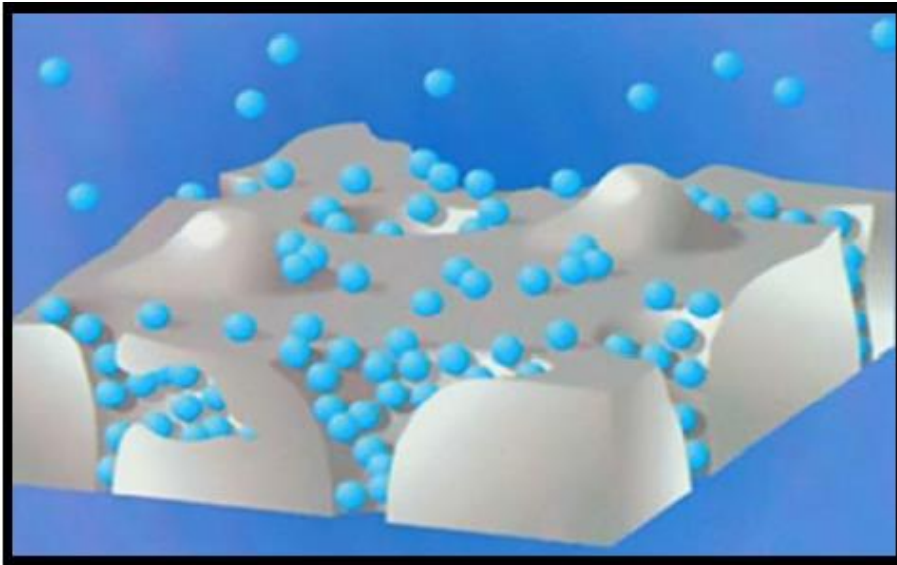


Figure II.5 : physisorption.

II.7. Mécanismes d'action interfaciale

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion,
- Un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure inter faciale.

De plus, le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut subir des variations en fonction des caractéristiques du milieu, notamment le pH. Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

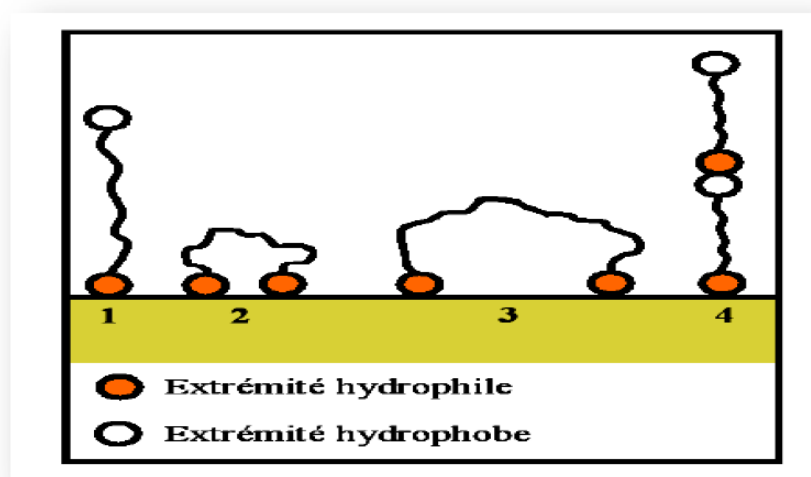


Figure.II.6 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [15].

A présent, il en existe quelques-unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs. On distingue l'inhibition par :

- ✓ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique,
- ✓ Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat,
- ✓ Elimination de l'agent corrosif.

II.7.1. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une

attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

II.8. Pouvoir protecteur

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation:(II-1)

$$\text{Pouvoir protecteur \%} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \times 100$$

Où $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ et i_{corr} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [15].

II.8.1 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (isothermes d'adsorption)

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption [16], mais les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

II.8.1.1 Isotherme de Langmuir

Ce modèle repose sur la supposition qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{II-2})$$

Où θ est le taux de recouvrement, C la concentration en inhibiteur et K le coefficient d'adsorption.

II.8.1.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface. Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et α sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\ln \theta = \ln K + \alpha \ln C \quad (\text{II-3})$$

Où θ est le taux de recouvrement, C la concentration en inhibiteur et K le coefficient d'adsorption.

II.9. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

II.10. Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion.

Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

- **un effet de blocage non réactif** de la surface, c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes :

Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet déblocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions.

L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

- **Un effet énergétique**, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique) ;

L'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

II.11. principaux inhibiteurs de la corrosion en milieux acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

II.11.1. Les inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

➤ Parmi les travaux les plus répondus, gaz et al.[17] ont réalisé une étude sur l'effet d'inhibition de la Gomme de Fenugrec (GF) pour la protection contre la corrosion de l'acier doux en milieu 1M HCl. Ils ont utilisé une approche expérimentale et théorique combinée. Les résultats ont montré que le GF a présenté une bonne performance inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl.

➤ Les résultats électrochimiques ont montré que le GF se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Les informations sur le mode d'adsorption ont conclu au modèle d'adsorption de Langmuir. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont révélé que l'inhibiteur testé agit comme un inhibiteur de type mixte.

II.12. Inhibiteurs de corrosion verts : huiles et extraits de plantes

➤ La plupart des molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bon rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres sous de manière synergique. L'inconvénient principal est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne.

Il ya des recherches ont été récemment menées sur les propriétés inhibitrices de corrosion, de produits naturels de plantes qui se sont avérés généralement efficace concernant ces propriétés.

- L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisant. L'intérêt de ces produits naturels aussi bien que les capacités d'inhibition de la corrosion des extraits de plantes dépendent largement de la partie de la plante et de sa localisation.
- Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [18-19]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [20].
- L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [21-22].

Chapitre III :

**Méthodes, matériels et
milieux**

III.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion [1].

III.2. Méthodes électrochimiques

Parmi ces méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en divisées en deux catégories :

III.2.1. Méthodes stationnaire

III.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

1) Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OPC : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimie mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'état du système étudié. Elle est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans ces cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCL (2électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentielle circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation...)[2]

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimiques est atteint lorsque le potentiel est constante en fonction du temps, la valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_c mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc par d'accéder à la vitesse de corrosion.

III.2.1.2 Courbes de polarisation

La corrosion métallique se produit en raison du couplage de deux réactions électrochimiques différentes sur la surface du matériau.

Si, comme supposé dans la discussion sur la cinétique de la dissolution du fer ci-dessus, seules l'oxydation et la réduction du fer étaient possible, la conservation de la charge exigerait qu'en l'absence de polarisation externe, l'équilibre du fer bien thermodynamique, annule ces conditions, la dissolution non définitive se produit avec régularité, gardant les corrosifs employés et hors de la rue.

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

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

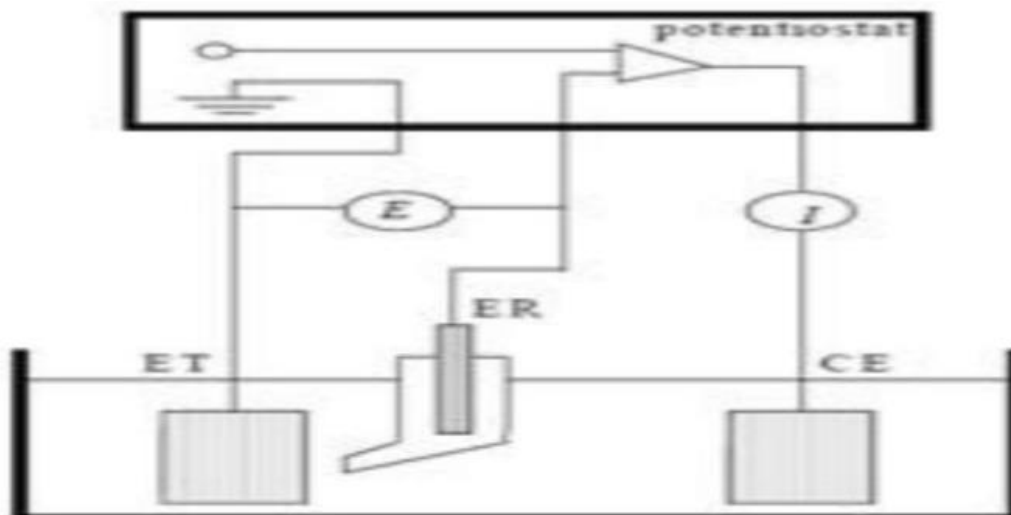


Figure III.1 : Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes [3,4].

Avec :

- ❖ ET : Electrode de travail c'est l'électrode de mesure et sue laquelle se déroule la réaction électrochimique étudiée.
- ❖ ER : Electrode de référence par exemple une électrode au calomel saturé, pour jouer son rôle de référence des potentiels, elle ne doit être parcourue plus par un courant.
- ❖ CE : Contre électrode pour la circulation du courant électrique.

Nous imposons, grâce au potentiel stat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant résultant traversant l'électrode de travail.

Remarque :

Si aucune valeur de potentiel n'est imposée à l'électrode de travail, on atteint une valeur E_{eq} qui représente le potentiel d'équilibre de l'électrode dans la solution, mesuré par rapport à l' électrode de référence.

- ❖ Si $E > E_{eq} \rightarrow$ favorise une réaction d'oxydation.
- ❖ Si $E < E_{eq} \rightarrow$ favorise une réaction de réduction.

Cette méthode présente un certain nombre de limitation :

- ❖ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de I_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ❖ Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

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

A . Cinétique d'activation pure ou de transfert de charges

Dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré.

[5]

$$E = b \log i + \alpha \text{ (loi de Tafel).....(Eq.III.1)}$$

L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion. La densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail. [6]

L'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique au potentiel d'équilibre conduit à la détermination du courant de corrosion I_{corr} . [7]

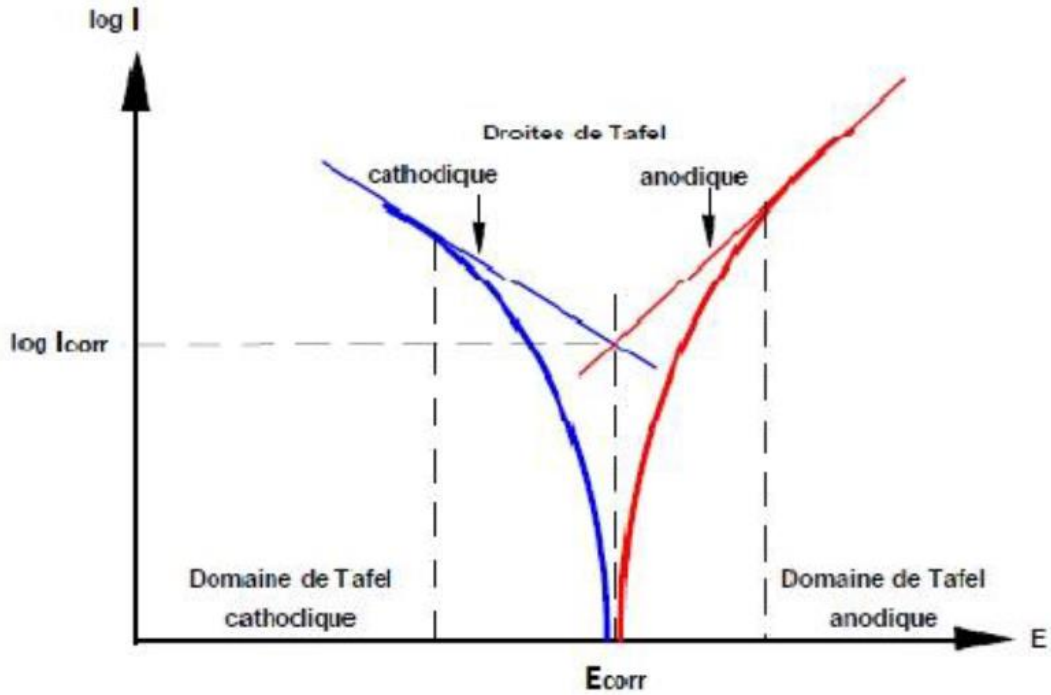
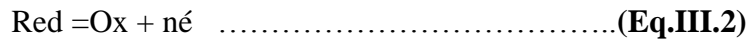


Figure III.2 : Détermination de l'intensité de courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.

• **L'équation de Butler –Volmer**

L'équation de Butler-volmer fait le lien entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel. Elle est applicable en régime pur de transfert c'est –à-dire lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitant de la réaction (pas de limitation par transport de matière diffusif ou convectif) et lorsque celle-ci se déroule en une étape. Considérons une réaction de transfert de charge de type.



La densité de courant s'écrit alors :

$$i(t) = FV = (V_{\text{ano}} - V_{\text{cath}}) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.3})$$

Sachant que :

$V_{\text{ans}}, V_{\text{cath}}$: sont les vitesse de la réaction d'oxydation et de réduction respectivement,

n : le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday.

$$V_{\text{ano}} = K_{\text{ano}(0)} \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E_{\text{corr}})\right) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.4})$$

$$V_{\text{cath}} = K_{\text{cath}(0)} \exp\left(-\frac{nF}{RT}(E - E_{\text{corr}})\right) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.5})$$

K_{ano} et K_{cath} sont les constants de vitesse et C_{ox} et C_{Red} sont les concentrations des espèces Ox et Red Avec :

$$K_{\text{ano}} = k_0 e^{(1-\alpha)(E-E^{\circ})/RT} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.6})$$

$$K_{\text{cath}} = K_0 \exp(-\alpha n F (E - E^{\circ}) / RT) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.7})$$

Avec

K_0 : c'est la constante de vitesse standard de la réaction (m .s-1)

α : c'est le coefficient de transfert de charge $0 < \alpha < 1$

E : c'est le potentiel d'un couple Ox /Red

E° : c'est le potentiel standard d'un couple Ox /Red

Donc l'équation de la densité de courant s'écrit :

$$i_{\text{ano}} = n F K_0 C_{\text{OX}}(0,t) \exp((1-\alpha)n F (E - E^{\circ}) / RT) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.8})$$

$$i_{\text{cath}} = n F k_0 C_{\text{Red}}(0,t) \exp(-\alpha n F (E - E^{\circ}) / RT) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.9})$$

On a la Surtension $\eta = E - E^{\circ} \rightarrow E = \eta + E^{\circ} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.10})$

Et $i_{\text{total}} = i_0 - i_{\text{cath}} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.11})$

A l'équilibre on définit i_0 le courant d'échange correspondant à $E_{\text{éq}}$:

$$i_0 = i_{\text{ano}} = i_{\text{cath}} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.12})$$

$$i_0 = n F k_0 C_{\text{Red}}(0,t) \exp((1 - \alpha)n F \eta / RT) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.13})$$

$$i_{\text{ano}} = n F K_0 C_{\text{OX}}(0,t) \exp(-\alpha n F \eta / RT) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.14})$$

Donc l'équation globale de l'intensité de courant :

$$i = i_0 \cdot \exp[\alpha \cdot (n F / RT) \cdot \eta] - \exp[-(1-\alpha) \cdot (n F / RT) \cdot \eta] \dots\dots\dots(\text{Eq.III.15})$$

Le paramètre α est adimensionnel et est appelé coefficient de symétrie de transfert de charge.

Cette équation peut être simplifiée selon l'ordre de grandeur de la surtension :

➤ Pour de faibles surtensions ($\eta \approx 0$), un développement limité au premier ordre conduit à une relation linéaire entre la densité de courant et la surtension $I = f(\eta)$ (aucun des courants i_{ano} i_{cath} n'est prédominant, aucun des deux réactions oxydation ou réduction à l'électrode n'est négligeable devant l'autre) :

$$i = i_0 \left(1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta - 1 + \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right) \dots \dots \dots (\text{Eq.III.16})$$

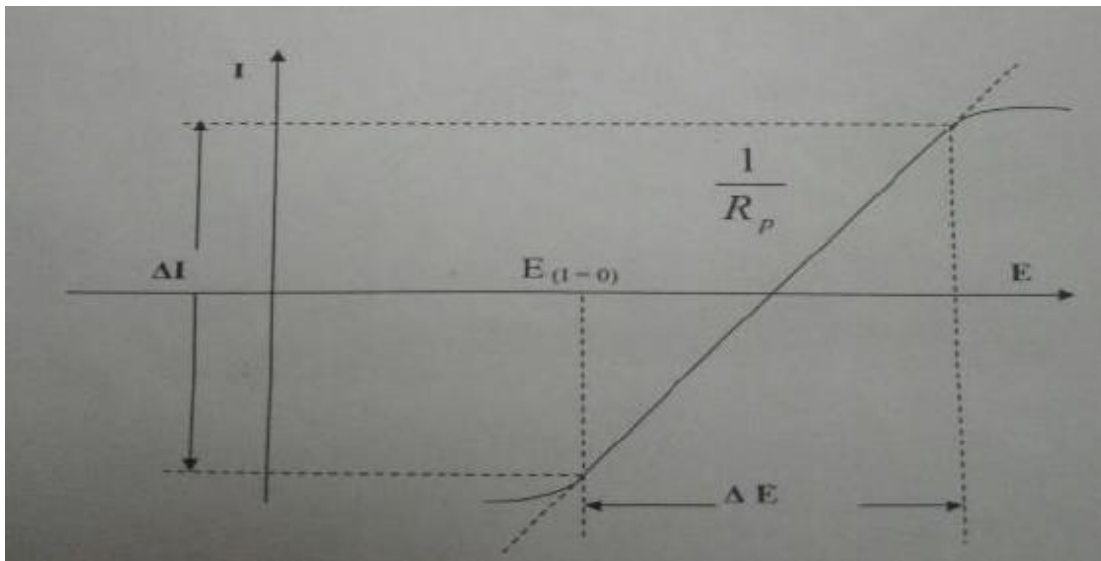
$$i = i_0 \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta + \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right) \dots \dots \dots (\text{Eq.III.17})$$

$$i = i_0 \frac{n F}{RT} \eta \dots \dots \dots (\text{Eq.III.18})$$

$$\eta = i \frac{RT}{n F i_0} \dots \dots \dots (\text{Eq.III.19})$$

La courbe $i = f(\eta)$ possède dans ce domaine une partie rectiligne, la loi d'Ohm est vérifiée et on définit une résistance de polarisation R_p . La mesure de R_p permet de déterminer le courant d'échange i_0 .

$$R_p = \frac{RT}{n F i_0} \cdot \frac{1}{i_0} \dots \dots \dots (\text{Eq.III.20})$$



FigureIII-3 : Définition de la résistance de polarisation.

➤ Pour des valeurs de surtension suffisamment importantes, l'un des termes de l'équation de Butler –Volmer devient négligeable.

Branche anodique (Cas ou la $\eta \gg 0$) :

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right) \rightarrow 0 \dots\dots\dots(\text{Eq.III.21})$$

$$D'où i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta\right) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.22})$$

Donc le courant total sera le courant d'oxydation et la surtension anodique Devient :

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta \dots\dots\dots(\text{Eq.III.23})$$

$$\eta = \frac{-RT}{nF\alpha} \ln i_0 + \frac{RT}{nF\alpha} \ln i \dots\dots\dots(\text{Eq.III.24})$$

$$\eta = \frac{RT}{nF\alpha} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.25})$$

Branche cathodique (Cas ou la $\eta \ll 0$) :

$$\eta \rightarrow \infty \Rightarrow \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \cdot \eta\right) \rightarrow 0 \dots\dots\dots(\text{Eq.III.26})$$

$$D'où i = i_0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \cdot \eta\right) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.27})$$

Le courant total sera le courant de réduction et la surtension devient:

$$\eta = \frac{RT}{nf(1 - \alpha)} \cdot \ln i_0 - \frac{RT}{nf(1 - \alpha)} \cdot \ln i \dots\dots\dots(\text{Eq.III.28})$$

L'efficacité inhibitrice est déterminée à partir de la densité de courant selon la relation:

$$E_i\% = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{Eq.III.29})$$

Où i_0 et i_{inh} sont les densités de courant de corrosion de l'acier après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.[8] [9]

B- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière

Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion .

Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

C- Cinétique mixte (activation + diffusion)

Grace à une correction de diffusion à l'aide de la formule

$$1/i = 1/i^* + 1/i_L \dots \dots \dots \text{(Eq.III.30)}$$

Ou i est le courant mesuré, correspondant au processus mixte, i^* le courant corrigé de la diffusion et i_L le courant du palier de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

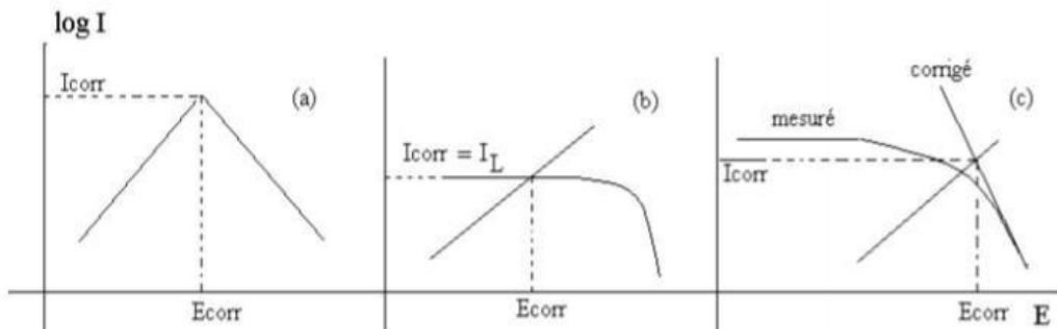


Figure III-4 : Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristique d'une cinétique : d'activation (a) sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c). [6] et [10]

Remarque

L'impossibilité de mesurer directement le taux de corrosion à l'aide de tests électrochimique semble décourageante. L'application de la théorie du potentiel mixte permet la détermination du taux de corrosion en utilisant une méthode connue sous le nom d'extrapolation de Tafel. Le taux de corrosion du fer peut être directement prédit à partir du diagramme d'Evans en considérant deux fait :

- La mesure d'un matériau immergé en solution donne une valeur de potentiel signalé à tout instant. Ainsi toute réaction doit de produire au même potentiel .
- La conservation de la charge exige qu'en condition de repos (l'absence de tout potentiel ou courant appliqué), tous les électrons produits dans les réactions d'oxydation doivent être consommés dans la réaction de réduction.

Les lignes Evans sont la clé de la méthode d'extrapolation Tafel. A des potentiels bien éloignés d' E_{corr} conduit à une intersection à E_{corr} . Cette intersection correspond à I_{corr} , la vitesse de corrosion .[2]

III.2.2- Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte.

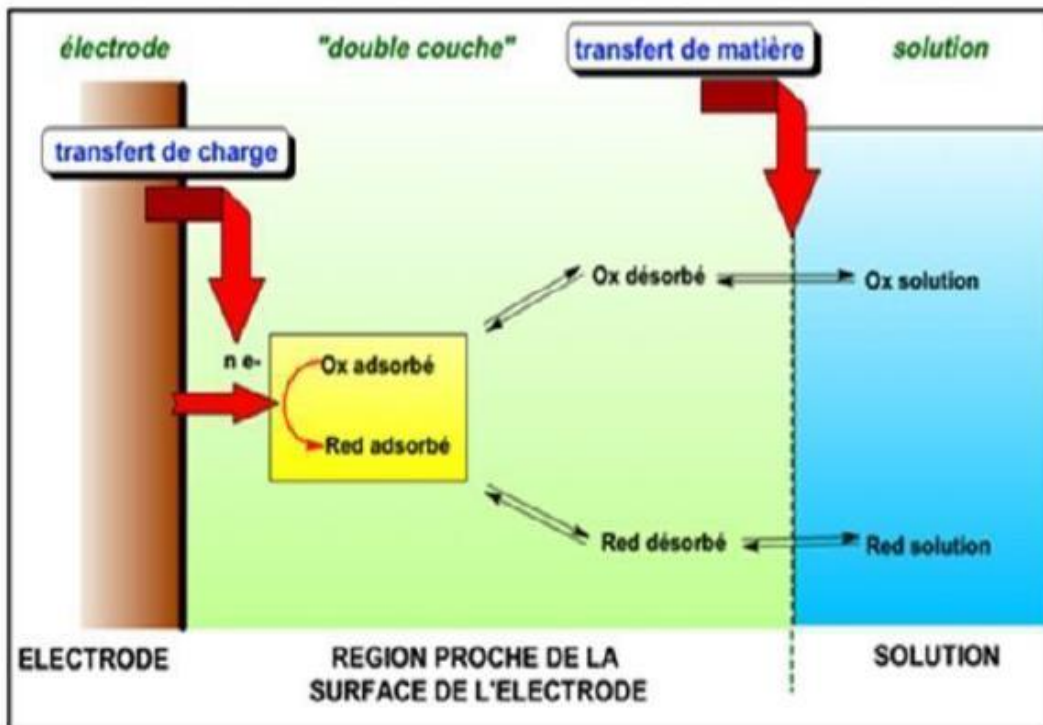


Figure III-5 : Différents processus électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique est très utile pour caractériser un comportement de corrosion d'électrode. La caractérisation de l'électrode comprend la détermination de la vitesse de corrosion de la résistance de polarisation et du mécanisme électrochimique. L'utilité de cette méthode permet l'analyse des données d'impédance de courant alternatif, qui basée sur la modélisation d'un processus de corrosion par un circuit électrique. [11]

La méthode d'impédance métrique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut

superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

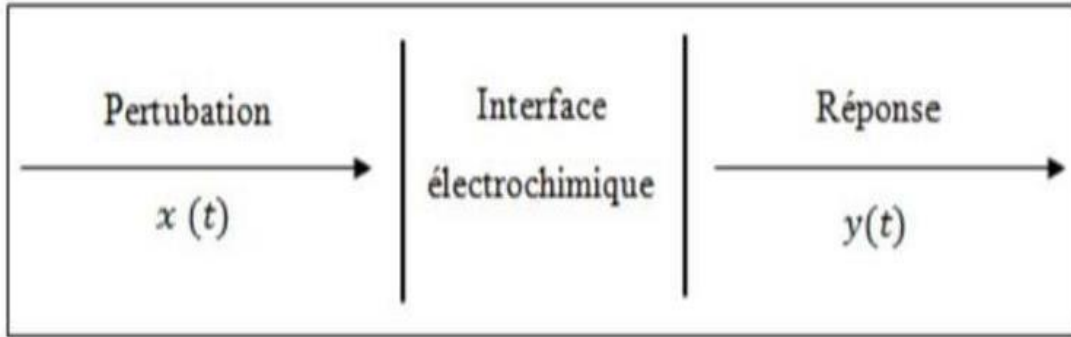


Figure III-6 : Schéma d'une fonction de transfert [4]

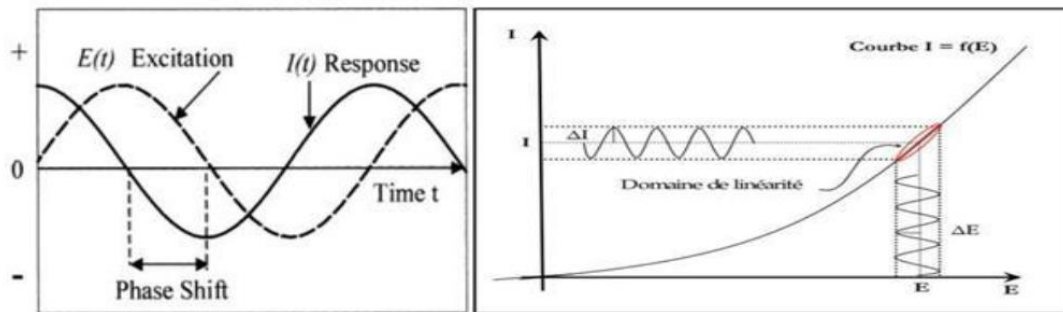


Figure III-7 : Application d'une perturbation en tension $E(t)$ et obtention d'une réponse en $I(t)$ [13,14].

A l'instant, la valeur du potentiel de l'électrode est exprimée en fonction de sa composante stationnaire E_0 et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \dots \dots \dots (\text{Eq.III.31})$$

Avec $f = 2\pi$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ . Son expression est de l'équation suivante[4] :

$$I(t) = i_0 + \Delta i \sin(\omega t + \varphi) \dots \dots \dots (\text{Eq.III.32})$$

III.2.2.1 Expression analytique de l'impédance électrochimique

Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z \exp^{\omega t} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.33})$$

Ou j est l'unité imaginaire l'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module Z et sa phase φ :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.34})$$

$$\text{Avec } j = \sqrt{-1} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.35})$$

$$\text{Et } Z = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.36})$$

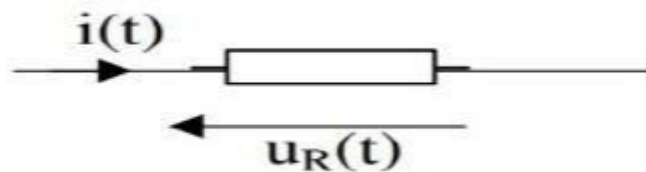
$$\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.37})$$

$$\text{Avec : } -\pi < \varphi \leq +\pi \dots\dots\dots(\text{Eq.III.38})$$

III.2.2.2 Impédance de quelques éléments électriques simples

❖ Cas du conducteur ohmique de résistance R :

L'impédance d'une résistance Z_R est indépendante de la fréquence de courant alternatif qui le traverse, elle est égale à la résistance R du conducteur ohmique . $Z_R = R$



La tension instantanée $U_R(t)$ ou $E(t)$ aux bornes d'un conducteur ohmique de résistance R , parcouru par un courant d'intensité instantanée $i(t)$, s'écrit :

$$U_R(t) = R \times i(t) \dots\dots\dots(\text{Eq.III.39})$$

On en déduit que $E(t)$ et $i(t)$ sont en phase, donc que l'angle entre \vec{i} et \vec{u} entre est nul

Donc la forme de diagramme d'impédance d'une résistance R est comme suit :

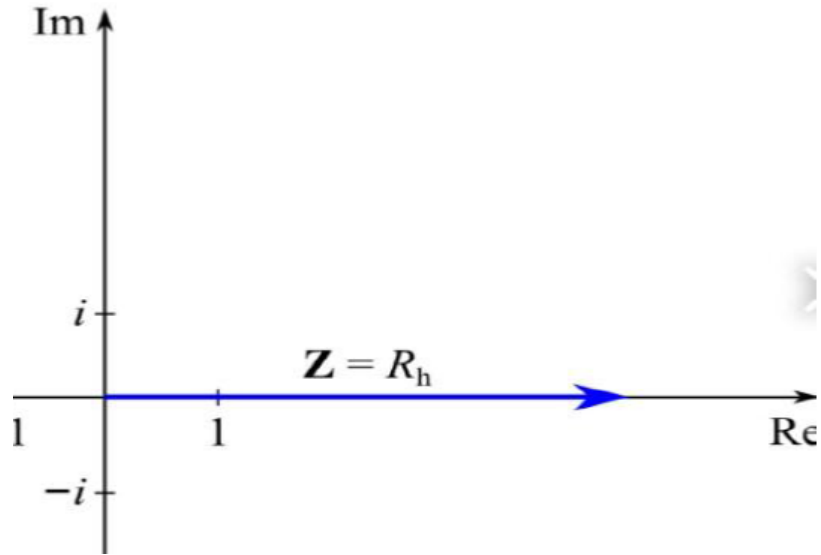
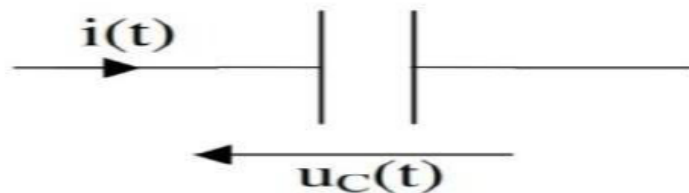


Figure III-8 : diagramme d'impédance d'une résistance R.

❖ Cas du condensateur de capacité C :

Un condensateur est caractérisé par sa capacité, notée C. L'impédance d'un condensateur, que l'on appelle aussi sa réactance de capacité, notée X_c ou Z_c est inversement proportionnelle à sa capacité et à la pulsation ω du courant. Un condensateur oppose d'autant moins de « résistance » au passage du courant alternatif que sa capacité est grande et la fréquence élevée.

$$Z_C = X_C = \frac{1}{C\omega} \dots \dots \dots (\text{Eq.III.40})$$



Tension instantanée $U_C(t)$ aux bornes d'un condensateur est en retard de $\frac{\pi}{2}$ rad sur le courant d'intensité instantanée $i(t)$. on dit aussi que le déphasage d' $U_C(t)$ par rapport à $i(t)$ est de $-\frac{\pi}{2}$ rad.

On en déduit que l'angle entre \vec{i} et \vec{U} vaut $-\frac{\pi}{2}$ rad soit -90° .

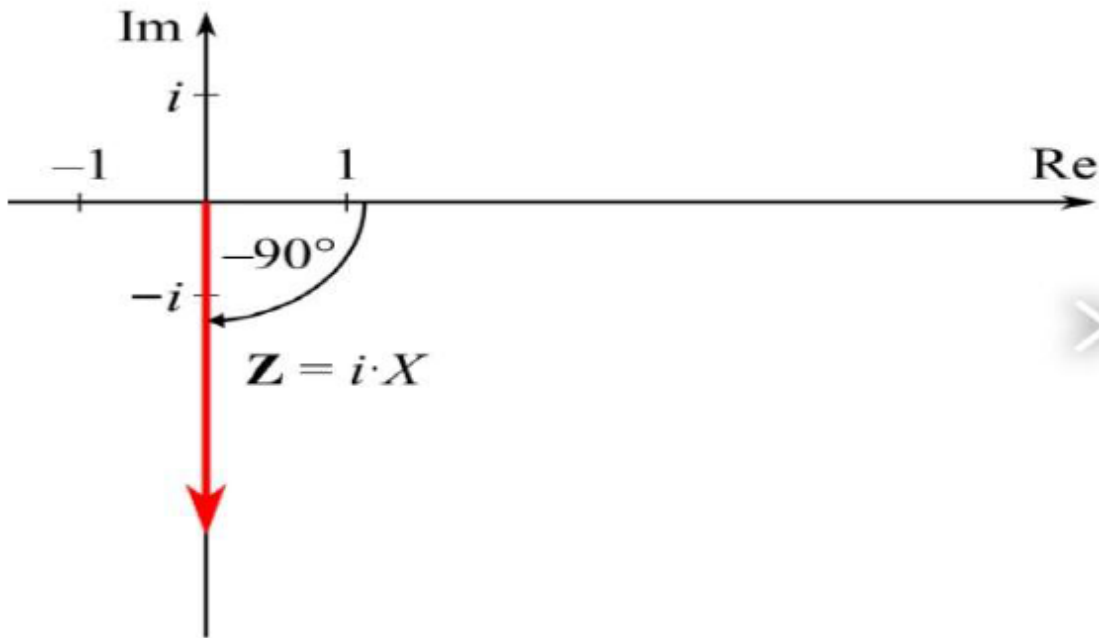
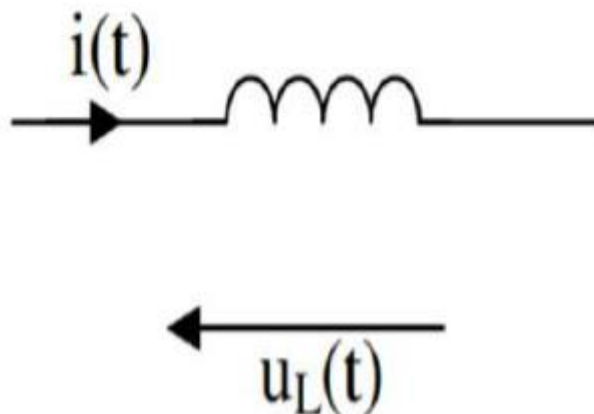


Figure III-9 : Diagramme d'impédance d'un condensateur de capacité C .

❖ **Cas de bobine d'inductance :**

Une bobine parfaite est caractérisée par son coefficient d'auto-induction ou inductance notée L qui se mesure en henry, dont le symbole est H. l'impédance Z_L d'une bobine, appelée aussi réactance d'induction, notée X_L , est proportionnelle à son inductance et à la pulsation ω du courant.

$$Z_L = X_L = L\omega \dots \dots \dots (\text{Eq.III.41})$$



La tension instantanée $U_L(t)$ aux bornes d'une bobine est en avance de $\frac{\pi}{2}$ rad sur le courant d'intensité instantanée $i(t)$.

On dit aussi que le déphasage de $U_L(t)$ par rapport à $i(t)$ est de $\frac{\pi}{2}$ rad.

On en déduit que l'angle entre \vec{i} et \vec{U} vaut $\frac{\pi}{2}$ rad soit 90° .

Donc la forme de diagramme d'impédance d'inductance est comme suit :

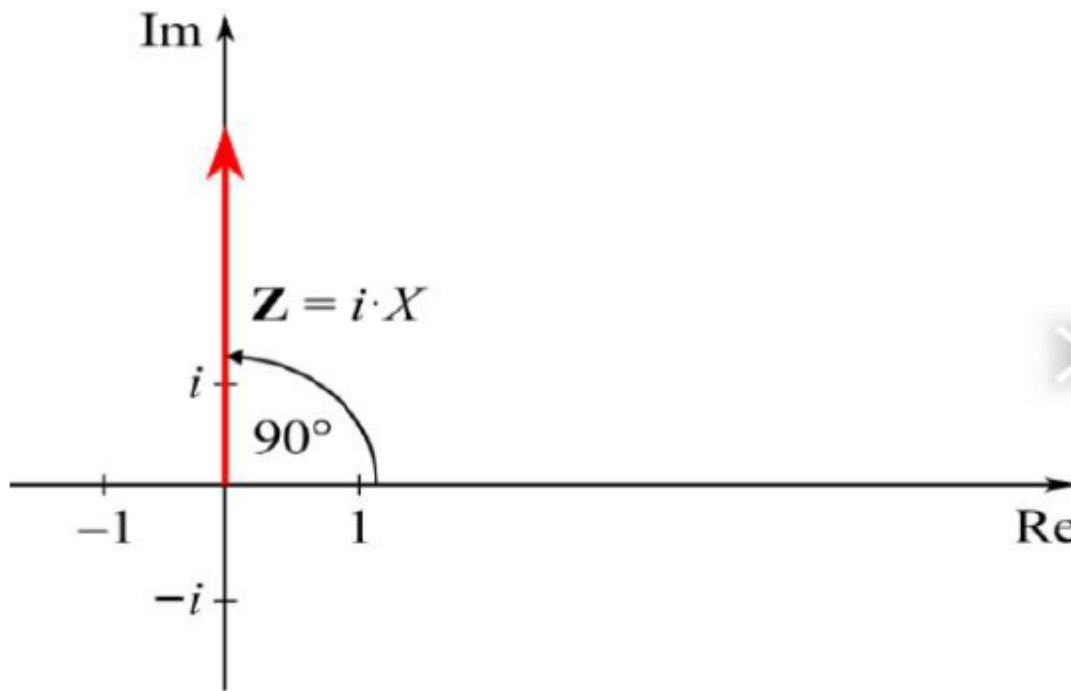


Figure III-10 : diagramme d'impédance d'une bobine inductance [17,18]

L'impédance réel et imaginaire d'un circuit équivalent est donnée par :

$$Z_{Re}(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2} \dots \dots \dots \text{(Eq.III.42)}$$

Et

$$Z_{Im}(\omega) = - \frac{(\omega C_{dc} R_{tc}^2)}{(1 + (\omega C_{dc} R_{tc})^2)} \dots \dots \dots \text{(Eq.III.43)}$$

Donc l'impédance totale du circuit est donnée par la relation suivant :

$$Z(\omega) = (R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (R_{tc} \omega C_{dc})^2}) - j (\frac{R_{tc}^2 \omega C_{dc}}{1 + (R_{tc} \omega C_{dc})^2}) \dots \dots \dots \text{(Eq.III.44)}$$

Par l'éliminant de la pulsation entre la partie réel et imaginaire :

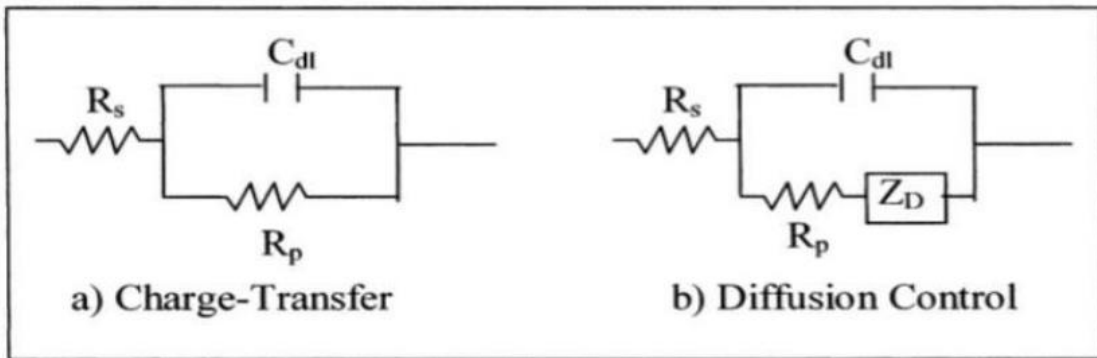
$$(Z_{Re}(\omega)R_e + R_{tc}/2)^2 + Z_{Im}^2(\omega) = (R_{tc}/2)^2 \dots \dots \dots \text{(Eq.III.45)}$$

C'est l'équation d'un demi-cercle représenté dans le domaine complexe du rayon $(R_{tc}/2)$ centré à $(R_e + R_{tc} / 2)$ sur l'axe réel, c'est le diagramme de Nyquist qui présente la partie imaginaire Z_{Im} en fonction de la partie réel Z_R . [15] [16]

L'impédance Z est donc composée de deux termes :

- ❖ Un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_{tc} .
- ❖ Un autre, dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion : c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique $Z_f (r_t + z_d)$ qui se traduit le courant de conduction.



FigureIII-11 : Schémas des Circuits électrochimiques.

Sachant que :

C_d : capacité de la double couche.

Z_d : impédance de diffusion

R_p ou R_{tc} : résistance de transfert de charge

R_e ou R_s : resistance de l'électrolyte

La représentation graphique de cette équation est obtenue en traçant la partie imaginaire $Z(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$ et se comporte pour une réaction contrôlée par le type de processus qui régit :

- ❖ Transfert de charge ou cinétique d'activation pure.
- ❖ Transfert de charge et de matière ou mixte [19].

III.2.2.3 représentations graphiques.

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

- La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z_{Re}(\omega)$ pour les différentes fréquences.

La représentation de Bode (figure) comprend deux graphiques où sont portés le module Z et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

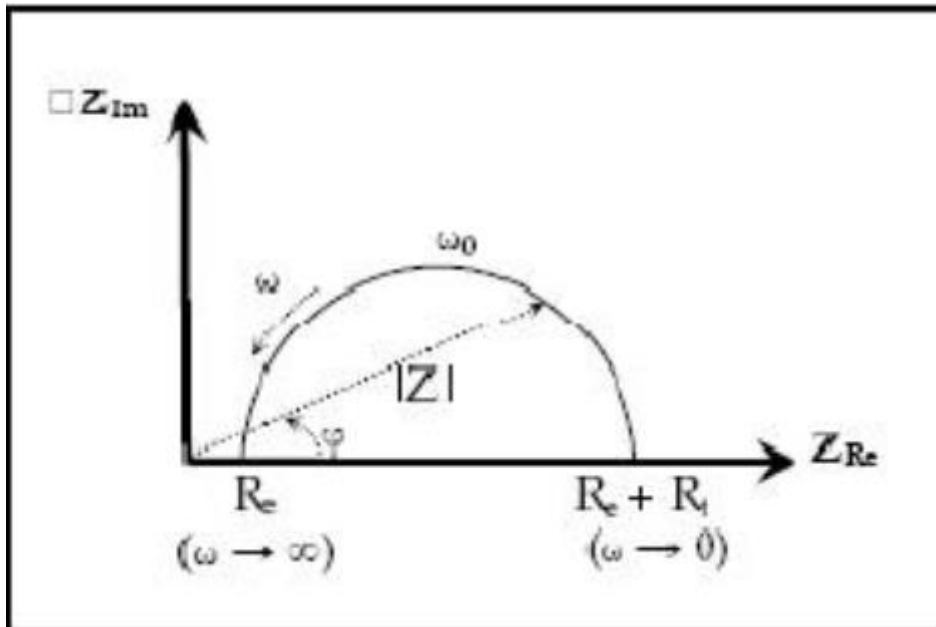


Figure III-12 : diagramme de Nyquist correspondant à une interface électrode/solution.

La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module Z et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

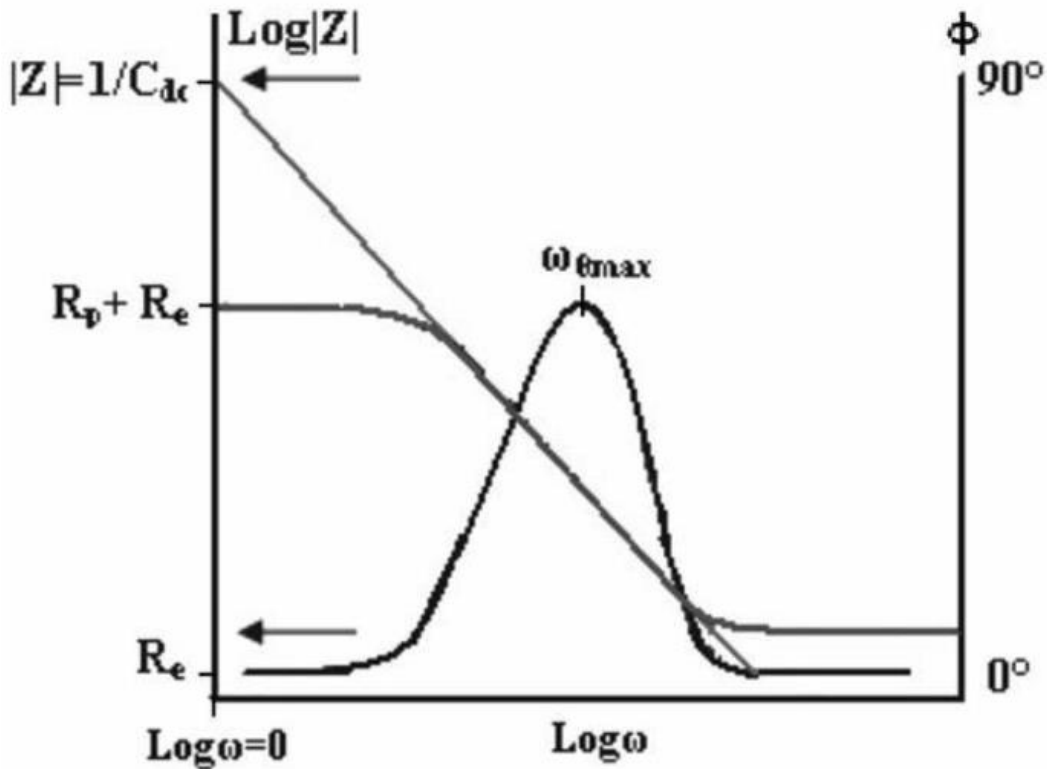


Figure III-13 : Diagramme de Bode correspondant à une interface électrode/solution.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/ électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

A partir des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} , nous accéderons à R_T , à C_{dl} et donc au taux d'ingibition dans les conditions opératoires utilisées. Les résistances de transfert de charge (R_T) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels.

La résistance de l'électrolyte R_e est la limite de l'impédance à haute fréquence

La capacité de la double couche cdl est déterminée à partir de la relation :

$$C_{dl} = 1 / RT2\pi f_c \dots\dots\dots \text{(Eq.III.46)}$$

Fc : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation :

$$E\% = R_{tc} - R_{tc_0} / R_{tc} \times 100 \dots \dots \dots (\text{Eq.III.47})$$

Ou R_{T0} et R_T sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition de l'inhibiteur. [15],[20]

III.3. Le Romarin (*rosmarinus officinalis*).

III.3.1. Historique

Le romarin est considéré comme une herbe sacrée depuis des millénaires. Il était associé aux rites funéraires de l'ancienne Egypte par les embaumeurs, puis par les athéniens et les romains pour les funérailles et autres rites religieux.

Il est également employé, dans l'alimentation, comme épice depuis fort longtemps. De plus, il est reconnu comme une des meilleures sources d'origine naturelle. Il est aussi utilisé en médecine. C'est le médecin grec discorde (1apres J-C) qui signale, le premier, quelques-unes de ses propriétés médicinales.

L'huile essentielle est apparue plus tard. Elle aurait été isolée par R. Lulle en 1330 et/ou mentionnée au XIIIème siècle dans les écrits d'Arnold Vilnius. Elle doit son succès à « l'eau de la Reine de Hongrie ». Cette reine, à 72 ans, aurait retrouvé sa jeunesse et sa beauté passée grâce à cette potion magique, de composition inconnue, mais dont le principal constituant serait l'huile essentielle de romarin. Cette huile est utilisée en aromathérapie pour des propriétés qui diffèrent selon l'origine géographique de la matière première, origine qui influence directement la composition de l'huile essentielle. Comme toutes les autres huiles essentielles, cette dernière représente une substance extrêmement puissante, qu'il est nécessaire d'utiliser avec précaution.



Figure III.14 : le romarin (*Rosmarinus officinalis*)

Systématique de la plante

Nomenclatures : romarin officinal à cinéole, rose des marins, rose de mer, rose marine, encensier, herbes aux couronnes.

Organe producteur : sommités fleuries.

Principaux constituants : 1,8 cinéole (oxyde terpénique), camphre (monoterpénone), bornéol (monoterpénol), acétate de bornyle (ester terpénique), alpha pinène, beta pinène, camphrée (mono terpènes, beta cariophyllène (sesquiterpène).

Famille botanique : lamiacées

Origine : Maroc, Tunisie.

Valeur thérapeutique : +++

Voie orale : bonne

Par la peau : voie de préférence

Diffusion : bonne voie

Règne : planta- plantes

Sous- règne : tracheobionta- plantes vasculaires

Embranchement : spermaphyte

S/embranchement : spermaphyte

Super division : spermatophyte, plantes à graines.

Division : magnoliophyta-les plantes à fleurs

Classe : dicotylédone.

Sous-classe : gamopétale

Ordre : lamiales

Famille : lamiacée – famille de la menthe

Genre : romarins L.- romarin.

Espèce botanique : rosmarinus officinales.



Figure III.15 : systématique de rosmarinus officinales.

III.3.2. Description de la plante.

Le Romarin (*rosmarinus officinales*), qui est une plante versatile, est relativement peu employé en cuisine en Afrique du nord, au Portugal et en Espagne, mais les cuisines britannique et italienne en font un usage abondant. Il sert à aromatiser les viandes, y compris les saucisses et la viande d'agneau, ainsi que les sauces, les plats à base de légumes, la volaille, les fruits de mer, les ragouts, les marinades, etc. Il est une composante fréquente du bouquet garni et des mélanges de fines herbes, mais il faut l'utiliser avec parcimonie car, en trop grand quantité, il peut casser le goût et le parfum des autres ingrédients d'une recette.

Le romarin est aussi utilisé comme antioxydant dans l'industrie de la fabrication des produits à base de viande.

Le romarin est employé en phytothérapie, pour ses propriétés stimulantes au niveau hépatique, son action spasmolytique sur les intestins et sur l'estomac, ainsi que son action sur les muscles lisses du système respiratoire (il calme la toux et contribue au confort de l'asthmatique).

Les feuilles de romarin donnent, après distillation à la vapeur, une huile essentielle de couleur jaune pâle.

Cette huile est largement utilisée dans la fabrication des shampoings, des essences de bains, des déodorants, des cosmétiques, des parfums (en particulier de l'eau de Cologne) et des produits insecticides.

III.3.3. Botanique

Le romarin fait également partie de la famille des lamiacées ou labiées. Il possède donc les mêmes caractéristiques morphologiques caractéristiques et communes à l'ensemble de cette famille. Le genre *Rosmarinus* est représenté par trois espèces différentes, mais *Rosmarinus officinamis* L. est la principale. Ses caractères sont les suivants :

- Arbuste toujours verts, de 60 cm à 2 m de haut et pouvant vivre jusqu' à 30 ans.
- Tige, à l'écorce grisâtre, écaillée et fissurée, se divisant en rameaux opposés sorteux, nœuds distancés de 0.5 à 2 mm.
- Feuilles opposées, coriaces, sessiles, linéaires, entières, de 1,5 à 4,5 cm de long, aux bords enroulés vers le bas ; face supérieure vert sombre et glabre, face inférieure

blanche, tomenteuse, parcourue par une nervure saillante, et portant poils articulés ramifiés et poils glandulaires fortement serrés.

- Inflorescence spiciforme, à fleurs sessiles, qui s'épanouissent toute l'année, calice gamosépale, poudré-blanchâtre, tube en forme de cloche, à 3 lobes, le plus large est la lèvre supérieure et les deux autres forment la lèvre inférieure.
- Corolle gamopétale, tubuleuse, à 2 lèvres (la supérieure à 2 lobes en forme de casque, l'inférieure à 3 lobes, avec le médian plus large, concave), 2 étamines, et anthères allongées uniloculaires.
- Le fruit est un tétrakéne, de couleur brune.
- Fleurs bleu pale, lilas ou blanchâtres, maculées de petites taches violettes à l'intérieure.

Cette espèce très polymorphe, présente plusieurs variétés. Mais, à cette différenciation morphologique très aléatoire, nombreux botanistes préfèrent s'appuyer sur la composition chimique de l'huile essentielle pour lister quatre chémotypes, suivant le composé dominant : romarin à cinéole, romarin à verbénone, romarin à camphre, bornéol, et, parfois, romarin à myrcène.



Figure III.16 : le romarin (*rosmarinusofficinalis*)

La récolte, mécanique ou réalisée à l'aide d'une faucille, débute 18 mois après la plantation, à raison d'une coupe par an ; elle consiste à couper les brins à 30 cm du sol, les réunir en bouquets pour les suspendre ensuite. Elle se fait soit en mai avant floraison ou en septembre si l'on recherche le feuillage pour l'herboristerie ou l'industrie alimentaire, soit en pleine floraison (juillet) si le romarin est destiné à la distillation.

III.3.4. Les types de romarin

Il existe trois variétés de romarin (camphré, cinéole et verbénone). Elles ont pour propriétés communes, le fait d'être antiseptiques, antispasmodiques, antirhumatismales, cicatrisantes, mais aussi détoxifiantes, diurétiques, ainsi qu'un tonique cardiaque et veineux.

III.3.4.1- He Romarin camphré bio (*rosmarinus officinalis L. comphoriferum*)

- Partie (s) utilisée (s): plantes entières
- Mode de culture : biologique
- Méthode d'extraction : distillation à la vapeur d'eau
- Provenance : France.

III.3.4.1.1 Principaux constituents

- Monoterpènes : alpha et bêta pinènes, camphène, myrcène, alpha et bêta phellandrènes, limonène, alpha et gamma terpinènes, paracymène. Sesquiterpènes : beta caryophyllène.
- Monoterpénols : linalol, terpinène -1-ol-4-, alpha terpinéol, bornéol, isobornéol, cis-et trans-thujanol-4, p-cymène -8-ol.
- Esterterp : acetates de bornyle et d'alpha fenchyle. Oxydes terp : 1,8-cinéole, caryophyllène oxyde, humulène époxydes I et II.
- Cétones non terp : 3-hexanone, méthylhepténone. Monoterpénones : camphre, verbénone, carvone[37].

Parfum : Odeur camphrée marquée.

III.3.4.1.2 Propriétés et indication principales

Le romarin camphré, en plus de ces propriétés, est un décontractant musculaire, un décongestionnant et un tonicardiaque. Il est particulièrement indiqué dans les états infectieux et préconisé en massage.

III.3.4.2 Le romarin cineole (*rosmarinus officinalis L. cineoliferum*)

- Partie (s) utilisée (s) : plantes entières
- Mode de culture : conventionnel
- Méthode d'extraction : distillation à la vapeur d'eau.
- Provenance : Maroc

III.3.4.2.1 Principaux constituants

- Monoterpènes : alpha et beta pinènes, camphène. Sesquiterpènes : beta caryophyllène.
- Monoterpénols : bornéol.
- Esters terp : acétate de bornyle. Oxydes terp : 1,8 –cinéole.
- Monoterpénones : camphre.

Parfum : Odeur puissante, fraîche et herbacée.

III.3.4.2.2 Propriétés et indications principales

Le romarin cinéole est l'huile essentielle des affections ORL et broncho-pulmonaires. C'est un expectorant, un antalgique externe, un bactéricide et un tonique circulatoire et musculaire.

III.3.4.3 He romarin verbénone (*rosmarinus officinalis l. verbenoferum*)

- Partie (s) utilisée : plantes entières
- Mode de culture : conventionnel
- Méthode d'extraction distillation à la vapeur d'eau
- Provenance : Espagne

III.3.4.3.1 Principaux constituants

- Monterpènes : alpha et bêta pinènes, camphène, myrcène, limonène, alpha terpinène, terpinolé.
- Sesquiterpènes : beta caryophyllène. Monoterpénols : bornéol. Esters terp : acétate de bornyle.
- Monoterpénones : verbénone, camphre. Oxydes terp : 1,8- cinéole.

Parfum : Odeur puissante, fraîche et herbacée.

III.3.4.3.2 Propriétés et indication principales

La romarin verbénone est, en plus, anti-infectieux, anti-catarrhale et mucolytique. Il dissout les mucosites et est tout indiqué dans les angines, les affections hépatiques et biliaires. C'est également un équilibrant nerveux remarquable. Cette huile essentielle sera d'autant plus efficace en inhalation ou par voie orale.

III.3.4.4 L'usage des trois type des he (camphre, cinéole et verbénone)

- Usage externe : en frictions et en massages diluée dans une huile végétale ou pure.
- Usage interne : 2 gouttes deux ou trois fois par jour, après les repas, dans du lait chaud, du miel ou sur sucre. également en inhalation.

III.3.5. La matière première de l'étude

Le romarin a été fourni par la société distillerie bleu provence, située à nyons.

III.3.6 L'huile essentielle

III.3.6.1 Obtention

L'huile essentielle de romarin est produite par entraînement à la vapeur. Suivant les sources, le rendement varie entre 1 et 2 %.

III.3.6.2 Composition chimique

La composition qualitative de cette huile essentielle est relativement fixe, par contre les proportions des composants varient en fonction de l'origine géographiques et des conditions du milieu.

Tableau III.1 : composition chimique des trois principaux types.

Constituants des huiles essentielles	Types Maroc et Tunisie		Type Espagne	
	Minimum	Maximum	Minimum	Minimum
a-pinène	9	14	18	26
Camphène	2,5	6	8	12
b- pinène	4	9	2	6
Myrcène	1	2	2	5
Limonène	1,8	4	3	5
Cinéole	38	55	16	25
Para-cymène	0,8	2,2	1	2
Camphre	5	15	13	18,5
Acétate de bornyle	0,1	1,6	0,5	2,5
a-terpinéol	1	2,6	1	2
Bornéol	1,5	5	2,5	5
Verbénone	n.d.*	0,4	0,4	2,5
n.d.* = non détectable (source AFNOR)				

III.3.6.3 Caractéristiques physico-chimiques

Au niveau des caractéristiques physico-chimiques, nous distinguons aussi deux grands types de romarin. Toute fois ces propriétés sont assez proches, excepté au niveau de la miscibilité à l'éthanol à 80%.

Tableau III.2 : caractéristique physico-chimique.

Caractéristiques physicochimiques	Types Maroc et Tunisie	Type Espagne
Aspect	Liquide, mobile, limpide, incolore à jaune pale, odeur caractéristique, agreste, cinéolée, plus ou moins camphrée	
Densité	Min.= 0,907 Max.= 0,920	Min.= 0,895 Max.=0,905
Indice de réfraction à 20° C	Min.= 1,464 O Max.= 1,470 O	Min.= 1,467 O Max.=1,473 O
Pouvoir rotatoire à 20° C	Entre -2° et + 5°	Entre -5° et + 5°
Miscibilité à l'éthanol à 80 % (V/V) à 20° C	Pas plus de 2 volumes d'éthanol à 80° avec 1 Volume d'H.E. Pour obtenir une solution limpide.	20 volumes, avec parfois une opalescence
Indice d'acide	Maximum= 1	
Indice d'ester	Minimum = 2 Maximum= 15	
Indice d'ester après acétylation	Min.= 30 Max.= 72	Min.= 30 Max.=55

III.3.7. Ses avantages

Les anciens avaient raison de croire que le romarin pouvaient conserver les viandes puisqu' 'il contient un élément qui agit antioxydant et prévient la dégradation lors de votre prochain pique-nique, il pourrait être avantageux d'ajouter du romarin à vos viandes, à vos salades et à vos pâtes pour les conserver.

- Comme la plupart des herbes utilisées en cuisine, le romarin a un effet bénéfique sur les systèmes digestif et respiratoire. Il agit comme antispasmodique et comme décongestionnant dans les cas de rhumes, de gripes et d'allergies.

● Il peut aussi prévenir l'infection. Pour les blessures mineures, il convient d'appliquer des feuilles du romarin sur la plaie en attendant de la soigner adéquatement.

● Enfin, pour les femmes, le romarin agit comme antispasmodique pour détendre les muscles utérins.

III.3.8. Mise en garde

L'huile contenue dans le romarin peut causer des irritations stomacales et intestinales, même à faible dose.

III.3.9. Utilisations

L'huile essentielle de romarin est employée en aromathérapie pour différentes propriétés. Elle est reconnue pour ses propriétés stimulantes sur l'activité locomotrice. Cette activité est due à la stimulation de l'organe de l'odorat mais aussi l'activation pharmacologique directe du système nerveux central.

Cette huile essentielle possède aussi des propriétés antifongiques et antiseptiques. Elle a également une action antispasmodique sur le sphincter d'Oddi, mais 7 à 8 fois moins importante que celle de l'huile essentielle de menthe. Il existe d'autres activités pharmacologiques et indications : stimulation des fonctions hépatiques, antispasmodique, anti diarrhéique, diurétique, antirhumatismal, analgésique, emménagogue, cicatrisant.

L'huile essentielle de romarin est également utilisée dans l'industrie cosmétique (savons, parfums, etc) ainsi que par l'industrie alimentaire (boissons alcoolisées, desserts, bonbons, etc).

Les huiles essentielles s'utilisent

- Pour aromatiser les aliments
- Pour préparer des huiles de massage
- Dilué dans le bain.

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Parti I : d'extraction guide complet des huiles essentielles

IV.1 d'extraction d'huiles essentielles

C'est le processus de production d'huiles essentielles (aromatiques) à partir de plantes et de graines de variété solé agineuses cultivées ou récoltées dans la nature. Ces huiles sont extraites de deux manières, qui sont la distillation ou la pression mécanique à froid.

IV.2. Les étapes d'extraction des huiles essentielles

IV.2.1.N et préparation

Nettoyez les plantes impliquées dans la distillation de la poussière, car ces plantes doivent avoir une odeur et une couleur naturelles, et être exemptes de corrosion, puis nettoyez-les à l'eau, puis coupez les plantes en petits morceaux afin que la vapeur puisse facilement traverser l'ensemble usine.

IV.2.1.1. Deuxièmes la distillation

Les plantes à distiller sont placées directement dans un appareil de distillation, qui dépend principalement de la tolérance de la plante à la température ou nous l'utilisons.

IV.2.1.2. Distillation à la vapeur

Le distillateur est le plus important dans ce projet et est généralement en inox (fer inoxydable). Il est recommandé d'utiliser l'inox 304 alimentaire ou l'inox 316 Pharmaceutique, mais c'est un peu cher. La capacité du réservoir de distillation doit être de 500L ou plus afin d'augmenter la productivité de la production de distillation, ainsi que d'extraire des huiles de haute concentration et de qualité.

IV.2.1.3. Hydro distillation.

Cette méthode est utilisée avec des plantes fraîches non séchées, en passant de la vapeur sur la plante (feuilles, fleurs). La vapeur fait exploser les poches d'huile aromatique, et la vapeur chargée de molécules aromatiques monte, puis elle est soumise à un processus de condensation, de sorte que la vapeur se transforme en eau, puis l'eau se sépare de l'huile à la fin du processus



Figure IV.1 :Le romarin (*Rosmarinus officinalis*) et l'huile essentielle du romarin



Figure IV.2 : L'huile de romarin et l'acier au carbone



IV.2.2 machine de l'ère mécanique froide

Cette machine contient un réservoir supérieur qui est rempli de graines dont les huiles doivent être extraites, puis elle broie les graines pour en extraire les huiles.

La méthode de pressage mécanique à froid est utilisée lors de l'extraction des huiles des graines et des noyaux de tous les fruits, étant sèche et contenant une petite quantité d'huile, elle doit donc être pressée comme la méthode utilisée pour extraire l'huile d'olive.



Figure IV.3 : Graines de moringa



Figure IV.4 : L'huile De Morinaga et l'acier au carbone



Figure IV.5 : L'huile de moringa et l'acier au carbone et l'électrode de travail

Parti II : résultats et discussions

IV.3. Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par ROMARIN comme inhibiteur vert

IV.3.1. Etude électrochimique

Cette partie est dévolue à l'étude de l'effet inhibiteur de ROMARIN la corrosion de l'acier au carbone X38 immergé dans une solution chlorurée de HCl 1M.

Le calcul des paramètres électrocinétiques par le biais des méthodes électrochimiques nous ont permis d'interpréter les résultats recueillis lors de notre étude.

Nos résultats sur l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone X38 par l'extrait de ROMARIN. Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'effet anti corrosion d'un composé organique qui est l'huile essentielle du ROMARIN. Le pouvoir inhibiteur de ce composé organique sera évalué en utilisant différentes techniques :

- L'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel.
- Les diagrammes d'impédance de type Nyquist.

Nous avons effectué nos essais de corrosion par un potentiostat de type auto lab metrohm piloté par le logiciel NOVA.

- Les concentrations en inhibiteurs sont de 200 ppm à 1000 ppm.
- La surface de l'électrode subit les mêmes opérations (polissage, dégraissage à l'acétone, lavage).
- Les relèves de potentiels sont effectuées par rapport à une électrode de référence (Ag/AgCl/KCl sat).
- Les résultats obtenus sont présentés sous formes de courbes $i = f(E)$, et impédance électrochimique.



Figure IV.6 : dispositif de mesures électrochimiques

IV.3.2. L'influence d'inhibiteur vert sur les courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier X 38. En milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de romarin sur la figure IV.7.

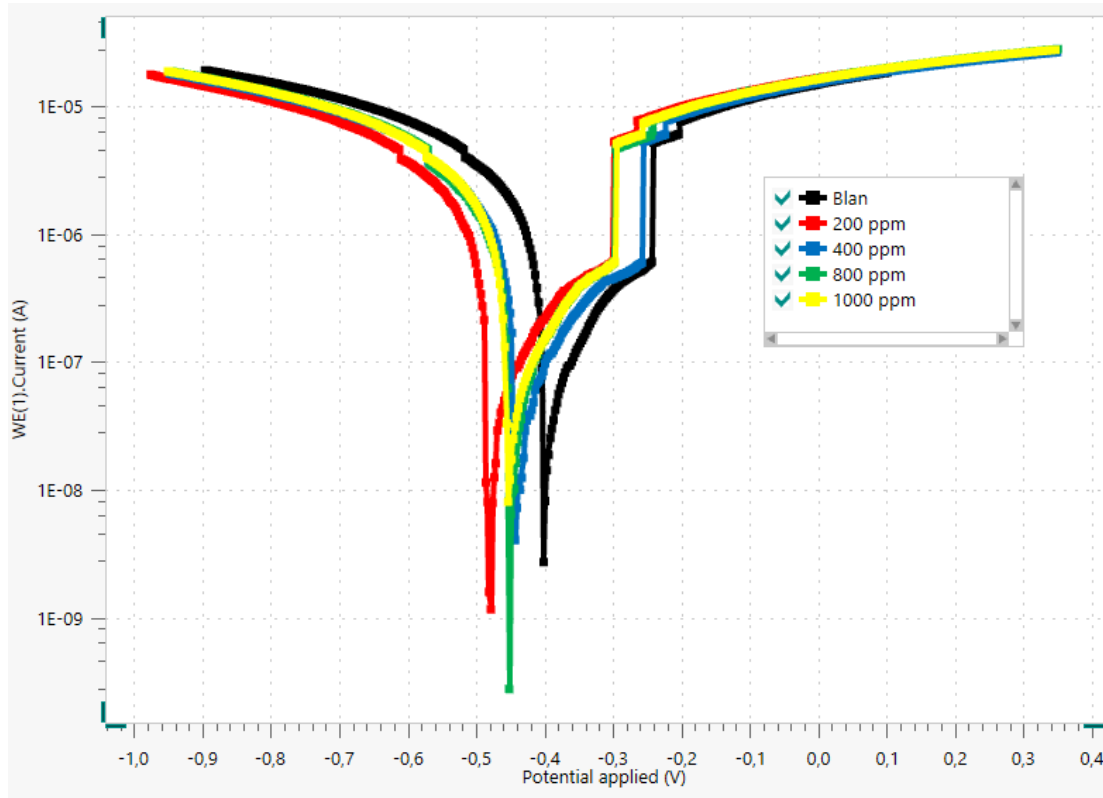


Figure IV.7: Courbes de polarisation de l'acier X 38 en milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de romarin.

Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de Romarin sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout de concentrations de romarin.

D'après ces courbes de Tafel, nous remarquons clairement que le potentiel de corrosion tend vers les valeurs négatives pour toutes les concentrations de l'inhibiteur dans le milieu acide ce qui implique que notre inhibiteur est de nature cathodique[1].

Les valeurs de courant de corrosion (i_{corr}), et potentiel de corrosion (e_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a), et l'efficacité d'inhibition $E\%$ pour différentes concentrations d'inhibiteur (romarin) sont calculées comme suit :

$$EI\% = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right) \times 100$$

$$\Theta = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right)$$

Où i_{corr} et j_{corr} sont les valeurs de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodique de tafel, respectivement sans et avec addition d'inhibiteur, les résultats obtenues par le logiciel NOVA 2.0 (droits de Tafel) sont reportées dans le tableau IV.1.

Le tableau IV.1 Regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : l'intensité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (e_{corr}) et les coefficients de transfert cathodique et anodique (b_c et b_a) ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion E_i (%) calculés à partir des valeurs de l'intensité de courant de corrosion :

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier X38 dans milieu acide sans et avec l'addition de différentes concentrations de romarin.

Conc d'inhibiteur (ppm)	I_{corr} (A)	E_{corr} (v)	b_c (v/dec)	b_a (v/dec)	$R_p(\Omega)$	θ	EI (%)
Blanc	7,0791	-0,40046	0,20477	0,18915	60322	//	//
200 ppm	5,4744	-0,47863	0,19464	0,15881	69379	0,2266	22,66
400 ppm	5,1805	-0,44288	0,20225	0,16961	77333	0,2681	26,81
800 ppm	4,9836	-0,4506	0,17395	0,15419	71230	0,2960	29,60
1000 ppm	5,5688	-0,4526	0,20402	0,14855	57180	0,0777	21,33

Au vu résultats présentes dans le tableau IV.1 nous pouvons Remarques que :

- a- La diminution de l'intensité du courant de corrosion qui atteint un minimum de 4,9836 à la concentration maximale de 800 ppm est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'inhibiteur [2] donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 29,60%.
- b- Le mode d'action mixte de cet inhibiteur sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [3].
- c- L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de romarin, cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur [4].

IV.3.3. Contrôle de l'inhibition de la corrosion de l'acier par huile essentielle de Romarin par des méthodes transitoires Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

L'impédance électrochimique est un outil puissant dans l'étude des phénomènes de corrosion et d'adsorption [1,2]. Elle a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier C38 en milieu HCl 1M à différentes vitesses d'agitation (faible et forte) et en présence de l'extrait sous reflux ou par macération du ROMARIN.

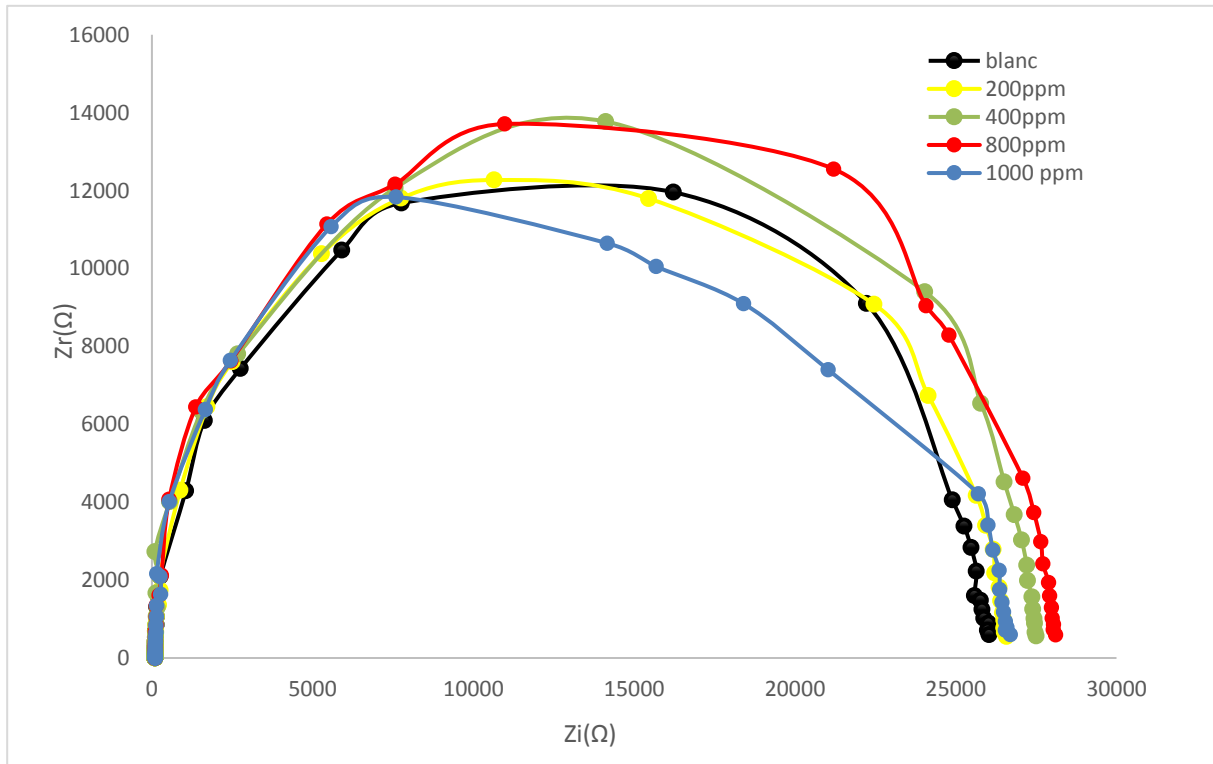


Figure IV.8. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone C38 à différentes concentrations de l'extrait sous reflux du ROMARIN milieu HCl 1 M.

Les diamètres des boucles capacitatives (taille des spectres d'impédance) Augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extrait du ROMARIN, indiquant que le comportement de l'acier X38 vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait. Traduisant la formation d'un film de l'extrait de romarin sur les processus se déroulant à l'interface Acier-milieu acide. Ce film devenant en effet plus efficace lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente (800 ppm). Ceci est attribué à la formation d'un film d'inhibiteur qui a un effet barrière contre les ions agressifs [6].

Un film protecteur de l'extrait de romarin et bien auto assemblé spontanément à la surface du métal après la simple immersion de ce dernier dans la solution contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. La solution inhibitrice ainsi formée protège efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.

IV.4. Circuit équivalent

Le circuit électrique proposé dans ce cas est un R(QR) (figure IV.9). Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e , d'une résistance de transfert de charge R_{ct} lié au transfert de charge de l'interface métal/solution et d'une capacité du double couche Q_{dc} .

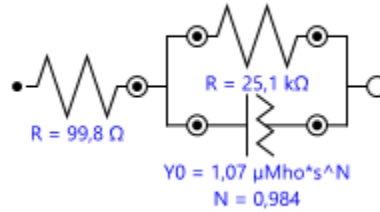


Figure IV.9: Circuit électrique équivalent proposé pour les spectres d'impédance.

Le tableau IV.2 résume les valeurs électriques trouvées pour les trois expériences détaillées précédemment.

Tableau .IV.2 : Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique.

C en inhibiteur (ppm)	blanc	200ppm	400ppm	800ppm	1000 ppm
$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	99,802	99,23	100,24	99,667	99,49
$R_{tc}(\Omega \cdot \text{Cm}^2)$	25094	26332	27181	27700	26028
$Q_{dc} (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	1,074E-06	1,1652E-06	1,0171E-06	1,0726E-06	1,1552E-06
α_1	0,98449	0,97559	0,99123	0,98263	0,97748
$E(R_{tc}) \%$	/	4.70 %	7.67%	9.40%	3.58%

Les diagrammes d'impédance électrochimique nous ont permis de déterminer de déterminer :

- La capacité de la double couche électrique Q_{dc} ;

- La résistance de transfert de charge R_{tc} ;
- La résistance électrolytes (la solution) R_e .
- Efficacité inhibitrice (%)

L'efficacité inhibitrice a été calculée à partir de la résistance de transfert de charge R_{tc} selon la relation suivante Où R_{tc}

$$EI_{R_{tc}}(\%) = \frac{R_{tc}^{inh} - R_{tc}^0}{R_{tc}^{inh}} \times 100$$

R_{tc}^0 et R_{tc}^{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs du paramètre électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations obtenues par la S.I.E. sont réunies dans le tableau IV.2.

Une concentration de 800 ppm donne une efficacité maximale de l'ordre de 9,40 %.

***Conclusion
Générale***

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail Il s'agit de l'extraction des huiles essentielles (aromatiques) de la plante du romarin à partir de l'utilisation de ses matières organiques ou huiles essentielles pour la fabrication de médicaments naturels, d'arômes alimentaires, de la parfumerie et de l'industrie cosmétique et comme des inhibiteurs de corrosion.

Le but de notre travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion d'acier au carbone x38 par l'huile de romarin étant un inhibiteur vert dans un milieu acide.

L'huile extraite des feuilles de romarin a été testé à différentes concentrations de 200 à 1000 ppm pour l'acier au carbone x38 dans le milieu acide, les différents résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait des feuilles de romarin jusqu'à l'obtention d'un taux de recouvrement de 29.60% à 800 ppm.
- La courbe de polarisation montre que l'extrait de la plante romarin joue le rôle d'un inhibiteur mixte.



***Références
bibliographique***

Reference Chapitre I

- [1] AFNOR « Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition » NF EN ISO 8044, Paris AFNOR 2000.
- [2] NOBELPUJOL LESUEUR, Véronique, Etude du mécanisme d'action du monofluoro, Université de pierre et marie curie, genies des procédé haute technologie, P22.
- [3] D.Nadir, R .Rabah. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition : 1.03.4278.2004.
- [4] ROUIBAH Karima. Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle. Mémoire de magister, 2003.
- [5] J. BERNARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT. Métallurgie générale, partie corrosion, Edit Masson, 1969.
- [6] FETAISSA Ines. Etude de l'effet d'addition de produit naturel sur la corrosion du cuivre dans un milieu aqueux agressif. Université du 20 Aout -1955-SKIKDA, Génie chimique, 2014/2015.
- [7] ZANASNI choukria. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base du poly 4(Vinylpyridine), mémoire de master en chimie, Université ABOUBAKR BELKAID-TLEMCEN, Chimie macromoléculaire, 2013.
- [8] ANDISIO Sylvain. Multimédia de la corrosion, 2^{eme} édition, INSA de Lyon.
- [9-10] MAZHOUD Bilel. Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, mémoire de magister, université Mentouri Constantine, électrochimie, 2011.
- [11] : <https://provenproductivity.com/fr/quest-ce-que-la-corrosion-et-comment-leviter/>
- [12] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [13] X. Zhang, K. Xiao, C. Dong, J. Wu, X. Li Y. Huang, In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl- Engineering Failure Analysis, 18 (2011)1981-1989.
- [14] M. Pagitsas, M. Pavlidou D. Sazou, Localized passivity breakdown of iron in chlorate- and perchlorate-containing sulphuric acid solutions: A study based on current oscillations and a point defect model. Electrochimica Acta, 53 (2008) 4784-4795.
- [15] La protection cathodique ; guide pratique par : commission exploitation, chambre Syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel ; TECHNIP (1986)

Reference Chapitre II

- [1] S. Audiso, et al. Anticorrosion et dureabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [2] H. Saric, imen, M. Mohammad, A. Quddus, M. Shameem et MS. Barry. Effectiveness of corrosion inhibitors in retarding rebar corrosion; Cem. Concr. Com. 24, 89–100, 2002.
- [3] C. Fiaud Inhibiteur de corrosion, M 160. Paris, Technique de l'Ingénieur 2000.
- [4] J. Ledion. Inhibiteur de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, COR 1000, Edition Technique de l'Ingénieur, Paris 2013.
- [5] K. Rahmouni, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc. (2005).
- [6] H. Messaoudi, «nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélations entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale», Mémoire de magister, Université 20 Août 1955 Skikda, Algérie, (2014).
- [7] M. Scondo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in Sulphate solution, Corrosion Science 2007.
- [8] J. D. Landolt «corrosion et chimie de surface des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).
- [10] C. FIAUD, «Inhibiteur de corrosion » Université Pierre et Marie Curie, (2006).
- [11] S. Audision, G. Béranger, F. Denien, manuel de traitement des eaux d'injection, PPUR Presses polytechniques, (1973).
- [12] J. D. Landolt. Corrosion and surface chemistry of Metals, CRC Press, 2007.
- [13] A. Philip, P. E. Schweitzer. Corrosion of Linings coatings: cathodic and Inhibition protection and corrosion Monitoring, CRC press. 2006.
- [14] M. A. Kelland, Production Chemicals for the oil and Gas Industry, Second Edition, CRC Press. 2014.
- [15] N. Branko. Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Elsevier. 2015.
- [16] F. M. Ansfeld, et al. Inhibition in Neutral, Aerated Media. Journal of Electrochemical Society. vol 1985. [19] M. Francis. Adsorption-Aspects théoriques, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, 2003
- [17] Christian. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, (1999-2000).

- [18] Hayet Brahim Ladouani mémoire de magistère « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène » L'université Mentouri de Constantine
- [19] H. Lgaz, I.-M. Chung, R. Salghi, I. H. Ali, A. Chaouiki, Y. El Aoufir, and M. I. Khan, On the understanding of the adsorption of Fenugreek gum on mild steel in an acidic medium: Insights from experimental and computational studies. *Applied Surface Science*, 2019. 463: p.647-658.
- [20] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR. '97)*. I (1997) 186.
- [21] J.N.Y Philip, J Buchweishaija, L.L Mkayula, *Tanz. J. Sci.* 27 (2001) 9.
- [22] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, *Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam* (2002).

Référence chapitre III

- [1] O. Bouzekri, « contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier c38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazolesthiazoles », mémoire, université sidi Mohammed ben Abdallah, 2006.
- [2] Robert Kelly and John R. Scully. David W. Shoe Smith. Rudolph G. Buchheit. « Electrochemical techniques in corrosion science and engineering » Marcel Dekker, Inc. New York. Basel, 2003.
- [3] C. Duan. v. y. Karolin. *Abrasive erosion and corrosion of hydraulic machinery*. Imperial college press, 2002.
- [4] M. Faustin, étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, université des Antilles et de la Guyane, 18 janvier 2013.
- [5] S. Saadoun, « synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction », mémoire, université Ferhat Abbas- sétif, département de génie des procédés, 22/06/2010.

- [6] B. Assouli, « étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection cuivre-zinc (40/50) en milieux neutre et alcalin », université ibn toafail (Kenitra-Maroc), 28 décembre 2002.
- [7] ThiTrangPhan, « étude élaboration est caractérisation électrochimie de revêtement sol gel hybrides pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion », université de lille1, 17 novembre 2015.
- [8] Z. Ousmane, « application des méthodes électrochimiques à la caractérisation des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition : n-wse2 et mooswosse2 », université de thèse, Ouagadougou, 15 juin 1998.
- [9] Philip a. Schweitzer, p.e. paint and coatings applications and corrosion résistance, Taylor & Francis group, Boca Raton London New York, 2006.
- [10] F. Melle Beldjilali, essais sur l'inhibition de corrosion de l'acier XC38 en milieu acide HClO_4 1M, mémoire université de Tlemcen, 22 novembre 2006.
- [11] Nestor Perez, electrochemistry and corrosion science, department of mechanical engineering university of Puerto Rico, Kluwer academic publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [12] H. Derfouf-talbi, étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M, thèse université Abou-Bekr Belaid-Tlemcen, 11/07/2019.
- [13] I. Ichchou, « étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, mémoire magister, université Abou-Bekr Belaid, Tlemcen, 2011.
- [14] Philippe Marcus, corrosion mechanisms in theory and practice, Philip a. Schweitzer, p.e
- [15] Mina Boulkroun thèse inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, université de Constantine1, 04/02/2014.
- [16] Philippe Marcus Florian Mansfield, analytical methods, corrosion science and engineering, Taylor & Francis group, Boca Raton London New York Singapore 2006.
- [17] Cours-GC-impédance-2007.

[18] Impedance. PDF ww2.ac-poitiers.fr.

[19] Ouissi. H, synthèse des composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, thèse université aboubekbelkaid, Tlemcen, 09/10/2013.

[20] L. Sail, Ghomari, a.khelidj, a. Bezzar and o Benalithe, effect of phosphate corrosion inhibitor on steel in synthetic concrete solution, article, September 2013, <http://www.researchgate.net/publication/264147985>

[21] La amarimy rachid, J, Benzakour, F, Berrekhis, A. déjà, Villemin Didier. Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu sulfurique 1M par l'acide hexa méthylène diamine tétra méthyle phosphoriques « » technologies de laboratoire, 2010, volume 5, n° 20.

[22] Chandrabhanverma, m.a .quraishi, neerajkumargupta « « 2-(4-methyl-6-(1-methyl-1h-1,3-benzodiazol-2-yl) -2propyl-1h-1,3benzodiazol-1-yl) phenyl) benzoic acid as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydro chloric acid, department of chemistry Indian institute of technology, BanarasHindu university, Varanasi 221005,india received 11 January 2016, revised 23 June 2016, accepted 10 July 2016.

[23] E. Zouaoui, F Krid, S. Kharraf and MS .Medjaram, corrosion inhibition of carbon steel at 283 °C using the acetylsalicylic acid, laboratoire de recherche de génie chimique et environnement, loge, faculté de technologie, université du 20 août 1955, Skikda, Algérie, algérien journal of natural products 2 : 3 (2014) 105-114.

Référence chapitre IV

[1-4] A.Yurt, S.Ulutas, H. Dal, Appl. Surf. Sci.253,919-925, (2006).

[2] K.P.V.Kumar,M.S.N.Pillai, And G.R.Thusnavis, j.mater.sci.technol,7 (12), 1143-1149, (2011).

[3] M Bobina, A Kellenberger, JP Millet, C Muntean, Corros Sci, 69 389-395.(2013)