

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
École Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

Utilisation de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage comme  
inhibiteur de corrosion de l'acier

Noufel LAHIANI et Rihab SAHRAOUI

Composition du jury :

Présidente	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Encadrant	Mme S.TOUAZI	Maitre de conférences A	ENP
Co Encadrant	Mr R.MAIZIA	Maitre de conférences B	Université de Bejaïa
Examinatrice	Dr S.HADDOUM	Maitre de conférences A	ENP
Examinatrice	Mme Y.TCHOULAK	Maitre-assistant A	ENP



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
École Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles  
Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

Utilisation de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage comme  
inhibiteur de corrosion de l'acier

Noufel LAHIANI et Rihab SAHRAOUI

Composition du jury :

Présidente	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Encadrant	Mme S.TOUAZI	Maitre de conférences A	ENP
Co Encadrant	Mr R.MAIZIA	Maitre de conférences B	Université de Bejaïa
Examinatrice	Dr S.HADDOUM	Maitre de conférences A	ENP
Examinatrice	Mme Y.TCHOULAK	Maitre-assistant A	ENP

## المخلص

نظرًا للنمو الهائل للمشاكل البيئية الناتجة عن الاستخدام الواسع النطاق لبعض مثبطات التآكل السامة، فقد تمت المطالبة بالبحث عن مثبطات التآكل الصديقة للبيئة، والمعروفة أيضًا باسم مثبطات التآكل الخضراء، نظرًا لقابليتها للتحلل البيولوجي وعدم السمية (لا تحتوي على المعادن الثقيلة أو المركبات السامة الأخرى). بالإضافة إلى كونها صديقة للبيئة ومقبولة بيئيًا، فإن المنتجات النباتية غير مكلفة ومتاحة ومتجددة.

إن الهدف من هذا العمل هو التحقق من كفاءة المثبط المستخلص من أوراق الزيتون البري عن طريق الاستخلاص بالموجات فوق الصوتية في محلول هيدروكلوريك حامضي الفولاذ اللين باستخدام تقنيات مختلفة مثل فقدان الوزن، المعاوقة الكهروكيميائية و تقنيات الاستقطاب الكهروميكانيكية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المستخلص يمنع بشكل فعال التآكل، كما تم استنتاج بأن هذا المثبط له طابع تثبيط مختلط وأن التفاعلات في واجهة الفولاذ / مستخلص كيميائية.

**الكلمات المفتاحية:** التآكل، المانع الأخضر، الاستخراج بالموجات فوق الصوتية، أوراق الزيتون البري.

## Abstract

Due to the enormous growth of environmental problems caused by the application of some toxic corrosion inhibitors, the search for environmentally friendly inhibitors, also known as green inhibitors, has been prompted, due to their biodegradability, non-toxicity. In addition to being environmentally friendly and ecologically acceptable, plant products are inexpensive, available and renewable.

The aim of this work is to verify the efficiency of the inhibitor extracted from wild olive leaves, by ultrasonic extraction, on the corrosion of mild steel in a 0.5 M hydrochloric acid solution, using different techniques such as gravimetric measurements, potentiodynamic polarization, chronopotentiometry, and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained showed that the extract satisfactorily inhibits the corrosion of steel in the acid solution., acts as a mixed inhibition and the interactions at the steel/extract interface is typical of chemisorption.

**Keywords:** Corrosion, Green inhibitor, Ultrasonic extraction, Wild olive leaves

## Résumé

En raison de l'énorme croissance des problèmes environnementaux causés par l'application de certains inhibiteurs de corrosion toxiques, la recherche d'inhibiteurs respectueux de l'environnement, également appelés inhibiteurs verts, a été incitée, en raison de leurs biodégradabilités, de leurs non-toxicités. En plus d'être respectueux de l'environnement et écologiquement acceptables, les produits végétaux sont peu coûteux et facilement disponibles et renouvelables.

Le but de ce travail est de vérifier l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage, obtenu par extraction ultrasonique, sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de chlorure d'hydrogène 0,5 M, en utilisant les différentes techniques telles que la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique, la chronopotentiométrie, et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait inhibe de manière satisfaisante la corrosion de l'acier dans la solution acide, agit comme inhibiteur mixte et les interactions à l'interface acier/extrait sont typiques de la chimisorption.

**Mots clés :** Corrosion, Inhibiteur vert, Extraction par ultrason, Feuilles d'olivier sauvage.

# Remerciements

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

\*\*\*

Nous remercions vivement notre encadrant Madame S.TOUAZI Maitre de conférences (A) à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui a été notre guide sur le sentier de la recherche et qui nous a toujours soutenus et encouragés durant la durée de notre projet, et aussi pour ses conseils qui ont été très précieux lors des explications et interprétations des différents phénomènes et problèmes que nous avons rencontrés tout au long de ce projet.

\*\*\*

Nous tenons à remercier notre co-encadrant Mr R.MAIZIA Maitre de conférences (B) à l'université A. Mira de Bejaia pour l'aide, le suivi et le grand intérêt accordé à notre travail ; ainsi pour la patience dont il nous a fait part à notre égard et pour toutes les orientations qu'il nous a transmis.

\*\*\*

Que Madame F. MOHELLEBI, Professeure à l'Ecole Nationale Polytechnique, trouve l'expression de nos sincères remerciements pour nous avoir honorés en acceptant de présider le jury.

\*\*\*

Nos sincères remerciements s'adressent également à Madame S.HADDOUM et Madame Y.TCHOULAK d'avoir pris le temps et la patience d'examiner le présent travail et pour toutes leurs remarques qui aideront à améliorer notre modeste contribution à la bibliothèque scientifique de l'école nationale polytechnique.

\*\*\*

Quelques lignes ne pourront jamais exprimer la reconnaissance que nous éprouvons envers les doctorantes et les techniciens du département génie des procédés de l'université de Bejaïa pour leur disponibilité et leurs judicieux conseils.

\*\*\*

Nous devons remercier également toutes les personnes qui ont exprimé à un moment ou à un autre leurs encouragements et leurs soutiens.

# **Dédicace**

**Je dédie ce mémoire**

**À Mes chers parents à qui nulle dédicace ne puisse exprimer ma profonde gratitude, pour l'amour inestimable et les grands sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que dieu vous protège et vous garde pour moi.**

**À mes frères et sœurs.**

**A Toute ma famille.**

**À mes amis , mes camarades de classe avec lesquels j'ai passé ces trois années de spécialité et à toute personne qui m'aime.**

**Et enfin à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à concrétiser ce modeste travail.**

*Noûfel*

# **Dédicace**

**A Mes chers parents, A Mes chères tantes, A Toute ma famille,**

**A Tous mes amis,**

**A Tous ceux qui me sont chers.**

**Je dédie le fruit de mes 17 ans d'études.**

*Rihab*

## Table des matières

### Liste des tableaux

### Liste des figures

### Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b> .....	<b>13</b>
<b>Chapitre 1 : Recherche bibliographique</b> .....	<b>16</b>
1.1 Généralités sur la corrosion .....	16
1.1.1 Définition.....	16
1.1.2 Aspects économiques de la corrosion .....	16
1.1.3 Différents processus de la corrosion .....	16
1.1.4 Les formes de la corrosion .....	17
1.1.5 Les facteurs influençant la corrosion .....	19
1.1.6 Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer .....	20
1.1.7 Méthodes d'évaluation de la corrosion .....	21
1.1.8 Moyens de lutte contre la corrosion .....	22
1.2 Les inhibiteurs de corrosion.....	24
1.2.1 Généralités.....	24
1.2.2 Propriétés.....	24
1.2.3 Conditions et domaines d'utilisation.....	25
1.2.4 Classification des inhibiteurs .....	26
1.2.5 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles.....	29
1.3 L'olivier sauvage ( <i>OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS</i> ).....	31
1.3.1 Historique et répartition géographique.....	31
1.3.2 Classification botanique.....	32
1.3.3 Description botanique.....	32
1.3.4 Composition chimique.....	33
1.3.5 Utilisation .....	33
1.4 L'extraction .....	34
1.4.1 L'extraction solide-liquide.....	35
1.4.2 Transfert de matière et cinétique d'extraction.....	35
1.4.3 Facteurs influençant l'extraction solide-liquide .....	36
1.4.4 Méthodes d'extraction .....	37
<b>Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales</b> .....	<b>41</b>
2.1 Techniques d'étude.....	41

2.1.1	La gravimétrie .....	41
2.1.2	Les méthodes électrochimiques .....	42
2.2	Conditions expérimentales.....	49
2.2.1	L'acier .....	49
2.2.2	Cellule électrochimique .....	50
2.2.3	Milieu .....	51
2.2.4	L'inhibiteur vert.....	51
2.3	Dispositifs expérimentaux .....	53
2.3.1	Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique :.....	53
2.3.2	Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique .....	54
	<b>Chapitre 3 : Résultats et discussion.....</b>	<b>56</b>
3.1	Etude gravimétrique .....	56
3.2	Etude électrochimique .....	58
3.2.1	Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps .....	58
3.2.2	Courbes de polarisation .....	59
3.2.3	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	62
3.2.4	Etude comparative entre les trois méthodes .....	65
3.3	L'effet de température .....	66
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>72</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>75</b>

## Liste des tableaux

Tableau 1-1: Les différents types de corrosion localisée [7].....	19
Tableau 1-2: Facteurs de corrosion [7].....	20
Tableau 1-3 : Des études sur l'effet anticorrosion des inhibiteurs verts. ....	30
Tableau 2-1: Composition chimique de l'acier en % massique [13].....	49
Tableau 3-1: Paramètres de la corrosion de l'acier doux dans le milieu agressif HCl 0,5 M contenant les différentes concentrations en inhibiteur de l'extrait, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel. ....	61
Tableau 3-2: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur de FOS. ....	64
Tableau 3-3: La variation de l'efficacité inhibitrice déterminée par l'analyse gravimétrique, les courbes de Tafel et la SIE.....	65
Tableau 3-4: Paramètres de la corrosion de l'acier doux dans le milieu agressif HCl 0,5 M sans et avec 0,76 g.L <sup>-1</sup> de l'extrait de FOS à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel. ....	68

## Liste des figures

Figure 1-1: Corrosion uniforme.....	18
Figure 1-2: Corrosion localisée. ....	18
Figure 1-3: Diagramme E-pH du système Fer-H <sub>2</sub> O à 25°C [13]. ....	21
Figure 1-4: Schéma présentant les différents types de revêtement [28, 29].....	23
Figure 1-5: les propriétés des inhibiteurs de corrosion [34].....	25
Figure 1-6: Classification des inhibiteurs [35].....	26
Figure 1-7: mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs [19]. ....	27
Figure 1-8 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [4]. ....	28
Figure 1-9: olivier sauvage.....	31
Figure 1-10: feuilles et fruits d'olivier sauvage.....	33
Figure 1-11: extraction liquide-liquide [70]. ....	34
Figure 1-12: extraction solide-liquide [70]. ....	35
Figure 1-13: Schéma explicatif des étapes de transfert de soluté [70]. ....	35
Figure 1-14: Schéma des différents modes d'extraction en fonction de la température et du contact avec le solvant [73]. ....	38
Figure 2-1: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [38]. ....	43
Figure 2-2: Schéma de fonction de transfert [38]. ....	44
Figure 2-3: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire [38]. ....	44
Figure 2-4: Représentation de l'impédance électrochimique avec le diagramme de Nyquist et de Bode [86].....	46
Figure 2-5: Circuit électrique de Randles généralisé et diagramme de Nyquist équivalent pour le cas d'un processus de transfert de charge uniquement [38]. ....	47
Figure 2-6: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [35]. ....	48
Figure 2-7: Représentation d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant [35]. ....	48
Figure 2-8: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [35]. ....	49
Figure 2-9: Cellule en verre à trois électrodes. ....	50
Figure 2-10: Bain ultrasonique. ....	52
Figure 2-11: Les différentes étapes de l'extraction des feuilles d'olivier sauvage. ....	52
Figure 2-12: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.....	54
Figure 2-13: Dispositif expérimental utilisé dans la SIE. ....	54
Figure 3-1 : Variation de la perte de poids de l'acier doux dans HCl 0,5M en fonction du temps et de la concentration de l'extrait.....	57
Figure 3-2: Efficacité inhibitrice de l'acier doux après 6 jours d'immersion dans HCl 0,5 ml sans et avec différentes concentrations de l'extrait ....	57
Figure 3-3 Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier doux immergé dans 0,5M HCl sans et en présence de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage. ....	59

Figure 3-4 Tracés de Tafel relative à l'acier doux dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur .....	60
Figure 3-5: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier doux dans HCL 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de FOS à température ambiante. ....	63
Figure 3-6: Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist.....	64
Figure 3-7: Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5M en absence de l'extrait FOS.....	67
Figure 3-8: Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5M contenant 0,76 g.L <sup>-1</sup> de l'extrait de FOS.....	67
Figure 3-9 : Variation de Ln icorr en fonction de 1/T dans HCl 0,5 M en absence et en présence de 0,76 g.L <sup>-1</sup> de l'extrait. ....	70

## Liste des abréviations

**NACE** : Agence nationale de l'ingénierie de corrosion

**FOS** : Feuilles d'olivier sauvage.

**ESS** : Electrode en sulfate saturée.

**ENH** : Electrode standard de l'hydrogène.

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

**CEE** : Circuit électrique équivalent.

$v_{corr}$  : La vitesse de corrosion ( $cm.an^{-1}$ ).

$W$  : Perte de poids ( $g.cm^{-2}$ ).

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion ( $mV_{ESS}$ ).

$I_{corr}$  : Courant de corrosion ( $mA$ ).

$i_{corr}$  : Densité de corrosion ( $mA.cm^{-2}$ ).

$EI$  : Efficacité inhibitrice (%).

$\varphi$  : Déphasage .

$Z_{Re}$  : Partie réelle de l'impédance

$Z_{Im}$  : Partie imaginaire de l'impédance.

$R_e$  : Résistance d'électrolyte ( $\Omega.cm^2$ ).

$R_{tc}$  : Résistance de transfert de charges ( $\Omega.cm^2$ ).

$C_{dl}$  : Capacité de la double couche ( $F.cm^{-2}$ ).

$f_0$  : Fréquence ( $Hz$ ).

$n$  : Elément de phase constante.

$\omega$  : Pulsation ( $rad.sec^{-1}$ ).

$\beta_a$  et  $\beta_c$  : Les pentes de Tafel .

$E_a$  : Energie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ ).

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Les métaux sont désormais présents dans tous les équipements industriels, cependant ils ont tendance à se dégrader à cause d'un certain nombre de facteurs, dont la corrosion reste le facteur dominant.

La corrosion est communément connue comme un phénomène indésirable et spontané, qui est classé aujourd'hui comme l'un des événements naturels les plus dommageables et les plus coûteux. La corrosion est définie de manière générale comme la détérioration des propriétés du métal résultant de l'interaction avec son environnement par des réactions chimiques ou électrochimiques, à des degrés divers et à des vitesses différentes

[1, 2].

Par conséquent, ce phénomène conduit à un raccourcissement de la durée de vie des métaux et donc à la dégradation rapide de leurs performances que les entreprises ne peuvent tolérer.

Plus précisément lorsque cela menace la sécurité des employés, voire les défaillances de corrosion impliquant des arrêts non programmés et une contamination de l'environnement en menaçant l'élimination sécurisée des déchets radioactifs qui doivent être stockés dans des conteneurs pendant des dizaines d'années [3].

Ce sont les problèmes courants rencontrés par l'industrie qui nécessite souvent de changer le métal utilisé ou de le remplacer par un autre matériau qui peut être plus résistant. Cependant, cela s'accompagne généralement de coûts supplémentaires, par conséquent de lourdes implications économiques. C'est pourquoi, des efforts considérables sont généralement déployés dans le contrôle de la corrosion afin qu'elle puisse être prévenue / évitée ou au moins contrôlée [4].

L'allongement de la durée de vie des structures métalliques nécessite de nombreuses mesures de protection en fonction de l'environnement concurrentiel, toutes visant à réduire la charge corrosive. Il s'agit notamment des revêtements, de la protection cathodique, de la protection anodique et l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion [4, 5].

Les inhibiteurs sont des composés qui, lorsqu'ils sont ajoutés à de faibles concentrations, réagissent avec une surface ou un environnement métallique et aident à ralentir le processus de corrosion, offrant un certain niveau de protection à la surface grâce à la formation d'un film. Parallèlement, ces substances doivent répondre à certains critères, comme l'efficacité à faible concentration et la non toxicité [6, 7].

Ces inhibiteurs sont régulièrement des substances minérales telles que les chromates, les nitrites, les sulfures, les phosphates, les polyphosphates et autres substances organiques. Le principal inconvénient est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques, ou cancérigènes et nocifs pour l'environnement malgré le fait que leur efficacité inhibitrice est bonne, par

conséquent les préoccupations concernant les impacts de leur toxicité sur la santé humaine et l'environnement se sont accrues au fil du temps [5].

Pour cette raison, la recherche de molécules alternatives est devenue incontournable, et aujourd'hui l'accent est mis sur les molécules biodégradables d'origine végétale qui ne contiennent plus de métaux lourds ou d'autres composés toxiques. De plus, les produits végétaux sont peu coûteux, efficacement disponibles et renouvelables [8, 9].

Les essais menés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont jusqu'à présent fourni des résultats encourageants/prometteurs. C'est dans ce contexte que ce travail a été réalisé avec comme objectif, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de feuilles d'olivier sauvage sur la corrosion de l'acier dans le milieu chlorure d'hydrogène, cet arbre connue en botanique sous le nom «*olea europaea sylvestris*» de la famille des oléacées, présente une grande teneur en polyphénol liés aux effets antioxydants.

Les oliviers couvrent une superficie de 9 500 000 hectares dans le monde, mais sont particulièrement répandus dans de nombreuses régions de la Méditerranée (est et ouest) depuis la précédente période glaciaire. Grâce à son climat favorable en termes de température et d'humidité, le bassin méditerranéen reste une région privilégiée par rapport au reste du monde pour la culture de l'olivier [10].

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre de cette étude est consacré à une présentation générale sur la corrosion des aciers et les moyens de protection et plus particulièrement à une revue bibliographique des inhibiteurs de corrosion en milieu acide, et plus précisément les inhibiteurs verts. De plus, cette section traitera une description de la matière végétale utilisée et de ses différentes propriétés ainsi que les différentes méthodes d'extraction solide-liquide.

Le deuxième chapitre, comprend la méthodologie employée dans ce travail, en présentant le montage d'extraction et la description des méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de l'étude de l'inhibition de l'extrait testé contre la corrosion de l'acier (gravimétrie, voltampérométrie et impédance électrochimique).

Les résultats expérimentaux et les interprétations sont présentés dans le troisième chapitre, en vue de répondre à la problématique de savoir si les feuilles d'olivier sauvage «*Olea Europeae Sylvestris* » possèdent une efficacité inhibitrice satisfaisante pour en faire un inhibiteur de corrosion vert. Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

# **Chapitre 1 : Recherche bibliographique**

Ce chapitre a pour but de cadrer le sujet et de présenter la problématique traitée. Dans un premier temps, une synthèse sur les généralités de la corrosion est abordée, suivie d'une description des méthodes de protection usuelles et d'un aperçu bibliographique des inhibiteurs. La fin de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'extraction solide-liquide.

# 1 Chapitre 1 : Recherche bibliographique

## 1.1 Généralités sur la corrosion

### 1.1.1 Définition

Selon la norme ISO 8044, la corrosion est définie comme "l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie" [11].

Il s'agit, en fait, d'un phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance à revenir à leur état d'origine sous formes d'oxyde, sulfate, carbonate ... plus stables par rapport au milieu corrosif, à l'exception des métaux précieux (or, platine) trouvés à l'état natif [12, 13].

Cette interaction est souvent de nature électrochimique, c'est-à-dire une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert de charges [12].

### 1.1.2 Aspects économiques de la corrosion

Les effets (pertes) directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après [14] :

#### a- Effets directs :

- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles ;
- Augmentation des coefficients de sécurité ;
- Protection passive (mise en peinture) et active (protection cathodique) ;
- Coût de l'entretien, du contrôle et de maintenance industrielle.

#### b- Effets indirects :

- Coût des pièces et des équipements à remplacer ;
- Coût des réparations à effectuer ;
- Contamination du produit par les produits de corrosion ;
- Arrêt de production ;
- Fuites.

### 1.1.3 Différents processus de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion :

- Corrosion chimique (sèche) ;
- Corrosion électrochimique (humide) ;
- Corrosion biochimique.

### **1.1.3.1 Corrosion chimique (sèche)**

Il s'agit d'une réaction purement chimique et hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse, qui se produit lorsque le métal a une surface parfaitement homogène et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène [15]. Le métal dans ce cas est attaqué de la même façon, il n'y a pas de circulation d'électrons au sein de ce dernier, donc ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée [16].

### **1.1.3.2 Corrosion électrochimique (humide)**

La corrosion électrochimique se manifeste lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif. Cette dissymétrie de composition, détermine la formation d'une pile et de ce fait, un courant électrique circule entre l'anode et la cathode et par la suite, les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées) et les zones appelées cathodes sont le siège d'une réaction de réduction [12].

En milieu aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques élémentaires simultanées. Dans la zone anodique, nous avons la dissolution du fer selon la réaction (1-1):



Les ions ferreux  $Fe^{2+}$  passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques  $Fe^{3+}$ .

Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau (selon la réaction (1-2)) ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (réaction (1-3)) :



Les ions hydroxyde  $OH^{-}$  formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux  $Fe^{2+}$  et précipiter en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier selon la réaction (1-4) :



### **1.1.3.3 Corrosion biochimique**

La corrosion bactérienne est causée par le développement d'organismes qui vivent sur les surfaces métalliques, altérant ainsi l'environnement local et le rendant très agressif [17].

## **1.1.4 Les formes de la corrosion**

La classification de la corrosion selon la forme, suit l'apparence du métal corrodé, chaque forme peut être identifiée par simple observation visuelle. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

### 1.1.4.1 La corrosion uniforme (généralisée)

Les attaques de ce type sont assez uniformément réparties sur la surface, ce qui conduit à une progression à la même vitesse (approximativement) sur toute la totalité de la surface métallique, ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution uniforme de l'épaisseur de métal où les zones cathodiques et anodiques ne sont pas distinguées, la surface entière dans ce cas est simultanément la cathode et l'anode figure (1-1) [13, 18].

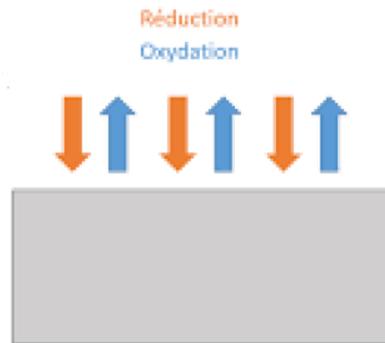


Figure 1-1: Corrosion uniforme

### 1.1.4.2 La corrosion localisée

C'est une corrosion qui provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal [4]. Malgré que la perte de masse est relativement faible, ce type de corrosion reste dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient.

La corrosion localisée se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique figure (1-2). Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques [19].

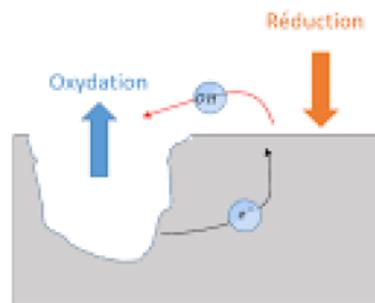
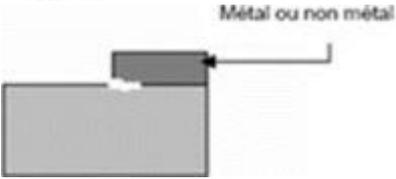
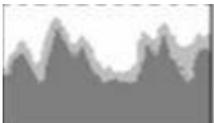
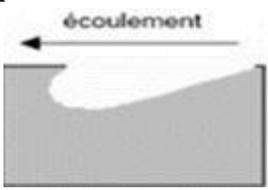
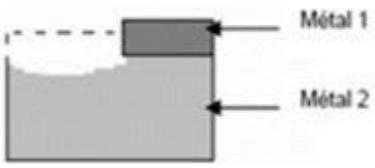


Figure 1-2: Corrosion localisée.

Les différents types de la corrosion localisée sont résumés dans le tableau (1-1) :

Tableau 1-1: Les différents types de corrosion localisée [7]

Type de corrosion	Définition
<p>Par piqures</p> 	Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques, ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal.
<p>Caverneuse</p> 	Une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique.
<p>Sélective</p> 	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage.
<p>Erosion</p> 	Due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (écoulement rapide d'un fluide).
<p>Galvanique</p> 	Due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.
<p>Sous contrainte</p> 	Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion.

### 1.1.5 Les facteurs influençant la corrosion

La corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs en général liés les uns aux autres de manière complexe qui peuvent réagir avec synergie. Ces facteurs sont résumés dans le tableau (1-2).

Tableau 1-2: Facteurs de corrosion [7].

Facteurs relatifs au milieu définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif</li> <li>- Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ...)</li> <li>- Acidité du milieu, salinité, résistivité</li> <li>- Température, pression</li> <li>- Présence de bactérie.</li> </ul>
Facteurs Métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines</li> <li>- Procédés d'élaboration</li> <li>- Impuretés dans l'alliage, inclusions</li> <li>- Traitements thermiques, mécaniques</li> <li>- Additions protectrices.</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface, défauts de fabrication.</li> <li>- Formes de pièces</li> <li>- Sollicitations mécaniques</li> <li>- Emploi d'inhibiteurs</li> <li>- Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudure etc.)</li> <li>- Croûte d'oxydes superficiels</li> <li>- Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillissement</li> <li>- Tensions mécaniques internes ou externes</li> <li>- Température</li> <li>- Modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs</li> <li>- Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).</li> </ul>

### 1.1.6 Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer

Le pH de la solution est un facteur qui peut affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc du nombre de protons tend à le déstabiliser. Un environnement très acide peut ralentir la déprotonation conduisant à la formation d'un film de passivation et même dissoudre le film déjà formé [21].

De nombreuses réactions chimiques de corrosion dépendent du pH de la solution. Le diagramme de Pourbaix (tension-pH) délimite les différentes zones dans lesquelles le métal est corrosif, sensible à la passivation ou stable vis-à-vis du réactif. Ce diagramme représente donc les conditions théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité.

Le diagramme de Pourbaix du fer-eau est présenté sur la figure (1-3).

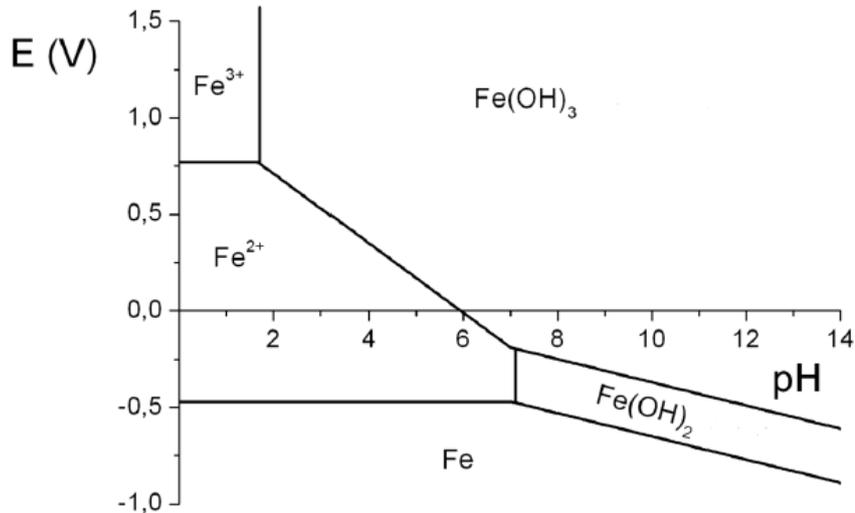


Figure 1-3: Diagramme E-pH du système Fer-H<sub>2</sub>O à 25°C [13].

Ce diagramme délimite trois zones :

- Domaine de la corrosion :

C'est la région E-pH où le métal subit une dissolution, le produit de cette corrosion est une espèce soluble qui peut se manifester sous la forme d'un ion simple ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) ou ion composé.

- Domaine de passivité :

Suite à une première corrosion, le métal subit une passivation, qui correspond à la formation d'un produit insoluble et stable ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), peut s'accompagner d'une réduction notable de la cinétique de corrosion.

- Domaine d'immunité :

C'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion ne peut pas se produire car elle est thermodynamiquement impossible [22, 23].

### 1.1.7 Méthodes d'évaluation de la corrosion

L'interface métal-environnement étant un système complexe, l'évaluation de la vitesse de corrosion reste un problème important, qui n'est jamais aisée. Par conséquent, chaque méthode de détermination du taux de corrosion aura une approche différente de cette grandeur selon la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée.

Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie, une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation), et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [5, 24].

#### 1.1.7.1 Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

**a- Mesures de perte de masse**

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs, cependant elle présente quelques inconvénients : elle est destructive, longue et ne donne qu'une vitesse moyenne sur la durée de l'essai. Pour déterminer correctement la perte de masse, l'échantillon corrodé a nécessité un nettoyage minutieux du matériau afin d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant de faire la pesée.

**b- Mesure de perte d'épaisseur**

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel [5].

**1.1.7.2 Méthodes électrochimiques**

Les essais électrochimiques fournissent des indications intéressantes sur la vitesse des processus de corrosion, ainsi sur le mécanisme d'action des inhibiteurs. Ils peuvent être classés en deux groupes distincts :

- Méthode stationnaire ;
- Méthode transitoire.

Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre (2).

**1.1.8 Moyens de lutte contre la corrosion**

En raison du coût dû à la détérioration annuelle du matériau, des méthodes de protection ont été introduites [7, 25], cependant les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre où la sécurité et le facteur économique ne peuvent être ignorés et l'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse.

Le choix de moyen de protection est généralement basé sur des considérations économiques, mais dans de nombreux cas, des aspects tels que l'environnement et la sécurité doivent également être pris en compte. Quatre grands principes peuvent être utilisés pour prévenir la corrosion [26] :

**1.1.8.1 Prévention par choix du matériau**

Comme il n'y a pas de métaux et d'alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, les effets indésirables et les conditions de fonctionnement doivent être principalement pris en compte lors de la sélection des matériaux. Néanmoins, le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, il s'agit d'une propriété du système métal-milieu et non du métal seul [27].

**1.1.8.2 Protection passive (revêtement)**

L'utilisation de revêtements est l'une des méthodes les plus couramment adoptées pour protéger le métal contre la corrosion, Ils constituent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les techniques de revêtement sont résumées dans la figure (1-4):

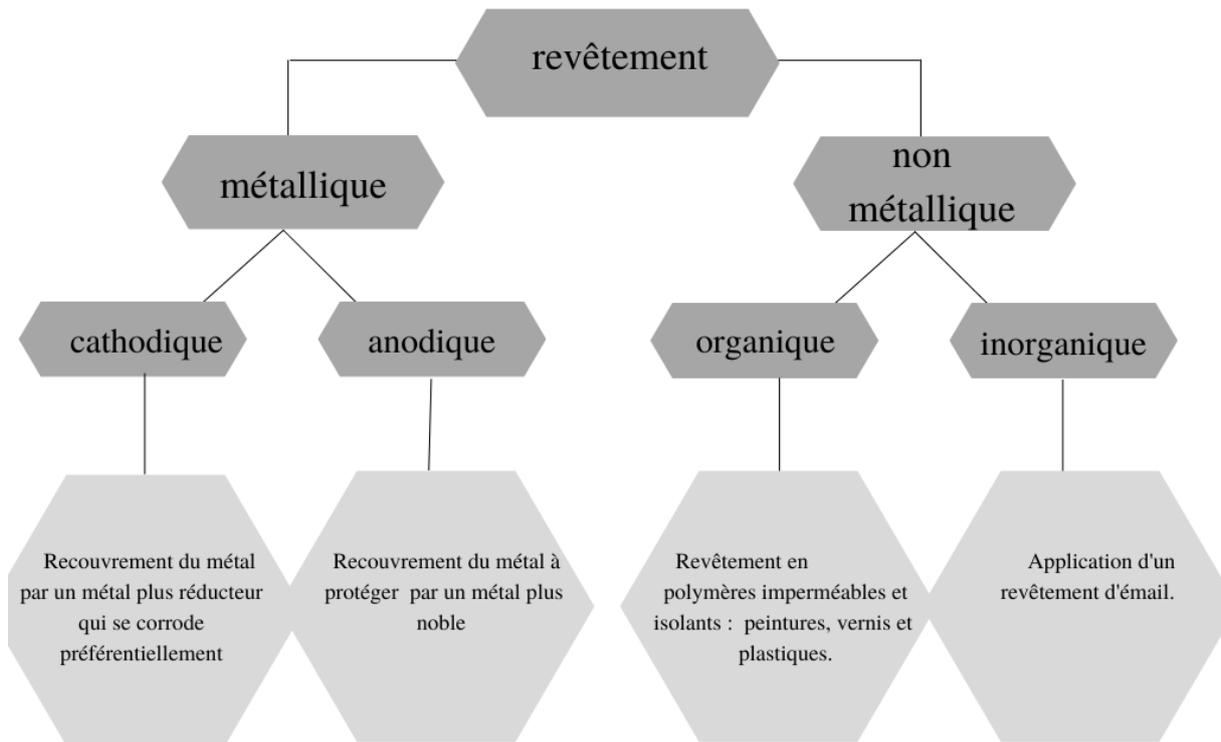


Figure 1-4: Schéma présentant les différents types de revêtement [28, 29]

### 1.1.8.3 Protection active

✓ Protection anodique :

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, elle consiste à élever la tension métal-milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivation en utilisant un potentiostat [4, 27].

✓ Protection cathodique :

Elle consiste à abaisser la tension métal-environnement (potentiel électrochimique du métal) de manière à ce qu'elle soit amenée dans le domaine d'immunité à une valeur à laquelle l'oxydation ne peut se produire. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive), soit par courant imposé.

- Protection cathodique par courant imposé :

Cette technique consiste à utiliser un générateur extérieur de f.e.m. réglable et une anode auxiliaire, ou un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.)

- Protection cathodique par anode sacrificielle :

La protection cathodique par anode sacrificielle est constituée d'un métal plus actif que le métal à protéger (moins noble) qui joue le rôle de l'anode. On forme ainsi une pile galvanique [27].

#### **1.1.8.4 Les inhibiteurs de corrosion**

Un inhibiteur est une substance chimique (ou une combinaison de substances) ajoutée à de très faibles concentrations pour traiter les surfaces métalliques exposées à un environnement corrosif afin d'arrêter ou de réduire la corrosion des métaux [30].

Il convient également de préciser que certains inhibiteurs sont complètement spécifiques aux métaux ou alliages et à l'environnement, et peuvent ne présenter aucune inhibition avec d'autres [31].

### **1.2 Les inhibiteurs de corrosion**

#### **1.2.1 Généralités**

Conformément à la définition donnée par l'Association Nationale de l'Ingénierie de Corrosion (NACE) « Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminue la vitesse de la réaction d'oxydation du métal dans son environnement » [32]. La réduction de la vitesse de corrosion est obtenue en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques, c'est-à-dire en agissant sur l'anode ou la cathode ou les deux, ou bien en modifiant l'agressivité de l'électrolyte (modifiant l'interface matériau/milieu) [33].

Les inhibiteurs (ou mélanges d'inhibiteurs) peuvent être combinés/associés avec d'autres moyens de protection afin de réduire la vitesse de corrosion du métal tout en préservant ses propriétés physico-chimiques et donner une bonne efficacité inhibitrice à faible concentration. Ils doivent non seulement être stables en présence des autres composants du milieu, mais également ne pas affecter la stabilité des composés présents.

#### **1.2.2 Propriétés**

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales telles que présenter sur la figure (1-5) [34].

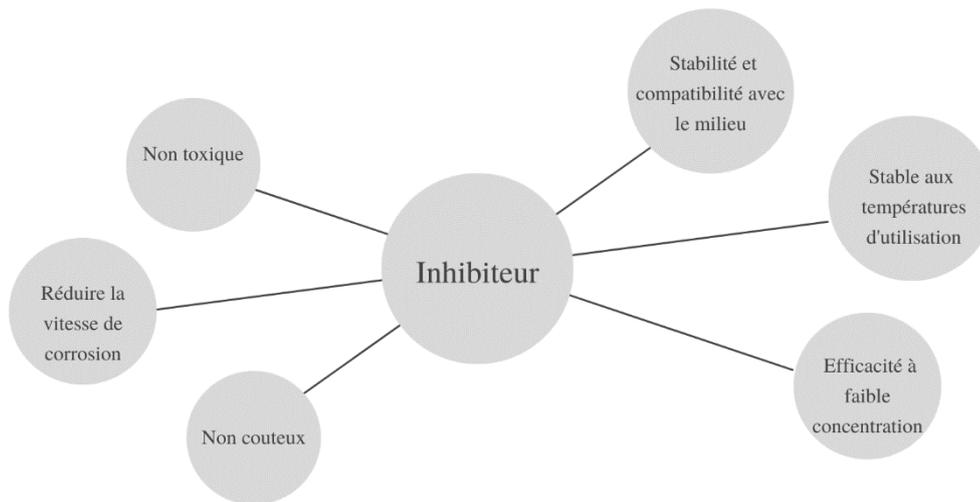


Figure 1-5: les propriétés des inhibiteurs de corrosion [34].

### 1.2.3 Conditions et domaines d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection [35], soit comme :

- Protection permanente :

L'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose.

- Protection temporaire :

Pendant une période où l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection:

- Protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole et de gaz: forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

### 1.2.4 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, regroupées dans le diagramme suivant (figure (1\_6)) :

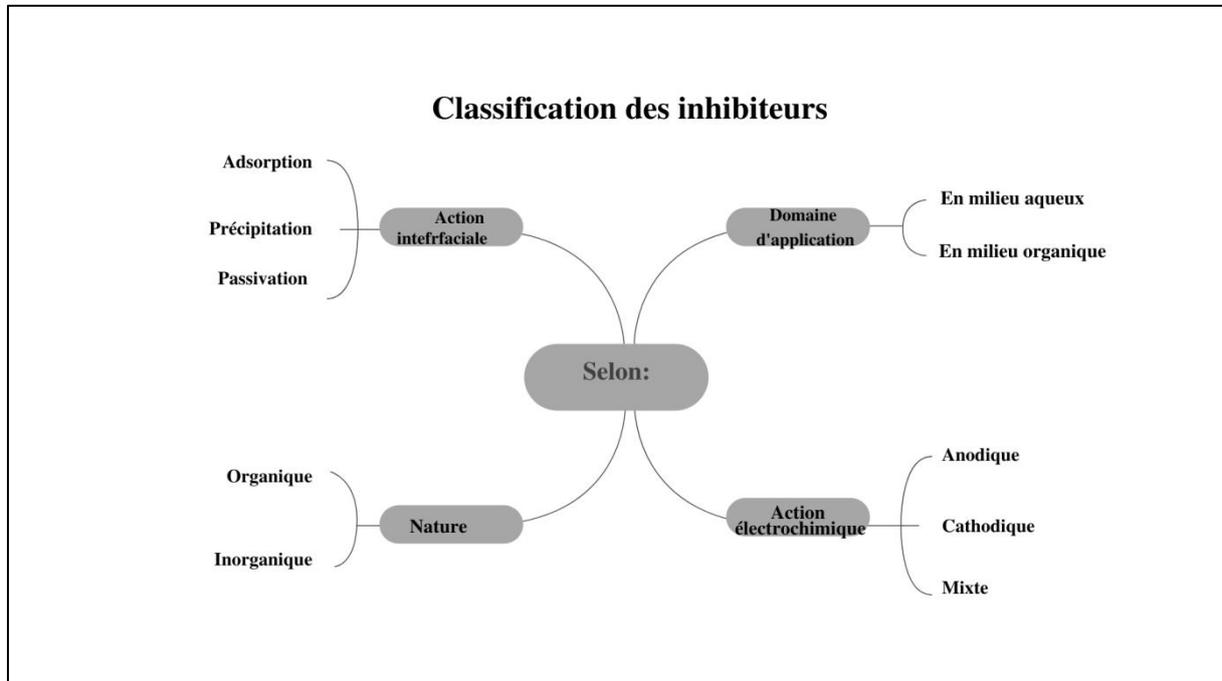


Figure 1-6: Classification des inhibiteurs [35].

#### 1.2.4.1 Selon la nature

Dans la classification relative à la nature des inhibiteurs, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

##### - Inhibiteurs minéraux

Les molécules inorganiques sont généralement basées sur des métaux lourds tels que les chromates, les borates, les colbates et les vanadates, presque toutes ces molécules contiennent de l'oxygène dans la formule. Ils offrent une bonne efficacité inhibitrice [36, 37].

Ils sont classés soit en inhibiteurs non passivants, soit en inhibiteurs passivants, selon leur nécessité d'oxygène dissous dans un environnement agressif, ou le premier sert plutôt à former un composé protecteur sur la surface, tandis que le second sert à former un film d'oxyde uniforme et isolant, empêchant la surface de participer à d'autres réactions de corrosion [38, 39].

Le nombre de molécules actuellement utilisées est limité à cause de leurs impacts négatifs sur l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et

d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc....) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

- **Inhibiteurs organiques**

Comme les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée aux inhibiteurs inorganiques principalement pour des raisons d'écotoxicité. Les inhibiteurs organiques sont souvent constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [40].

Cette catégorie d'inhibiteurs possède au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre, tandis que les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux contenant de l'azote, ceci est dû au fait que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote [41].

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée même à de faibles concentrations.

**1.2.4.2 Selon le mécanisme d'action électrochimique**

Concernant le mécanisme d'action électrochimique (réactions partielles), nous pouvons distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (figures (1-7) et (1-8)). Les inhibiteurs de corrosion forment une barrière sur les surfaces métalliques, altérant les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (sites d'oxydation des métaux) soit les sites cathodiques (sites de réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide) [42].

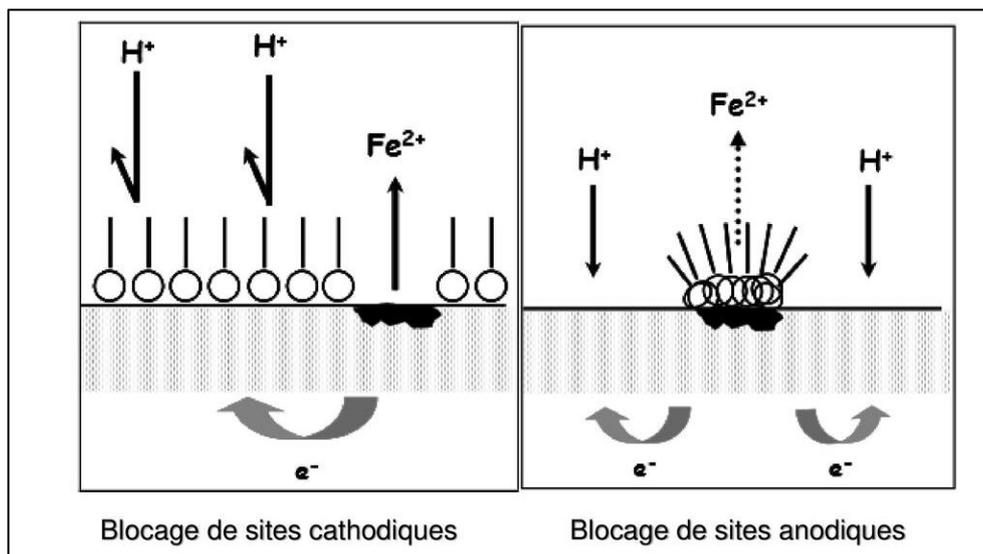


Figure 1-7: mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs [19].

- **Inhibiteur anodique**

Les inhibiteurs anodiques agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation de métal, ils réduisent la densité de courant de dissolution du métal et modifient le potentiel de corrosion dans le sens positif, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles [29].

Ce type d'inhibiteur doit être utilisé avec prudence. En effet, si le film protecteur est altérée par rayure ou par dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur n'est pas suffisante pour restaurer le film, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres [42].

- **Inhibiteur cathodique**

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton  $H^+$  de l'eau, en diminuant la densité de courant de réduction du solvant et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif. En raison de leur mécanisme d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils sont moins susceptibles de favoriser la corrosion localisée [29, 42].

- **Inhibiteur mixte**

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent simultanément la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [43, 44].

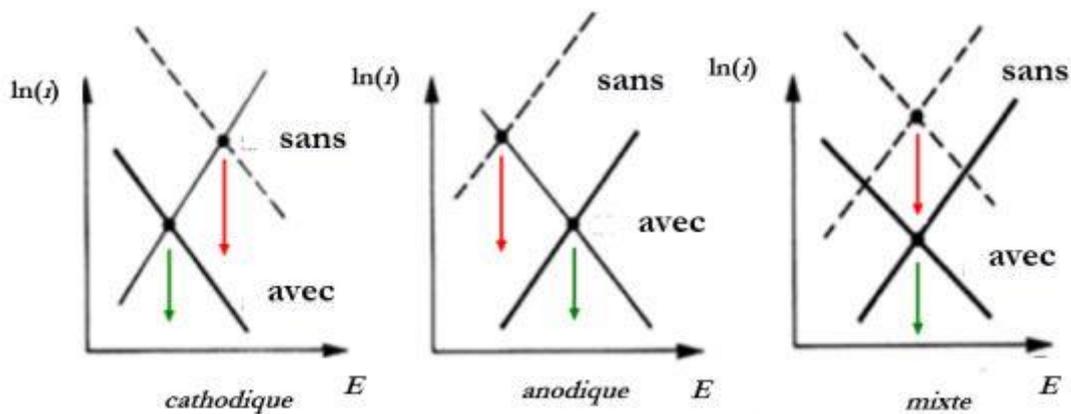


Figure 1-8 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [4].

**1.2.4.3 Mécanisme d'action interfaciale**

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu, nous pouvons distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [5].

- **Par adsorption**

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général de nature organique, ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes.

L'adsorption d'inhibiteurs sur des surfaces métalliques peut impliquer différents types de forces qui font la distinction entre physisorption et chimisorption. La première, s'accompagne de forces de van der Waals ou forces électrostatiques. Cependant, la

chimisorption est le mécanisme le plus fréquent, elle consiste à former des liaisons chimiques beaucoup plus stables basées sur des énergies de liaison plus élevées, où la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur [41, 45].

Comme le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur, les inhibiteurs agissant par adsorption chimique sont souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique [46].

### - **Par passivation**

Les inhibiteurs agissant par passivation sont généralement des inhibiteurs minéraux. Ils renforcent la couche d'oxyde qui se forme naturellement à la surface du métal, également ils peuvent agir sur le potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur, provoquant une passivation du métal [29].

### - **Par précipitation**

Les inhibiteurs agissant par précipitation bloquent la dissolution anodique en formant un film superficiel composé de sels inorganiques ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation de produits de réaction cathodique. Ce sont généralement des sels d'acides faibles et de bases fortes tels que les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [46].

#### **1.2.4.4 Par domaine d'application**

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures.

Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage [45].

#### **1.2.5 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles**

Les produits chimiques organiques servant d'inhibiteurs de corrosion ont été développés dans l'industrie pétrolière dans les années 1950, Cependant, comme déjà indiqué ci-dessus, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques et provoquent de graves risques environnementaux [31, 47].

Par conséquent, leur utilisation a été limitée par de nombreuses agences de protection de l'environnement en raison de leur menace, comme le souligne le rapport de NACE International [48]. Ces inconvénients ont incité la recherche vers des substances naturelles qui peuvent également conférer des propriétés anticorrosion aux métaux et alliages [9].

Les plantes ont été toujours considérées comme des sources pour la préparation des médicaments, leur utilisation ces dernières années a permis de découvrir un autre domaine d'application, qui est l'inhibition de la corrosion [6].

En plus de leurs caractéristiques respectueuses de l'environnement et écologiquement acceptables, de nombreux extraits de plantes sont des sources peu coûteuses, facilement disponibles et renouvelables [31].

A ce jour, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs [49]. Néanmoins, de la même espèce on peut avoir des compositions différentes puisqu'elle sujette à différents facteurs comme : la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée [50].

Le Tableau suivant (tableau (1-3)) regroupe quelques études faites sur l'effet anticorrosion des inhibiteurs verts.

**Tableau 1-3 : Des études sur l'effet anticorrosion des inhibiteurs verts [59].**

<b>Source</b>	<b>Milieu</b>	<b>Métal</b>	<b>Méthodes</b>	<b>EI(%)</b>	<b>Réf</b>
<b>Tabernaemontana Divaricat</b>	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie, PPD, SIE, MEB, EDX	95% à 500 ppm	51
<b>Siparuna guianensis</b>	0.1M HCl	Acier au carbone	SIE, PPD, SR	Feuilles :79% à 50mg/L Tiges : 86% à 50mg/L	52
<b>Argania spinosa</b>	1 M HCl	Acier ordinaire	Gravimétrie, SIE, PPD	97.3% à 5g/L	53
<b>Acalypha torta</b>	1M HCl	Acier ordinaire	Gravimétrie, SIE, PPD	91% à 1000ppm	54
<b>Geissospermum</b>	1M HCl	Acier au carbone	SIE, PPD, MEB	92% à 100mg/L	55
<b>Tagetes erecta</b>	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acier ordinaire	Gravimétrie, SIE, PPD	98.19% à 1g/L	56
<b>Ruta chalepensi</b>	2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acier ordinaire	Gravimétrie, HE, PPD, SIE, MEB	99.86% à 0.16(m/v)	57
<b>Rosemary</b>	2M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Acier au carbone	Gravimétrie, SIE, PPD	73% à 10g/L	58

Cette synthèse bibliographique (Tableau (1-3)), nous a permis de conclure que les extraits de plantes sont des meilleures substances pour remplacer les produits organiques synthétisés et d'autres molécules inorganiques coûteux et toxiques [59].

### 1.3 L'olivier sauvage (*OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS*)

Les produits récoltés à partir de plantes sauvages ont généralement une valeur de consommation, nutritionnelle ou commerciale. Parmi eux, nous trouvons des oliviers sauvages appelés oléastres (*Olea europaea subsp europaea var sylvestris*). Les populations d'oliviers sauvages sont réparties dans une variété d'environnements avec des altitudes et des sols différents, qui jouent un rôle dans la protection des sols contre la désertification à cause de leur grande résistance au vent et à la sécheresse, leur habilité de repousser après un feu ou un gel et particulièrement leur très grande longévité qui leur permet de vivre jusqu'à plusieurs milliers d'années [13].

#### 1.3.1 Historique et répartition géographique

L'olivier sauvage, appelé oléastre (figure (1-9)), est présent dans de nombreuses régions du bassin méditerranéen (oriental et occidental) depuis les dernières glaciations. Les premières traces de l'oléastre datent de 60 000 ans. La culture de l'olivier est beaucoup plus tardive. Les premières traces concluantes de domestication de l'olivier sont datées de 5 500 ans avant J-C au sud d'Haïfa (Proche-Orient) et 5 000 ans avant J-C dans les Pyrénées-Orientales et en Espagne [13].

L'olivier (*Olea europaea L.*) est cultivé depuis très longtemps en Méditerranée, notamment en Espagne, Italie, Grèce, Turquie, France, Tunisie, Algérie et Croatie. Aujourd'hui on trouve des plantations en Californie, en Australie ou en Afrique du Sud, cette répartition géographique est influencée par des facteurs climatiques et pédologiques.



Figure 1-9: olivier sauvage

L'Algérie est l'un des principaux pays méditerranéens qui bénéficie d'un climat favorable et plus propice à la culture de l'olivier, le patrimoine oléicole de l'Algérie est estimé à 32 millions d'oliviers, soit 4,26% du patrimoine mondial. Le secteur est concentré dans certaines régions, telles que Bejaia, Tizi-Ouzou et Bouira, qui ont produit en 2008 ,179180

hectolitres d'huile sur une superficie de 108893 ha, soit 51% de la production nationale et environ 44% du verger national oléicole [60], tandis que, les populations d'olivier sauvage sont limitées à quelques secteurs isolés des forêts natales de la Méditerranée, où le pollen peut être distribué par le vent et les oiseaux [61].

### 1.3.2 Classification botanique

L'olivier fait partie de la famille des oléacées, du latin « *Olea* » [62]. D'après Pagnol [63], l'olivier présente la classification suivante :

- **Règne** : *Plantae*
- **Sous-règne** : *Tracheobionta*
- **Classe** : *Dicotylédones* (ou *Thérébinthales*)
- **Sous-classe** : *Astéridées* (ou *Gamopétales*)
- **Ordre** : *Gentianales* (ou *Lingustrales*)
- **Famille** : *Oleacées*
- **Genre** : *Olea*
- **Espèce** : *Olea europaea*

Cet arbre appartient à l'*Olea* qui regroupe 30 espèces différentes, la seule espèce portant des fruits comestibles est l'*Olea europae L.*, qui se trouve dans les régions à climat méditerranéen. Parmi les sous-espèces d'*Olea europae L.*, deux sont les plus répandues en Algérie :

- L'*Olea europaea var sylvestris*

A laquelle appartiennent les oliviers sauvages et qui proviendraient de la dissémination spontanée. C'est un arbre très rameux et épineux à branches quadrangulaires et à feuilles très petites. Ses fruits sont petits et produisent peu d'huile. Cette espèce est bien adaptée aux conditions de stress hydrique, par conséquent elle est utilisée comme porte greffe et dans le reboisement des zones arides et semi-arides.

- L'*Olea europaea var europaea*

Ou l'olivier domestique, qui comprend un grand nombre de variétés améliorées, avec une diversité d'espèces considérable, on estime aujourd'hui qu'il existe plus de 2000 variétés d'oliviers répertoriées dans le monde [64].

### 1.3.3 Description botanique

L'olivier est un arbre polymorphe de taille moyenne aux troncs très ramifiés et noueux, un arbre dur et dense à l'écorce brune crevassée, atteignant une hauteur de 15-20 m, et de très longue durée de vie. Les feuilles d'olivier sauvages sont opposées, ovales allongées, portées par un court pétiole, coriaces, entières, enroulées sur les bords, d'un vert foncé luisant sur la face supérieure, et d'un vert clair argenté avec une nervure médiane saillante sur la face inférieure. Le feuillage est persistant, donc toujours vert, mais cela ne signifie pas que ses feuilles sont immortelles. Elles vivent en moyenne trois ans puis jaunissent et tombent, principalement en été [65].

Il s'adapte aux conditions environnementales extrêmes mais nécessite une luminosité élevée et un sol bien aéré et se caractérise par des fleurs hermaphrodites régulières avec des pétales fusionnés, deux étamines et deux ovules par loge [37].

L'*oléastre* (olivier sauvage) peut être distingué de l'olivier cultivé par la présence des pousses courtes et épineuses, des feuilles de courte longueur et de largeur moyenne et des fruits elliptiques de petite taille avec une faible teneur en huile (Figure (1-10)).



Figure 1-10: feuilles et fruits d'olivier sauvage.

### 1.3.4 Composition chimique

La composition chimique des feuilles et brindilles (très petit rameau ligneux et terminal) varie en fonction de nombreux facteurs (variété, conditions climatiques, époque de prélèvement, proportion de bois, âge des plantations, etc..).

La feuille d'olivier sauvage est riche en triterpènes, flavonoïdes, sécoiridoïdes dont l'oleuropéoside et en phénols. Elle exerce des activités antioxydantes, hypotensives, spasmolytiques, hypoglycémiantes, hypocholestérolémiantes et antiseptiques, outre les propriétés diurétiques pour lesquelles elle est utilisée sous forme de spécialité phytothérapeutique [66, 67].

### 1.3.5 Utilisation

Les oliviers sont cultivés depuis au moins 3500 notre ère, pour leurs fruits et l'huile qui en est extraite. Le nom scientifique de l'arbre, *Olea*, vient du mot grec ancien signifiant "huile". A cette époque, les feuilles sont utilisées pour désinfecter les plaies cutanées. Les anciens l'attribuaient aux antiseptiques et à leur capacité à combattre toutes sortes d'infections.

Au 19ème siècle, les feuilles étaient utilisées pour lutter contre le paludisme. Ces utilisations sont déconseillées depuis un certain temps en raison de l'omniprésence des antibiotiques. Cependant, des suppléments de feuilles d'olivier ont été mis sur le marché, ces dernières années. Les fabricants de ces produits apprécient leurs avantages contre les infections virales, bactériennes, fongiques et à levures [68].

Les feuilles d'olivier sauvages sont utilisées comme ingrédient dans la formulation de nombreux produits cosmétiques et diététiques tels que les savons et les crèmes. Ils sont également employés dans l'industrie alimentaire afin d'améliorer la qualité et la conservation

des aliments tels que la viande, les olives de table et les huiles. D'autres méthodes récemment éprouvées de valorisation des feuilles d'olivier se situent dans les domaines de la décontamination, et de la synthèse biochimique [37].

Outre leurs propriétés antioxydantes, l'utilisation de ces plantes comme source d'inhibiteurs de corrosion utilisés pour prévenir ou ralentir la dégradation des métaux est une autre préoccupation [65].

#### 1.4 L'extraction

L'extraction est une opération de séparation qui déplace un ou plusieurs composants contenus dans la phase d'origine vers une autre phase [69]. C'est l'une des étapes les plus importantes des processus industriels tels que les cosmétiques, les produits pharmaceutiques et la transformation des aliments [70]. Il existe plusieurs types d'extraction, mais les plus utilisées en génie chimique sont l'extraction liquide-liquide et l'extraction solide-liquide.

L'extraction liquide-liquide (Figure (1-11)) consiste à extraire un ou plusieurs solutés d'une solution liquide à l'aide d'un solvant d'extraction non miscible avec la solution liquide. Une solution contenant les solutés est appelée solution d'alimentation. Après séparation du mélange, le reste de la solution contenant les solutés est initialement appelé raffinat et le solvant contenant les solutés est appelé extrait [70].

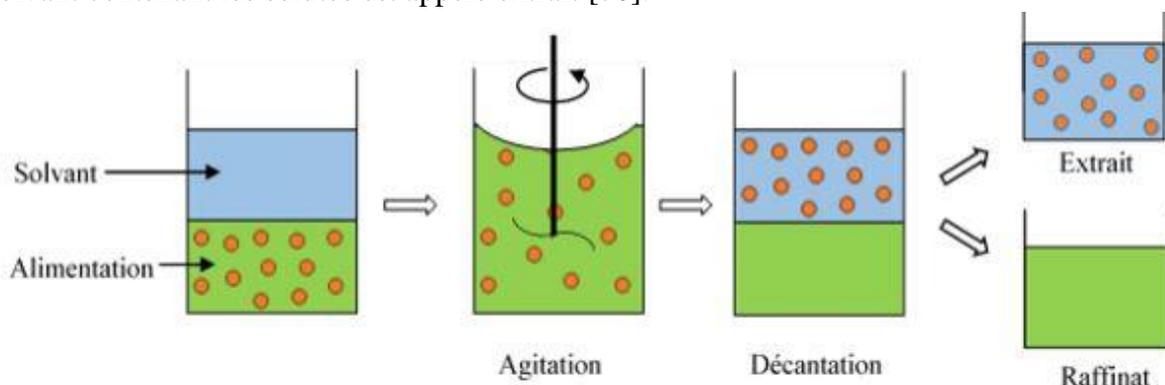


Figure 1-11: extraction liquide-liquide [70].

L'extraction solide-liquide (Figure (1-12)) permet d'extraire un ou plusieurs composés contenus dans la phase solide avec des solvants, comme dans le cas de l'extraction de solutés de plantes. Le solide appauvri est appelé le résidu et la solution contenant le solvant d'extraction et les solutés est l'extrait [70].

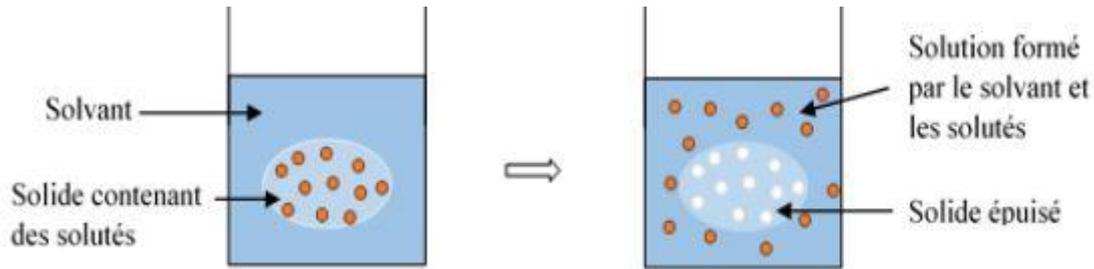


Figure 1-12: extraction solide-liquide [70].

### 1.4.1 L'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est une opération unitaire qui extrait, élimine ou dissout un ou plusieurs composés contenus dans un solide dans un liquide [71]. C'est-à-dire le mouvement physique ou l'échange de substances entre une phase solide contenant un composé extractible et une phase d'extraction ou liquide [72].

Lorsque le solvant d'extraction et le solide entrent en contact, le composé extractible se dissout et passe dans la phase d'extraction, la quantité de soluté dans le solide diminue et augmente dans le solvant, et la migration s'arrête lorsque les concentrations des deux phases atteignent l'équilibre. Dans le cas du renouvellement du solvant, cela continue jusqu'à ce que les solides soient épuisés par le solvant [73].

Le contact entre les deux phases peut s'effectuer à co-courant ou à contre-courant. Une extraction peut être discontinue, continue ou semi-continue. L'extraction peut se réaliser à un seul étage théorique ou en utilisant plusieurs étages [74].

### 1.4.2 Transfert de matière et cinétique d'extraction

Le transfert de masse se produit dès que la phase solide et la phase d'extraction entrent en contact. Un ou plusieurs composés contenus dans un solide se déplacent progressivement dans la phase liquide [70]. La vitesse d'extraction est la masse de soluté par unité de temps ou la fraction de solides par unité de temps, elle dépend de 4 processus consécutifs [75] (Figure (1-13)):

- la pénétration du solvant dans la phase solide (a) ;
- la solubilité du soluté dans le solvant (b) ;
- la diffusion du soluté dissout dans le solvant vers l'extérieur de la phase solide (c) ;
- le transfert du soluté par diffusion et convection vers le cœur de la phase liquide (d).

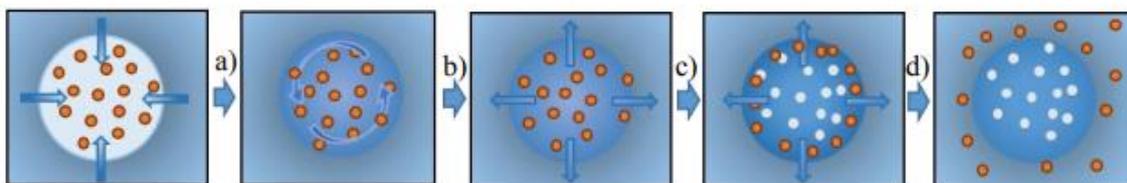


Figure 1-13: Schéma explicatif des étapes de transfert de soluté [70].

La durée de l'extraction solide - liquide est déterminée par l'étape la plus lente qui contrôle la vitesse de l'opération. Le plus souvent il s'agit de l'étape de diffusion interne dans la matrice végétale.

### 1.4.3 Facteurs influençant l'extraction solide-liquide

Plusieurs facteurs peuvent influencer une extraction solide-liquide, à savoir :

#### 1.4.3.1 La taille des particules

En général, les particules végétales se présentent sous diverses formes, telles que plates, cylindriques ou sphériques. Cependant, pour simplifier les équations, la forme est plus souvent assimilée à une sphère.

La taille des particules est un facteur qui affecte le taux d'extraction. Pour faciliter l'extraction, la surface de contact solide-solvant doit être la plus grande possible d'où le taux d'extraction et la taille des particules sont inversement proportionnels, c'est-à-dire plus la taille de la particule contenant le soluté diminue, plus il y a de surfaces d'échange et donc plus le taux d'extraction augmente, il faut donc travailler avec de petites particules. Cependant, si la granulométrie est trop fine, certains matériaux peuvent s'encrasser lors du traitement, entraînant des problèmes techniques ou de mouillage [75].

#### 1.4.3.2 Nature de solvant

Un solvant est, par définition, une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Un solvant d'extraction est choisi en fonction de :

- Ses propriétés physiques : densité, viscosité, point d'ébullition, chaleur spécifique, etc. déterminant les conditions de l'épuisement, vitesse d'écoulement et de filtration, conditions de distillation et de concentration, pertes par volatilisation ;
- La nature des principes à dissoudre ;
- Ses caractéristiques économiques et son prix de revient [73].

#### 1.4.3.3 Température

Il est difficile de déterminer simplement l'effet de la température sur le processus d'extraction. Dans la plupart des cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement d'extraction, ceci pour quatre principales raisons, car la chaleur :

- Facilite l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires par dénaturation ;
- Fait augmenter les coefficients de diffusion ;
- Fait augmenter la solubilité des matières à extraire ;
- Fait diminuer la viscosité des solvants d'extraction, ce qui facilite non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation.

La limite supérieure de la température est imposée par le point d'ébullition du solvant, par les risques d'une :

- dénaturation des produits à extraire ;
- diminution de la sélectivité de l'extraction [73].

### 1.4.3.4 Agitation

Pour obtenir un bon rendement lors de l'extraction, la solution doit être homogène en utilisant un agitateur. Une bonne agitation conduit à une solubilisation plus rapide et diffusion homogène. Par conséquent, l'agitation a un effet important sur le transfert à l'interface de solides [75].

### 1.4.3.5 Temps d'extraction

Le temps de contact entre deux phases est également l'un des paramètres les plus importants à maîtriser. Ce paramètre est étroitement lié à la cinétique du processus d'extraction. La connaissance de la cinétique arrête l'extraction une fois le rendement souhaité est atteint et ne pas continuer l'opération, dans le but d'économiser de l'énergie [10].

## 1.4.4 Méthodes d'extraction

Il existe plusieurs façons d'extraire des biomolécules à partir de sources végétales, l'extraction à pression atmosphérique sans agitation et/ou chauffage, utilisée depuis longtemps, est considérée comme une méthode classique (conventionnelles) tandis que les nouvelles technologies sont appelées alternatives où nous trouvons des opérations sous pression (en utilisant comme solvants liquides pressurisés ou fluides supercritiques), ainsi que des techniques permettant d'intensifier l'extraction (par assistance d'ultrasons ou micro-ondes, par exemple) [10].

### 1.4.4.1 Méthodes classiques

L'extraction solide-liquide peut se faire par plusieurs méthodes (figure (1-14)), selon le mode de contact avec le solvant et sa température, nous pouvons citer :

➤ La percolation :

Consiste à laisser couler un solvant (généralement très chaud) sur un lit de solides finement divisés. La préparation du café relève de cette opération.

➤ La décoction :

Est l'opération dans laquelle le solide est plongé dans le solvant liquide mis en ébullition. Il s'agit d'une opération brutale qui doit être réservée à l'extraction de principes actifs non thermolabiles. Elle est cependant très rapide et parfois indispensable.

➤ L'infusion :

Est une décoction durant laquelle le solvant est chauffé sans être mis en ébullition, suivie du refroidissement du mélange. La préparation du thé est l'exemple type de cette opération.

➤ La macération :

Il s'agit d'une infusion dans un solvant à froid. L'opération prend généralement du temps et donne souvent des rendements modestes, mais c'est la seule méthode disponible pour isoler des ensembles de molécules fragiles. Pour être efficace, la macération peut durer de 4 à 10 jours. Cela peut présenter certains inconvénients en termes de fermentation ou de contamination bactérienne, en particulier si l'eau est utilisée comme solvant. Ces phénomènes

peuvent conduire à une dégradation rapide des molécules actives. Pour éviter ou réduire ces inconvénients, la macération peut être réalisée dans un récipient couvert totalement à l'abri de la lumière et dans certains cas au réfrigérateur.

➤ La digestion :

Est une macération à chaud, cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie. Il s'agit d'une opération plus rapide que la précédente et ne cause généralement pas de problèmes de conservation ou de contamination bactérienne.

➤ L'élution :

Consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. Elle est fréquemment utilisée dans les méthodes d'analyse [73].

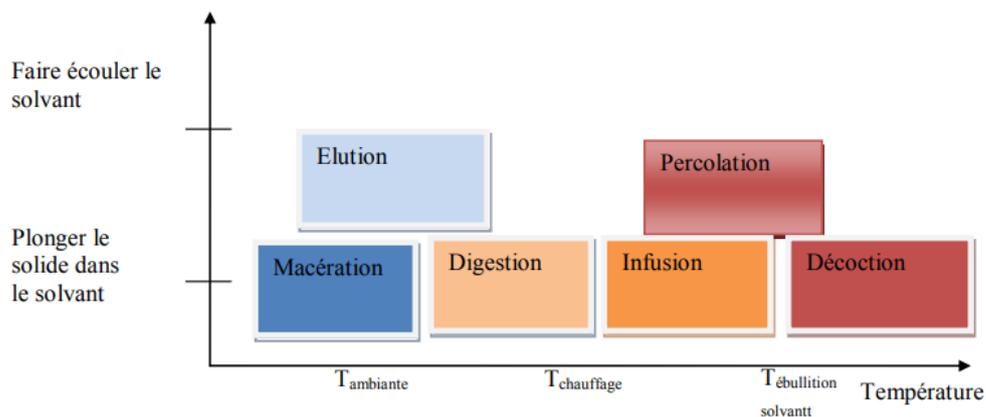


Figure 1-14: Schéma des différents modes d'extraction en fonction de la température et du contact avec le solvant [73].

### 1.4.4.2 Méthodes alternatives

Il existe maintenant un besoin croissant de développer de nouvelles méthodes d'extraction qui peuvent réduire le temps d'extraction, réduire la consommation d'énergie et de solvants organiques et réduire la pollution de l'environnement. Ces opérations sont considérées comme des éco-extractions verte (Green extraction), tel que : l'extraction assistée par micro-ondes et l'extraction par ultrasons.

➤ Extraction par micro-ondes :

La matrice solide est plongée dans un solvant chauffé par des micro-ondes, avec leur aide, le solvant est chauffé très rapidement et avec un minimum d'énergie, le chauffage est généralement répété plusieurs fois avec des périodes de refroidissement pour éviter l'ébullition. L'efficacité de cette méthode se rapproche de celle de l'extraction Soxhlet traditionnelle, mais présente l'avantage de pouvoir être réalisée beaucoup plus rapidement [10].

➤ Extraction par ultrasons :

Les ondes sonores supérieures à 20 kHz, contrairement aux ondes électromagnétiques, produisent des vibrations mécaniques sous la forme de changements brusques de pression dans les solides, les liquides ou les gaz. Les ondes sonores peuvent se propager dans la matière et impliquer des cycles d'expansion et de contraction lorsqu'elles se propagent dans un milieu. L'expansion peut produire des bulles qui se forment, grossissent et s'effondrent dans un liquide, qui explosent lorsqu'une taille critique est atteinte. Ce processus est appelé "cavitation".

Les principaux avantages de l'utilisation des ultrasons dans l'extraction de solide-liquide incluent :

- L'augmentation de la cinétique et du rendement d'extraction ;
- Réduction de la température de fonctionnement permettant l'extraction des composés thermolabiles ;
- Faible coût de l'appareillage et facilité de l'opération par comparaison à d'autres nouvelles techniques d'extraction telles que l'extraction assistée par micro-ondes ;
- Possibilité d'utilisation de n'importe quel solvant ce qui permet d'intervenir dans l'extraction d'une large variété de composés naturels [10, 73].

## **Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les techniques utilisées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage à différentes concentrations, sur la corrosion de l'acier, dans un milieu corrosif de chlorure d'hydrogène HCl (0,5M).

Par la suite, nous décrivons les conditions expérimentales et les différents montages que nous avons utilisés lors de la réalisation de cette étude.

## 2 Chapitre 2 : Techniques d'étude et conditions expérimentales

### 2.1 Techniques d'étude

Pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage, deux types de méthode ont été retenus : La gravimétrie et les méthodes électrochimiques.

La technique de perte de masse a été étudiée en premier lieu pour déterminer les meilleures concentrations de l'extrait, par la suite des concentrations obtenues sont réévaluées par les techniques électrochimiques stationnaires et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) afin de connaître le mécanisme d'inhibition et le mode d'action de l'inhibiteur testé.

#### 2.1.1 La gravimétrie

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important, elle est largement utilisée dans l'industrie chimique pour évaluer la vitesse (équation 2-1) et le taux de corrosion, ainsi que l'efficacité inhibitrice, cependant elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Son principe repose sur la mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface ( $s$ ), pendant un temps d'immersion ( $\Delta t$ ), dans une solution corrosive maintenue à une température constante [76, 77] :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho s \Delta t} \quad (2-1)$$

Avec :

$v_{corr}$  : Vitesse de corrosion (cm/an) ;

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$  : Perte de masse (g/an) ;

$\rho$  : Masse volumique du métal (g/cm<sup>3</sup>) ;

$s$  : Surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm<sup>2</sup>).

L'efficacité inhibitrice (EI) est donnée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \left[ \frac{W - W_{inh}}{W} \right] * 100 \quad (2-2)$$

Où :  $W$  et  $W_{inh}$  sont les valeurs de la perte de masse de l'acier après immersion, sans et avec inhibiteur, respectivement.

### 2.1.2 Les méthodes électrochimiques

Comme la technique de perte de masse, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion, des tests supplémentaires sont appliqués, appelés tests électrochimiques qui fournissent des indications intéressantes sur le mécanisme et le mode d'action des inhibiteurs. Les méthodes électrochimiques utilisées peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthode stationnaire ;
- Méthode transitoire.

#### 2.1.2.1 Les méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état en pseudo-équilibre.

##### 2.1.2.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Aussi appelé potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre. Il s'agit d'une grandeur électrochimique qui peut être mesurée immédiatement, une fois le métal est plongé dans une solution électrolytique en présence d'une électrode de référence, il a tendance à se dissoudre et à se charger électriquement, au bout d'un certain temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) [33].

Donc, le potentiel en circuit ouvert est le potentiel établi entre l'électrode de travail (la surface métallique à étudier) et l'environnement, par rapport à une électrode de référence, qui est placée dans l'électrolyte à proximité de l'électrode de travail [78].

##### 2.1.2.1.2 Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation potentiodynamique est l'une des techniques les plus largement utilisées pour mesurer la corrosion des échantillons où les tracés courant-tension permettent de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps, d'estimer la vitesse de corrosion et l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique de l'électrode de travail [79].

Les courbes voltampérométriques (Figure (2-1)) ou tracés potentiodynamiques  $I = f(E)$  sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique à l'aide d'un potentiostat, en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et la contre-électrode [21].

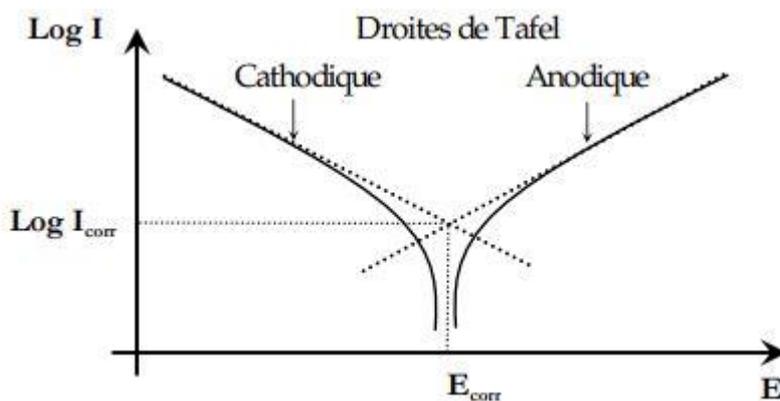


Figure 2-1: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [38].

Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion du métal, cette courbe permet également de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode en donnant avec précision les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la densité de courant ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) ainsi que la résistance de polarisation ( $R_p$ ). Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel [38, 80].

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### 2.1.2.2 Méthode transitoire

Les méthodes stationnaires sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et diffèrent les unes des autres par le type de signal appliqué : une impulsion ou une modulation [81, 82].

#### 2.1.2.2.1 La chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution dans le temps de la densité de courant  $i$  sous l'effet du potentiel  $E$  appliqué à l'électrode de travail.

#### 2.1.2.2.2 La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La force de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) par rapport aux techniques précédentes est de distinguer les phénomènes réactionnels dans une large gamme de fréquences et de temps : Les processus électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents

(transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [83]. Il est donc possible de décrire le mécanisme d'action de l'inhibiteur et les différentes propriétés des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution [84].

a- Principe :

Le principe consiste à enregistrer la réponse électrique du système d'électrodes lorsque celui-ci est soumis à une perturbation variable soit en mode potentiostatique, en imposant un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et de fréquence donnée, le signal de sortie est donné en courant, soit en mode galvanostatique, dans ce cas, la réponse est enregistrée en potentiel. Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique [85].

Cette méthode d'analyse repose sur le concept d'une fonction de transfert couplant la réponse du système à une perturbation du signal d'entrée (Figure (2-2)). A condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps. Cependant, les systèmes électrochimiques étudiés étant souvent non linéaires et également instables dans le temps, certaines précautions doivent être prises. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé (Figure (2-3)) [4].

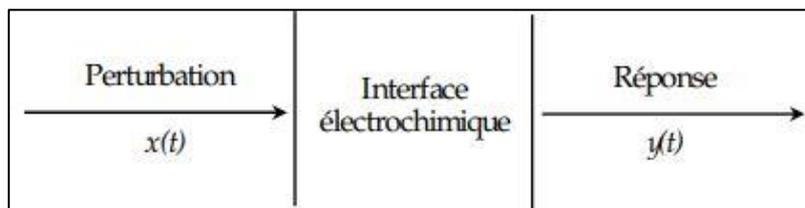


Figure 2-2: Schéma de fonction de transfert [38].

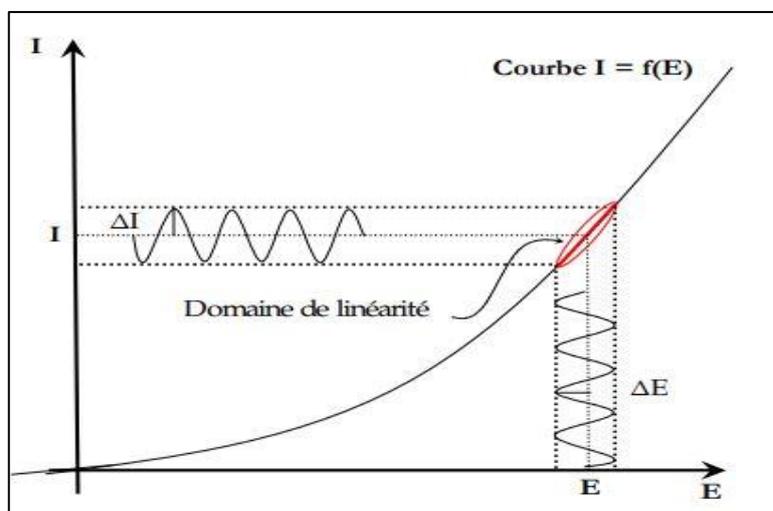


Figure 2-3: Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire [38].

D'où l'impédance électrochimique est donnée par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (2-3)$$

Avec :  $\Delta E(\omega)$  est la perturbation imposée à un potentiel choisi  $E_0$  ;

$\Delta I(\omega)$  est la réponse en courant du système étudié avec une composante continue  $I_0$ .

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (2-4)$$

Où

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad (2-5)$$

$|Z|$  étant le module de l'impédance,  $\varphi$  le déphasage,  $Z_{\text{Re}}$  la partie réelle et  $Z_{\text{Im}}$  la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = |Z_{\text{Re}}|^2 + |Z_{\text{Im}}|^2 \quad (2-6)$$

Avec :  $Z_{\text{Re}} = |Z| \cos \varphi \quad (2-7)$

et  $Z_{\text{Im}} = |Z| \sin \varphi$  , (2-8)

où  $\varphi = \arctan \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}}$  (2-9)

a- Représentation :

La réponse enregistrée est convertie en termes de résistances et représentée en séparant la composante résistive (partie réelle) de la composante capacitive (partie imaginaire), le signal est ensuite tracé suivant la représentation classique des nombres complexes : diagrammes de Nyquist ou de Bode, sur lesquelles certaines représentations, phénomènes ou comportements ressortent plus facilement [86].

- Plan de Bode :

Dans ce cas, le logarithme du module ( $\log |Z|$ ) de l'impédance et le déphasage ( $\varphi$ ) sont tracés en fonction de logarithme de la fréquence ( $\log (f)$ ). Il offre la vision complète du domaine de fréquence pour identifier certains phénomènes caractéristiques. (Figure (2-4))

- Plan de Nyquist :

En plaçant les valeurs  $Z_{\text{Re}}$  en abscisse et  $-Z_{\text{Im}}$  en ordonnée, en électrochimie, on préfère représenter :

$-\text{Im}(Z)$  en fonction de  $\text{Re}(Z)$ , car la plupart des systèmes ont une réponse capacitive.

Les diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées. (Figure (2-4))

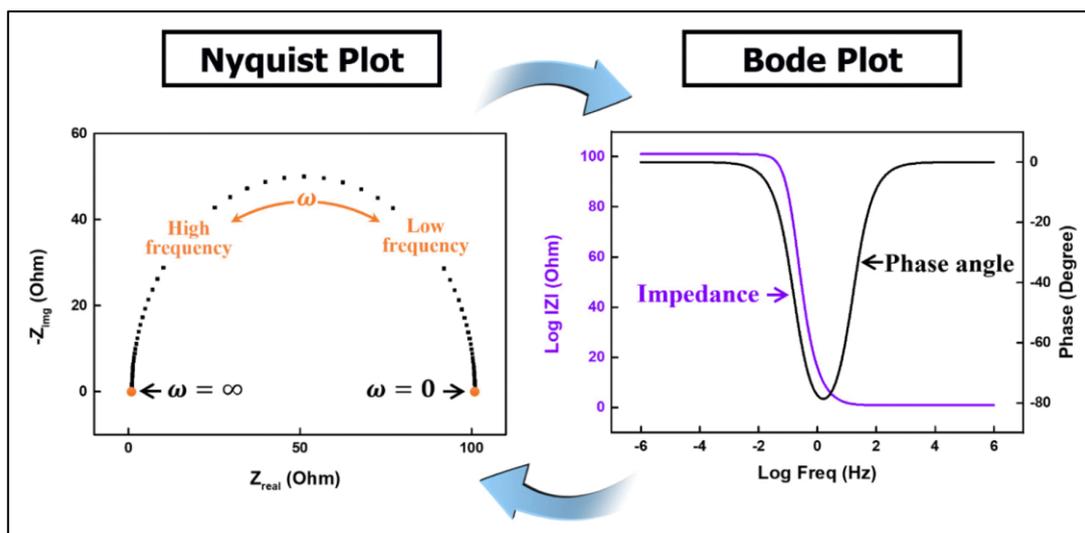


Figure 2-4: Représentation de l'impédance électrochimique avec le diagramme de Nyquist et de Bode [86].

Ces deux méthodes de représentation de l'impédance fournissent des visualisations différentes des résultats, mais restent complémentaires. Si les informations observées aux hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist, la représentation de Bode est recommandée dans ce cas, car elle permet une meilleure visualisation des points d'inflexion du module de l'impédance. 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 [38].

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) est la limite à hautes fréquences (high intercept) ;
- La résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ), est obtenue par l'interception du cercle basse fréquence avec l'axe des réels (Re (Z)) (low intercept) [87].

#### b- Interprétations des diagrammes de Nyquist et circuit électrique équivalent

L'impédance d'un système électrochimique, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. Nous pouvons donc associer à ce système un circuit électrique équivalent (CEE) où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques [88].

Pour ce faire, il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle [9].

✓ Transfert de charge :

Soit le cas simple d'une réaction d'échange électronique pour un couple rédox en solution, où seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique, l'interface électrode/électrolyte se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté  $C_{dc}$  ; le comportement en régime dynamique d'une réaction redox dans ce cas est donc analogue à celui du circuit électrique, appelé circuit de Randles généralisé. (Figure (2-5))

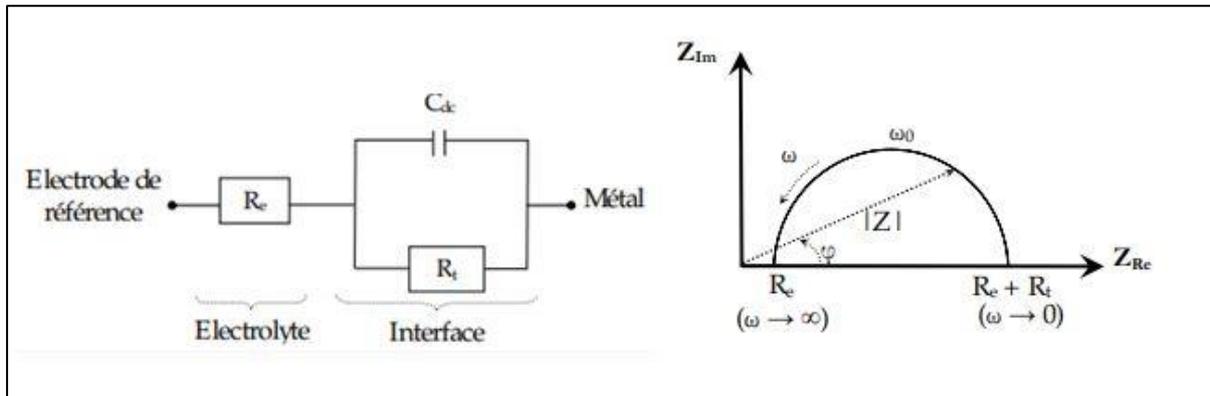


Figure 2-5: Circuit électrique de Randles généralisé et diagramme de Nyquist équivalent pour le cas d'un processus de transfert de charge uniquement [38].

Le circuit comprend également une résistance de transfert de charge liée à la dissolution ( $R_{tc}$ ), ainsi qu'une résistance d'électrolyte ( $R_e$ ) représentant la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence lors du passage du courant. Notons que  $C_{dc}$  et  $R_{tc}$  sont introduites en parallèle pour montrer que le courant total qui traverse l'interface est égale à la somme des contributions distinctes du processus faradique (le courant faradique correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû à une réaction électrochimique) et de la charge de double couche (courant capacitif dû à une modification de la répartition des charges à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la (figure (2-5)).

L'interface peut être représentée dans le diagramme de Nyquist par un demi-cercle attribuable au processus de transfert de charge, translaté sur l'axe des réels. Pour les valeurs  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$  la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de  $R_{tc}$  et de  $R_e$ .

Ce circuit est représentatif d'un cas simple mais d'autres phénomènes physiques tel que la diffusion ou la présence d'une couche d'oxyde pouvant compliquer le schéma électrique équivalent [35, 38, 89].

✓ Adsorption :

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire lente d'adsorption d'une espèce (réactifs, produits de réactions et inhibiteurs de corrosion) peut avoir lieu à l'électrode.

Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représentée dans le plan de Nyquist, par d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (boucle inductive) [90], elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles (Figure (2-6)) [91].

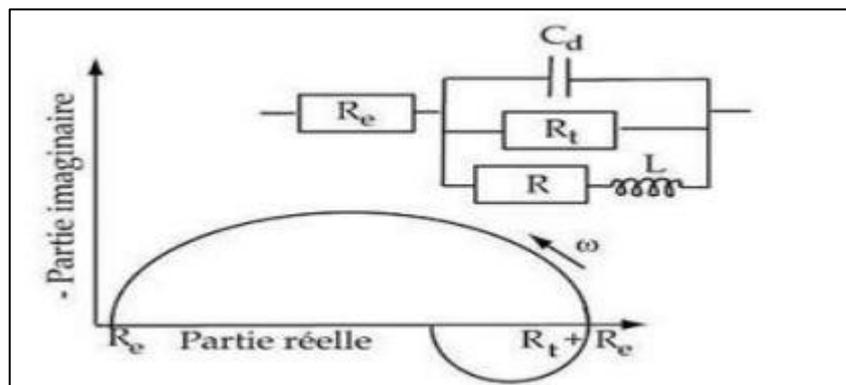


Figure 2-6: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [35].

✓ Diffusion :

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent mesurable aux basses fréquences. Dans ce cas, l'impédance faradique se décompose en deux termes : la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et l'impédance de diffusion  $Z_d$  (Figure (2-7)).

Le circuit électrique équivalent est connu sous le nom de circuit de Randles. Si on fait l'hypothèse d'une couche de diffusion semi-infinie, cette impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg.

L'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences. Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur (Figure (2-7)) [92].

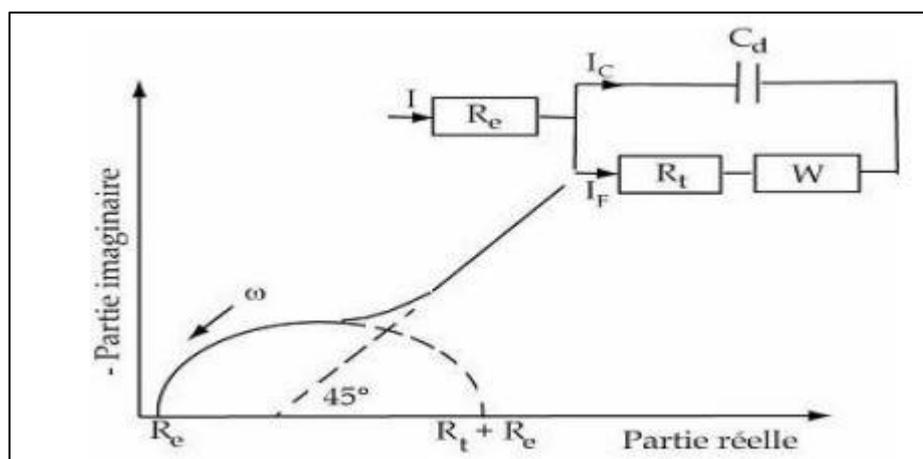


Figure 2-7: Représentation d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant [35].

✓ **Hétérogénéité de surface :**

Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités dans l'électrode, qui sont dues à plusieurs facteurs, tels que la rugosité de surface correspondant à des irrégularités géométriques, ou des inhomogénéités chimiques.

Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure (2-8)) [93].

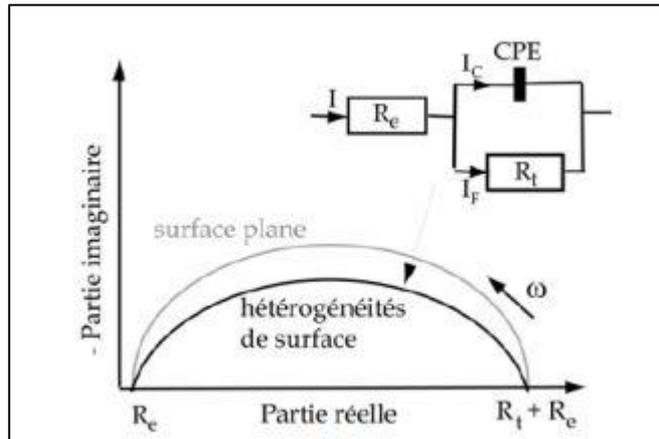


Figure 2-8: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [35].

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur de  $n$ . Si  $n$  est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour  $n = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [94, 95].

## 2.2 Conditions expérimentales

### 2.2.1 L'acier

- Composition :

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier doux dont la composition chimique (pourcentage massique) est donnée dans le tableau (2-1).

Tableau 2-1: Composition chimique de l'acier en % massique [13].

Elément	Fe	C	Si	Mn	P	S	Mo
Teneur	97-98	0.15-0.26	<0.35	<1.5	<0.035	<0.04	0.4-0.6

- Préparation de l'échantillon :

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries (de 200 à 1200  $\mu\text{m}$ ) afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée afin d'éliminer les grains de suspensions qui pourrait éventuellement rester à la surface, puis sécher à l'air libre.

### 2.2.2 Cellule électrochimique

Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un montage classique qui comprend une cellule en verre et à double paroi et à un seul compartiment et de trois électrodes. (Figure (2-9))

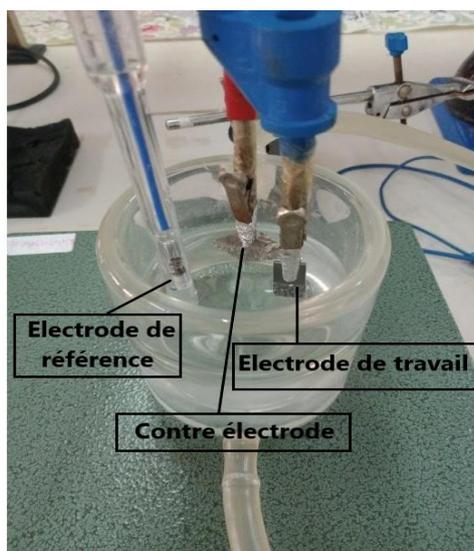


Figure 2-9: Cellule en verre à trois électrodes.

- La cellule :

Elle est en verre pyrex à double paroi, de contenance environ 100 ml, ayant une entrée sortie pour une éventuelle recirculation d'un fluide thermostaté. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée et rincée à l'eau distillée.

- Electrode de travail :

Qui est l'échantillon à analyser, il s'agit d'une plaque en acier doux. Les échantillons (électrodes) destinés aux tests électrochimiques ont été immergés dans la solution corrosive de telle façon qu'uniquement une section de 1  $\text{cm}^2$  est exposée à la solution électrolytique.

- Electrode de référence :

Elle est en sulfate mercureux saturé dans un milieu en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  qui plonge dans la solution de sulfate (ESS), caractérisée par la chaîne électrochimique :  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$

saturé. Celle-ci présente un potentiel de + 0,6513 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ENH) à 25 °C. Elle est placée près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique.

- Contre électrode :

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une plaque de platine de grande surface comparativement à l'électrode de travail, son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule électrochimique sans limitation.

### 2.2.3 Milieu

Pour étudier et caractériser l'efficacité de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage sur la protection contre la corrosion de l'acier doux, une solution contenant du chlorure d'hydrogène a été testée comme milieu corrosif. A cet effet, une solution de chlorure d'hydrogène (*HCl*) à 0,5M a été préparé à partir d'une solution commerciale à 37%.

### 2.2.4 L'inhibiteur vert

#### 2.2.4.1 La matière végétale

Afin de valoriser les déchets naturels, les extraits de feuilles d'olivier sauvage ont été utilisées comme inhibiteur de corrosion lors de cette étude, ce choix a été guidé par plusieurs facteurs tels que la disponibilité, la non toxicité...

- Prétraitement :

Avant de procéder à l'extraction, la matière végétale a été lavée à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace de pollution extérieure. Puis un séchage a été effectué en deux étapes : dans un premier temps, l'échantillon a été séché à l'air libre, à température ambiante, puis soumis à un deuxième séchage dans une étuve à une température de 40°C, sans détériorer ses composantes. Par la suite, un broyeur à lames a été utilisé pour broyer et diviser les feuilles, pour augmenter la surface d'échange entre le solide et le solvant et faciliter l'extraction. Enfin, la poudre a été tamisée pour garder que les particules ayant un diamètre inférieur à 1 mm.

#### 2.2.4.2 L'extraction assistée par ultrason

Une technique d'extraction utilisant les ultrasons qui, par la propagation des vibrations mécaniques, forment des bulles de cavitation qui se dégonflent au voisinage des parois cellulaires. Ceci produit des micro-jets ultra-rapides de liquide, permettent de détruire la cellule et d'en extraire les composés d'intérêt.

L'extraction par ultrasons permet non seulement d'obtenir des rendements plus élevés par rapport aux techniques d'extraction traditionnelles, mais également de réduire la consommation d'énergie et d'obtenir des extraits de haute qualité.

- Dispositif expérimental :

L'extraction à ultrasons nécessite un dispositif capable de générer des ondes ultrasonores à travers le solvant dans lequel la matière végétale est immergée, comme un bain à ultrasons.

- Bain à ultrasons :

Le bain ultrasonique est composé uniquement d'une cuve. Certains paramètres supplémentaires sont disponibles pour le bain ultrasonique, comme la fonction de chauffage qui favorise la séparation et la fonction de dégazage qui permet d'éliminer les bulles en suspension dans le liquide. (Figure (2-10))



Figure 2-10: Bain ultrasonique.

- Protocole :

L'inhibiteur vert est obtenu en mélangeant 10 g de la poudre sèche avec 100 ml d'eau distillée dans un bécher, chauffé dans un bain à ultrason à une température de 80°C, pendant 45 minutes à une fréquence de 35kHz. Par la suite, le mélange est refroidi puis séparé par filtration sous vide (Figure (2-11)).

La phase liquide est récupérée et conservée à froid et à l'abri de la lumière.



Figure 2-11: Les différentes étapes de l'extraction des feuilles d'olivier sauvage.

Pour déterminer la concentration de l'extrait (la masse par rapport au volume), 1 mL de l'extrait a été pris afin de le sécher dans une étuve à une température de 40°C, par la suite le mélange a été pesé chaque 24h pendant 3 jours (jusqu'à ce que la masse soit constante).

L'utilisation de cette méthode, nous a donné une concentration de 0,25 g.L<sup>-1</sup>.

### 2.3 Dispositifs expérimentaux

Deux montages ont été utilisés lors de la réalisation de cette étude :

#### 2.3.1 Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique :

Schématisé par la (figure (2-12)), ce montage est constitué de :

- Une cellule de mesures :  
Décrite précédemment (paragraphe (2.2.2)), elle comporte essentiellement la cellule en verre, l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode ;
- Un bain marie :

Il s'agit d'un petit réservoir de stockage d'eau alimenté par une pompe à température contrôlée. Cette eau agit comme un fluide thermostatique pour maintenir la température de l'électrolyte au niveau souhaité ;

- Un potentiostat de type PGP 201 assisté par un micro-ordinateur :

Cela permet d'effectuer plusieurs mesures électrochimiques (potentiostatique, chronopotentiométrie, galvanostatique, saut de potentiel, etc). Ce potentiostat est piloté par le logiciel Voltmaster qui permet l'acquisition des résultats expérimentaux et leur traitement éventuel.

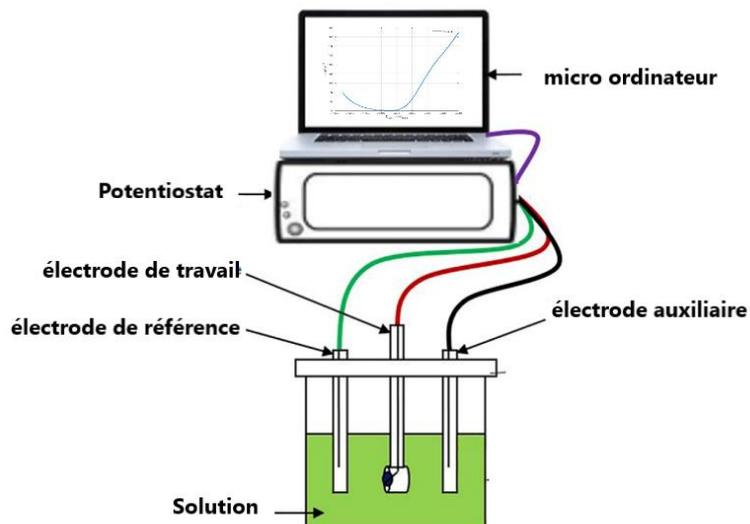


Figure 2-12: Dispositif expérimental de mesure potentiodynamique, potentiostatique et galvanostatique.

### 2.3.2 Dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique

Le montage utilisé pour cette étude est illustré sur la figure (2-13). Il se compose essentiellement d'un impédancemètre AUTOLAB qui intègre à la fois le potentiostat et le galvanostat. Cet analyseur de fréquence est contrôlé par le logiciel ANOVA pour contrôler et effectuer des mesures d'impédance. La fréquence de mesure et le nombre de points sont ajustés automatiquement. Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées sous contrôle potentiostatique au moins trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

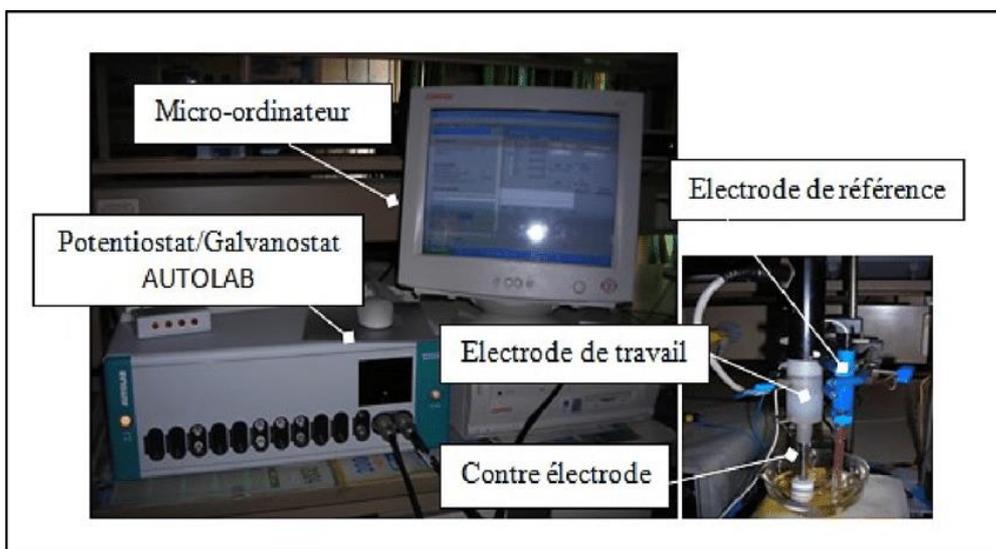


Figure 2-13: Dispositif expérimental utilisé dans la SIE.

## **Chapitre 3 : Résultats et discussion**

Ce chapitre porte principalement sur l'étude des performances de l'extrait de feuille d'olivier sauvage nommé scientifiquement " *Olea europea var sylvestris* " obtenu par extraction ultrasonique, lors de la protection de l'acier doux dans un milieu corrosif de chlorure d'hydrogène (HCl 0,5 M). Pour atteindre cet objectif, nous avons effectué une étude gravimétrique, et des mesures électrochimiques stationnaires afin d'extraire les paramètres électrochimiques et de déduire le type d'inhibiteur, alors que le mécanisme d'inhibition est déterminé par une méthode transitoire dite spectroscopie d'impédance électrochimique.

Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur vert.

### 3 Chapitre 3 : Résultats et discussion

#### 3.1 Etude gravimétrique

La gravimétrie est la plus ancienne méthode d'analyse qui représente une première alternative pour l'étude de l'efficacité inhibitrice des métaux dans les électrolytes. Elle se caractérise par une mise en œuvre relativement simple qui ne nécessite pas d'équipement important. [96] Son principe est basé sur l'immersion de l'échantillon à étudier dans le milieu corrosif considéré (après sa pesé) et suivre sa masse en fonction du temps afin de déterminer la perte de poids, et l'efficacité inhibitrice (EI(%)).

Dans ce travail, nous avons effectué des mesures gravimétriques sur des plaques d'acier doux, dans le milieu HCl (0,5 M) en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage de telle sorte que toutes les surfaces soient en contact avec le milieu corrosif. Les plaques d'acier ont été retirées, séchées et pesées avec précision, chaque 24 heures pendant 6 jours.

L'ensemble des résultats obtenus de la perte de poids et de l'efficacité inhibitrice en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage dans le milieu HCl 0,5M après 6 jours d'immersion, est présenté sur les figures (3-1) et (3-2).

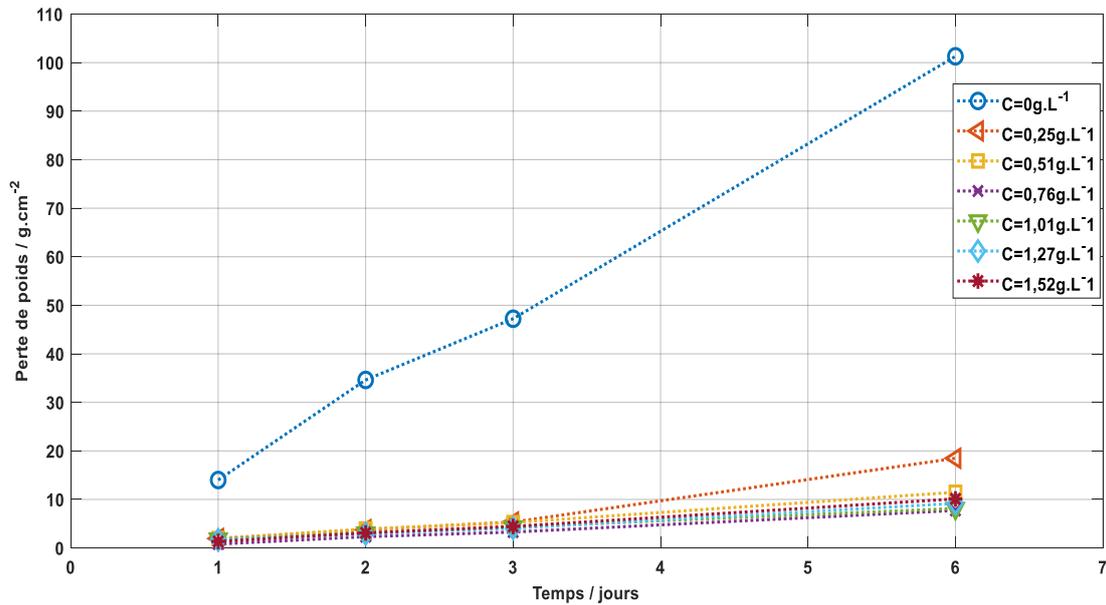


Figure 3-1 : Variation de la perte de poids de l'acier doux dans HCl 0,5M en fonction du temps et de la concentration de l'extrait

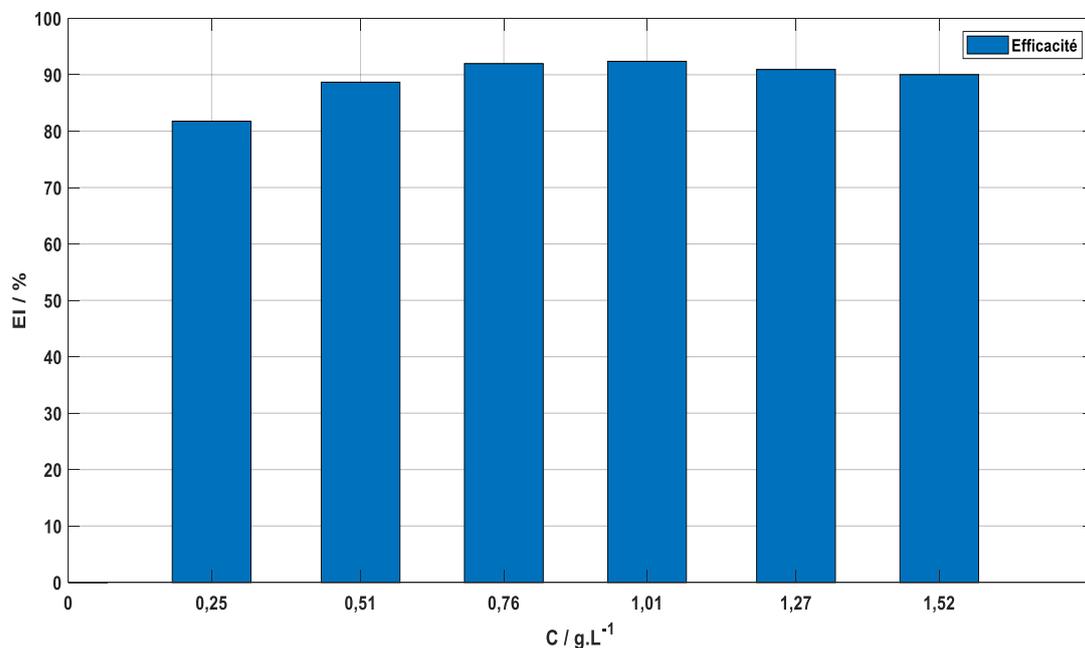


Figure 3-2: Efficacité inhibitrice de l'acier doux après 6 jours d'immersion dans HCl 0,5 ml sans et avec différentes concentrations de l'extrait

L'analyse des résultats obtenus montre clairement que lorsque la concentration de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage augmente, les valeurs de la perte de poids diminuent tandis que celles obtenues pour l'efficacité inhibitrice EI (%) augmentent, pour atteindre une valeur maximale de l'ordre de 92% pour une concentration de 0,76 g.L<sup>-1</sup> après 6 jours d'immersion. Ce comportement peut s'expliquer par la grande quantité d'extrait adsorbé à la surface du métal, recouvrant les sites actifs de la surface et provoquant ainsi la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité à la surface du métal [97,98]. Au-delà de cette concentration, l'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage diminue. Ce qui peut s'expliquer par un excès de molécules (désordre moléculaire) qui se propage rapidement dans

toutes les directions. Par conséquent, l'inhibiteur ne peut pas être adsorbé sur la surface métallique, ce qui empêche la formation d'une couche barrière et donc augmenter la réactivité du métal [99].

### 3.2 Etude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par la perte de poids renseigne uniquement sur la concentration optimale d'inhibiteur, et ne donne pas accès aux mécanismes impliqués dans la corrosion. Cependant, les méthodes électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.) sont des méthodes plus complètes pour étudier la base des phénomènes de corrosion. Les aspects quantitatifs de ces techniques permettent d'accéder à des cinétiques et des valeurs qui décrivent l'état du système (capacité double couche, résistance de transfert de charge, etc.).

#### 3.2.1 Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps

La surface de l'acier est composée d'un grand nombre de micro piles, donc elle devient le siège d'un ensemble de réactions élémentaires où les électrons sont émis dans la zone anodique et consommés dans la zone cathodique. Le comportement des matériaux (corrosion ou passivation) peut être distingué lorsqu'ils sont exposés à des milieux corrosifs en suivant le potentiel de circuit ouvert [100].

Avant d'étudier de manière approfondie le phénomène de corrosion de l'acier, il est très intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps dans le milieu HCl contenant diverses quantités d'inhibiteur (allant de 0,25 à 1,52 g.L<sup>-1</sup>). En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution.

Cette mesure permet également de connaître le temps d'immersion nécessaire pour établir le régime stationnaire nécessaire aux mesures d'impédance électrochimique [101]. Cependant, la valeur de potentiel mesuré (potentiel libre), ne renseigne pas sur la cinétique électrochimique et donc ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

Le potentiel de corrosion de l'acier doux a été suivi pour différentes concentrations de l'inhibiteur dans le milieu HCl (0,5M), pendant deux heures à température ambiante (T = 25 °C). Les courbes obtenues sont présentées sur la figure (3-3). A titre de comparaison, la courbe obtenue dans le milieu d'étude sans inhibiteur est également tracée.

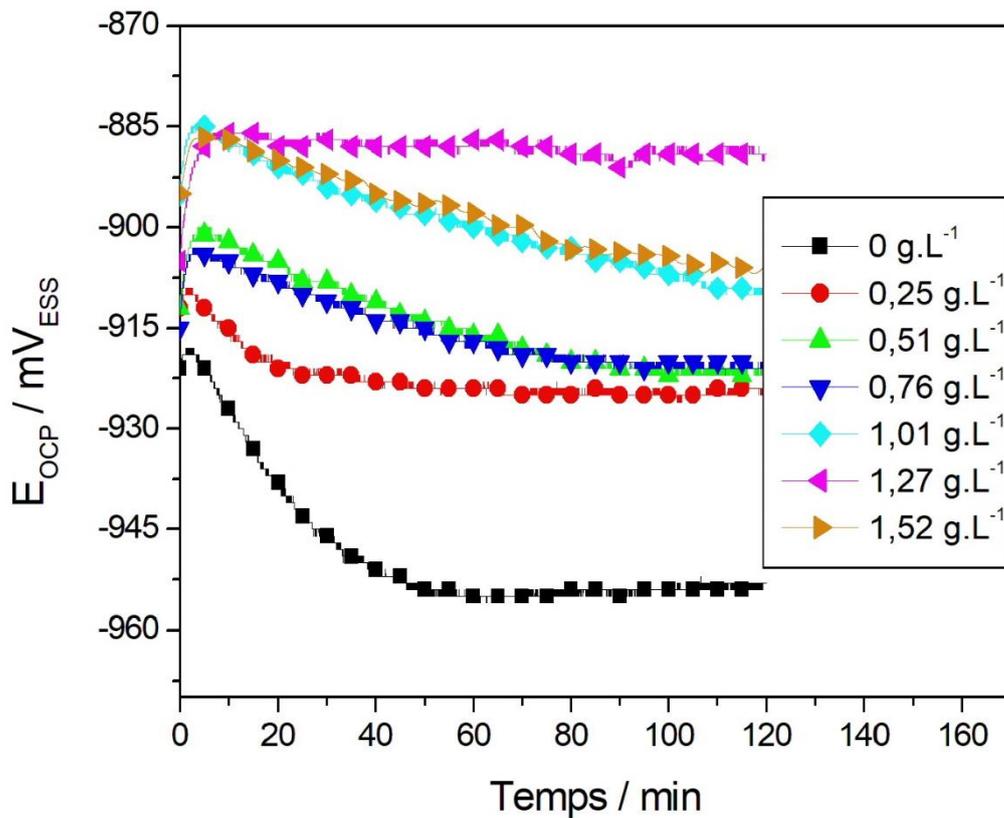


Figure 3-3 Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de l'acier doux immergé dans 0,5M HCl sans et en présence de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage.

Nous pouvons distinguer deux comportements différents de l'acier doux immergé dans la solution HCl 0,5M :

- En absence d'inhibiteur :  
L'évolution du potentiel de l'acier tend vers des valeurs plus négatives qui caractérise la formation de produits de corrosion sur la surface (dégradation de métal).

- En présence d'inhibiteur :  
Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur vert, le potentiel devient plus positif (plus noble) en raison de l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage sur la réaction anodique qui se traduit par la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique qui peut être attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites actifs du métal [102]. D'après ce résultat, nous pouvons conclure que notre inhibiteur est plutôt d'une action de tendance anodique.

### 3.2.2 Courbes de polarisation

La technique de courbes de polarisation est principalement utilisée pour étudier la cinétique de la réaction de corrosion où les données cinétiques, à savoir le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ), et la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) peuvent être déterminées à partir de l'extrapolation de Tafel des courbes de polarisation, dans lesquelles  $i_{corr}$  est fréquemment utilisé pour calculer l'efficacité d'inhibition (EI), donnée par l'équation (3-1) :

$$EI(\%) = \left[ \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right] * 100 \quad (3-1)$$

Où :  $i_{corr}$  et  $i_{corr(inh)}$  correspondent respectivement aux densités de courant enregistrées dans la solution de HCl 0,5M en absence et en présence de l'inhibiteur. Ces courants ont été déterminés par l'intersection des tangentes aux courbes anodiques et cathodiques au niveau du potentiel de corrosion.

$E_{corr}$  est également utilisé pour déterminer le type d'inhibiteur, en le comparant avec la valeur de  $E_{corr}$  de solution témoin sans inhibiteur. En général, si la différence de potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) par rapport à la valeur du blanc est inférieur à 85 mV, l'inhibiteur est de type mixte [103, 104]. Dans le cas contraire, l'inhibiteur peut être considéré de type anodique ou cathodique [105].

Pour évaluer d'avantage l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage sur le comportement à la corrosion de l'acier doux, des mesures de polarisation ont été effectuées à température ambiante sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur à une vitesse de balayage de 1 mV/s, dans l'intervalle de potentiel de -1250 à -500 mV<sub>ESS</sub>, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (3-4).

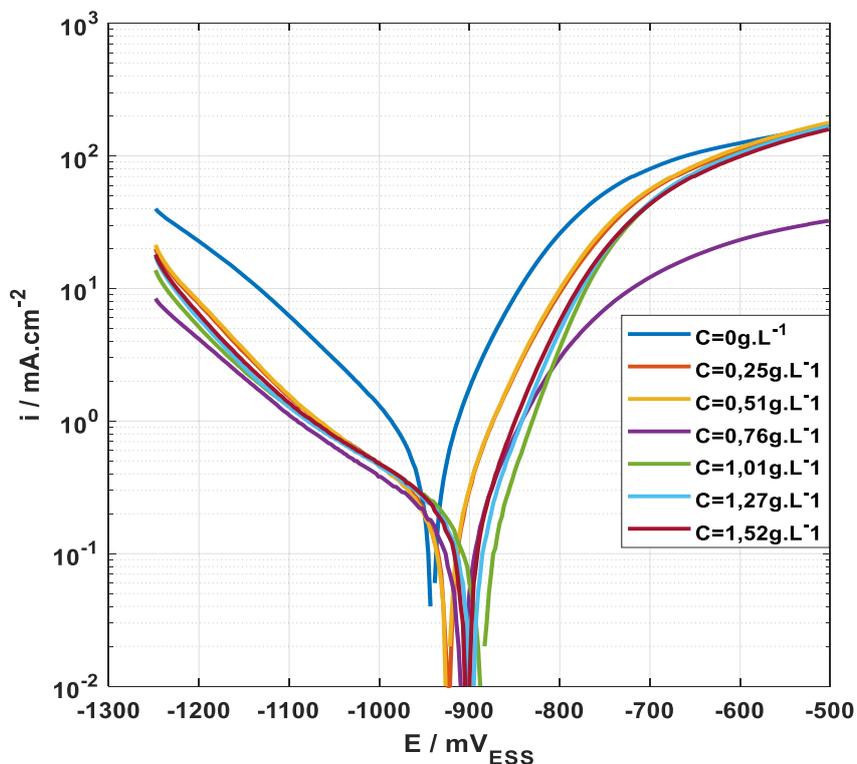


Figure 3-4 Tracés de Tafel relative à l'acier doux dans HCl 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteur

L'analyse de la figure (3-4), nous a permis de remarquer que :

- Dans la zone cathodique (-900 à -1250 mV<sub>ESS</sub>) :

En présence d'inhibiteur, une diminution relativement importante de la densité de courant a été observée par rapport à la solution sans l'inhibiteur. Cette diminution reflète l'effet cathodique de l'inhibiteur qui peut être dû à l'adsorption de molécules de ce dernier sur la région cathodique en bloquant les sites actifs de réduction du proton.

- Dans la zone anodique (-900 à -500  $mV_{ESS}$ ) :

L'ajout de l'extrait au milieu corrosif provoque un déplacement du potentiel vers des valeurs plus anodiques, signe de la difficulté de l'oxydation du métal, ce qui dénote d'une adsorption de l'inhibiteur.

L'analyse des courbes de Tafel (Figure 3-4) donne accès à différents paramètres électrochimiques en absence et en présence d'inhibiteurs, ces données sont reportées dans le tableau (3-1), où la résistance de polarisation a été calculée par la relation de Stern-Geary (3-2).

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (3-2)$$

Tableau 3-1: Paramètres de la corrosion de l'acier doux dans le milieu agressif HCl 0,5 M contenant les différentes concentrations en inhibiteur de l'extrait, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Concentration de l'inhibiteur ( $g.L^{-1}$ )	$i_{corr}$ ( $mA.cm^{-2}$ )* $10^{-2}$	$-E_{corr}$ ( $mV_{ESS}$ )	$\beta_a$ ( $mV.dec^{-1}$ )	$-\beta_c$ ( $mV.dec^{-1}$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	EI (%)
0	41,72	940,58	68,00	126,6	46,10	-
0,25	14,16	921,65	70,6	210,1	162,25	66,06
0,51	14,48	925,30	68,6	196,7	152,72	65,29
0,76	9,39	900,68	72,4	174,3	236,85	77,49
1,01	9,55	890,11	61,2	198,1	212,86	77,11
1,27	10,67	889,28	63,7	194,4	195,50	74,42
1,52	13,33	900,68	64,6	190,9	157,43	68,05

L'analyse des résultats présentés sur le tableau (3-1) et la figure (3-4) révèle que :

- Le potentiel de corrosion évolue dans le sens anodique (valeur plus noble) lorsque la teneur en inhibiteur dans le milieu corrosif augmente, ce phénomène est dû à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [106].
- La différence entre le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) sans et avec inhibiteur, quel que soit sa concentration, est toujours inférieure à 85 mV ( $\Delta E < 85$  mV). En se basant sur ces

résultats, nous pouvons conclure que l'action de cet inhibiteur est de type mixte, avec une prédominance anodique.

- Lorsque la concentration d'inhibiteur augmente, la densité de courant de corrosion diminue tandis que la résistance de polarisation augmente pour atteindre une valeur optimale pour une concentration de  $0,76 \text{ g.L}^{-1}$ , au-delà de cette concentration, nous observons de nouveau une légère augmentation de  $i_{corr}$  et une diminution de  $R_p$ , qui peut être due à la désorption de l'inhibiteur vert adsorbé à la surface de l'électrode.
- L'ajout de l'extrait provoque de légères variations des pentes de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ). Ce résultat suggère que l'inhibiteur adsorbé agit en bloquant simplement les deux sites cathodique et anodique. En d'autres termes, l'inhibiteur réduit la surface corrodée sans affecter le mécanisme de corrosion.
- L'inhibiteur testé a une bonne efficacité même à faible concentration, qui augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint la valeur maximale de 78 % pour une concentration de  $0,76 \text{ g.L}^{-1}$  en inhibiteur.

### 3.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge peuvent être identifiés, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [107].

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur vert, les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme des diagrammes de Nyquist.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion enregistrés, après une durée suffisante pour l'établissement du régime stationnaire dans le milieu HCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (FOS), sont présentés dans la figure (3-5).

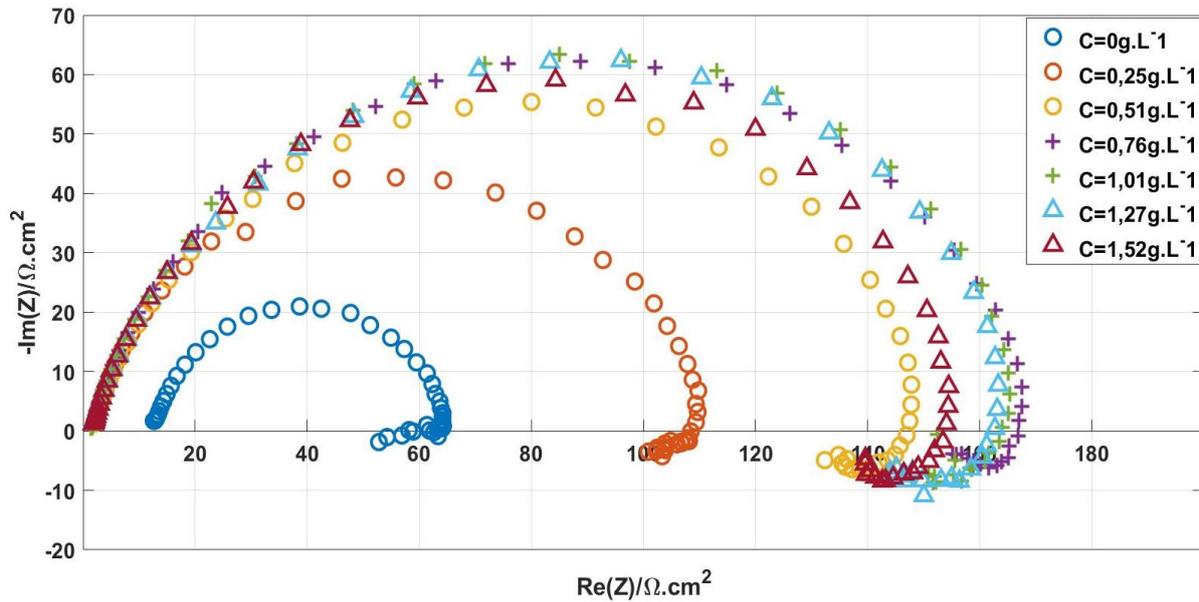


Figure 3-5: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier doux dans HCL 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de FOS à température ambiante.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, montrent la présence d'une boucle capacitive à hautes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences. Ainsi, nous constatons que les tailles des boucles capacitives, augmentent avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [108,109].

La forme de ces diagrammes n'est pas des demi-cercles parfaits, cela est probablement dû à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette inhomogénéité peut résulter de la rugosité de la surface de l'électrode, de l'oxydation du métal, de la formation de produits de corrosion, ou encore de l'adsorption de l'inhibiteur [110, 111].

La forme des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un circuit électrique simple afin d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique métal/électrolyte. En utilisant le logiciel de simulation électrique ZSimpWin®, une modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (figure (3-5)). Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.

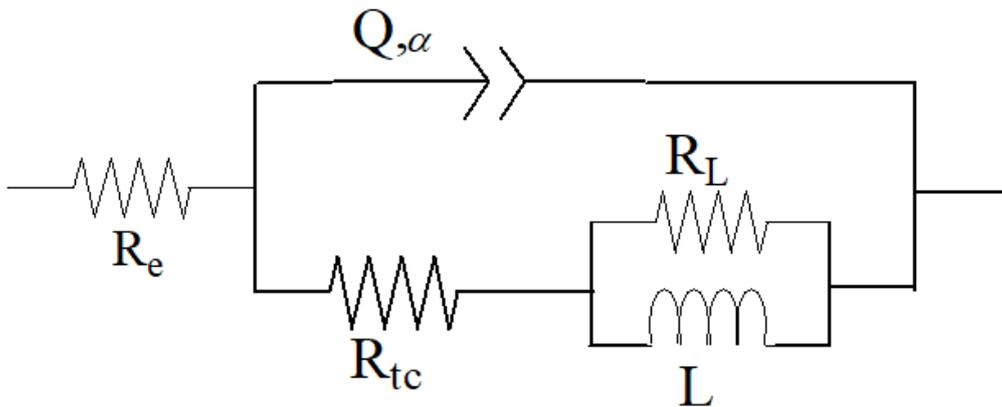


Figure 3-6: Circuit électrique équivalent proposé pour modéliser les diagrammes d'impédance de Nyquist.

Les valeurs de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) sont calculées par la relation (3-4) de Brug [112, 113]:

$$C_{dl} = [Q \cdot R_{tc}^{n-1}]^{\frac{1}{n}} \quad (3-3)$$

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation suivante (3-4) :

$$EI(\%) = \frac{(R_{tc}^{inh} - R_{tc})}{R_{tc}^{inh}} * 100 \quad (3-4)$$

Où :  $R_{tc}^{inh}$  et  $R_{tc}$  représentent, respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur FOS.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant le circuit électrique équivalent sont rassemblées dans le tableau (3-2)

Tableau 3-2: Efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux, déduits des mesures d'impédances, dans le milieu agressif HCl 0,5M contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur de FOS.

Concentration de l'inhibiteur ( $g.L^{-1}$ )	$R_e$ ( $\Omega.cm^2$ )	Q ( $s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ ) ( $*10^{-2}$ )	n	$C_{dl}$ ( $F.cm^{-2}$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_L$ ( $\Omega.cm^2$ )	L ( $H.cm^2$ )	EI (%)
0	12,61	14,29 $10^{-5}$	86,52	5,13 $10^{-5}$	45,29	6,372	13,93	-
0,25	1,75	16,16 $10^{-5}$	83,11	3,06 $10^{-5}$	102,20	8,715	7,10	55,68
0,51	1,67	23,94 $10^{-5}$	79,08	3,00 $10^{-5}$	133,60	20,54	23,24	66,10
<b>0,76</b>	<b>1,38</b>	<b>18,45 <math>10^{-5}</math></b>	<b>82,00</b>	<b>2,99 <math>10^{-5}</math></b>	<b>153,90</b>	<b>15,43</b>	<b>32,94</b>	<b>70,57</b>
1,01	1,38	19,56 $10^{-5}$	82,10	3,25 $10^{-5}$	149,50	20,25	31,01	69,70
1,27	1,48	25,75 $10^{-5}$	77,36	2,56 $10^{-5}$	145,10	31,38	26,09	68,79
1,52	1,77	23,81 $10^{-5}$	78,52	2,83 $10^{-5}$	138,70	25,43	24,30	67,35

D'après ce tableau, nous constatons que l'ajout de l'extrait de FOS fait diminuer la valeur de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et augmente celle de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ). La diminution de la valeur de  $C_{dl}$  peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice [114, 115].

Le tableau (3-2), montre aussi que l'efficacité d'inhibition de l'extrait est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur FOS et atteint une valeur maximale de 71 % pour une concentration optimale de  $0,76 \text{ g.L}^{-1}$ . A titre indicatif, l'efficacité d'inhibition calculée à partir des résultats de l'impédance électrochimique, montre la même tendance que celles obtenues par des courbes de polarisation et de la perte de masse.

### 3.2.4 Etude comparative entre les trois méthodes

La variation de l'efficacité inhibitrice (EI) déterminée par les trois méthodes, à savoir les courbes gravimétriques, de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration de l'extrait de FOS dans HCl 0,5 M est présentée dans le tableau (3-3).

Les valeurs d'efficacité d'inhibition déterminées par la SIE étaient légèrement inférieures à celles déterminées par les courbes de Tafel, par contre l'écart entre les valeurs trouvées par l'étude gravimétrique et les deux autres méthodes électrochimiques était important. Des constats similaires concernant cette différence ont déjà été rapportés [116]. Les différences observées peuvent être dues au fait que la méthode gravimétrique donne la vitesse moyenne de corrosion, tandis que la méthode électrochimique donne la vitesse de corrosion instantanée. En effet, l'analyse gravimétrique avec un temps d'immersion de 06 jours conduit à une formation plus importante de film protecteur. Ceci explique la différence entre les valeurs obtenues [117].

Tableau 3-3: La variation de l'efficacité inhibitrice déterminée par l'analyse gravimétrique, les courbes de Tafel et la SIE.

Concentration de l'inhibiteur ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Etude gravimétrique	Courbes de Tafel	La SIE
0,25	81,76	66,06	55,68
0,51	88,67	65,29	66,10
<b>0,76</b>	<b>92,37</b>	<b>77,49</b>	<b>70,75</b>
1,01	91,97	77,11	69,70
1,26	90,93	74,42	68,79
1,52	90,02	68,05	67,35

Il est à noter que la concentration de  $0,76 \text{ g.L}^{-1}$  est considérée comme valeur optimale de l'inhibiteur, dans cette étude.

### 3.3 L'effet de température

Avant de présenter nos résultats sur l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de notre extrait vis-à-vis de la corrosion de l'acier, nous avons jugé utile de mentionner ci-après un rappel de la bibliographie concernant l'effet de ce paramètre et les différents mécanismes d'action proposés.

La température est en effet un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné [118,119]. Son influence sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet d'un grand nombre d'études [120, 121].

Par conséquent, Aljourani et coll [122], ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité du benzimidazole et de ses dérivés associés à la corrosion de l'acier doux en milieu 0,5 M HCl dans l'intervalle de 30-55°C. Cette étude a montré que le pouvoir protecteur de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, malgré le grand nombre d'articles qui ont trouvé les mêmes résultats [123, 125], d'autres études ont montré la tendance inverse [126, 128].

Notant aussi que l'étude de l'effet de température peut nous renseigner sur le type d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal (chimisorption ou physisorption) par la détermination de l'énergie d'activation  $E_a$ .

En 1965, Radovico [129], propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_a^i$ ) ou en leur absence ( $E_a$ ). Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$  s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de natures électrostatiques (physisorption). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i < E_a$  : ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et coll considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [130, 131].
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i = E_a$  : cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Afin d'élucider le mécanisme d'inhibition de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage, nous avons examiné l'influence de la température sur son efficacité inhibitrice. Pour cela, nous avons procédé à une étude dans l'intervalle de température allant de 30 à 50°C à l'aide des mesures électrochimiques en traçant les courbes de polarisation. Ces dernières sont présentées sur les figures (3.7) et (3.8), respectivement, en absence et en présence de 0,76 g.L<sup>-1</sup> d'inhibiteur dans le milieu HCl 0,5M.

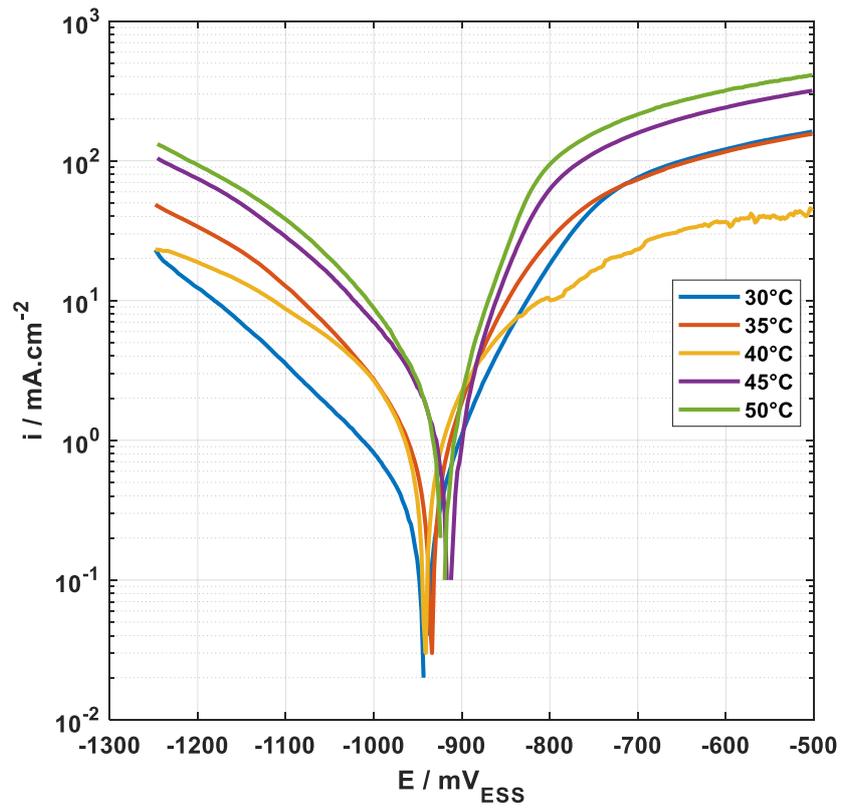


Figure 3-7: Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5M en absence de l'extrait FOS.

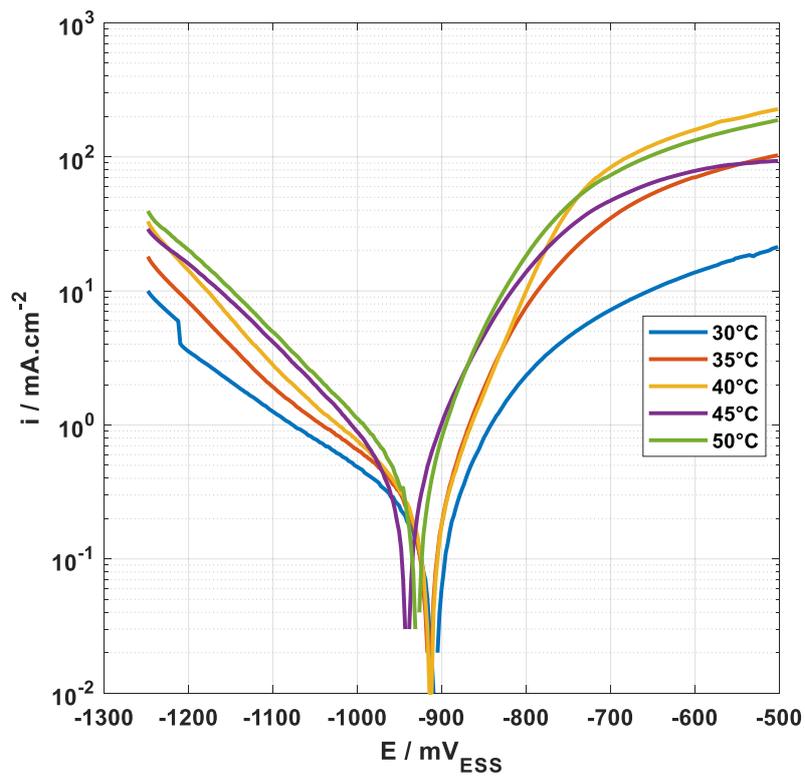


Figure 3-8: Effet de la température sur les courbes de Tafel dans HCl 0,5M contenant 0,76 g.L<sup>-1</sup> de l'extrait de FOS.

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), du potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ), et de l'efficacité inhibitrice (EI) en fonction de la température sont données dans le tableau (3-4).

D'après les résultats du tableau (3-4), nous constatons que :

- L'efficacité inhibitrice varie légèrement avec l'augmentation de la température. Ceci montre que cet inhibiteur est un produit stable qui garde son efficacité même à haute température.

- La densité du courant de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température que ce soit, pour la solution témoin (sans inhibiteur) ou celle avec inhibiteur, ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius (3-6), toutefois, cette augmentation est plus rapide en absence de l'inhibiteur confirmant ainsi une dissolution métallique croissante quand la température augmente

Tableau 3-4: Paramètres de la corrosion de l'acier doux dans le milieu agressif HCl 0,5 M sans et avec 0,76 g.L<sup>-1</sup> de l'extrait de FOS à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Température (°C)	Concentration (g.L <sup>-1</sup> )	$i_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )*10 <sup>-2</sup>	$-E_{corr}$ (mV <sub>ESS</sub> )	EI (%)
30	Blanc	43,20	937,58	-
	Avec extrait	15,60	910,03	63,88
35	Blanc	48,62	933,06	-
	Avec extrait	17,07	913,90	64,89
40	<b>Blanc</b>	<b>82,70</b>	<b>942,40</b>	-
	<b>Avec extrait</b>	<b>20,49</b>	<b>839,59</b>	<b>75,22</b>
45	Blanc	101,59	936,70	-
	Avec extrait	27,82	936,70	72,61
50	Blanc	125,95	917,32	-
	Avec extrait	34,24	925,30	72,81

Dans cette étude, la dépendance de type Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température, nous a enfin permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion ( $E_a$ ), à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur [132], selon la relation [133] (3-5):

$$i_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-5)$$

Où :

- $i_{corr}$  est la densité du courant de corrosion ( $A.cm^{-2}$ ) ;
- $A$  Facteur préexponentiel d'Arrhenius ;
- $E_a$  l'énergie d'activation ( $kJ.mol^{-1}$ ) ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}K^{-1}$ ) ;
- $T$  la température absolue (K).

L'équation (3-5) peut être écrite sous la forme linéaire comme suit :

$$\ln i_{corr} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (3-6)$$

La variation de  $\ln i_{corr} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est présentée sur la figure (3-9) et les énergies d'activations sont calculées à travers la pente des droites obtenues. La valeur de l'énergie d'activation est estimée à  $46,84 kJ.mol^{-1}$  pour la solution sans inhibiteur, et à  $33,43 kJ.mol^{-1}$  pour celle contenant  $0,76 g.L^{-1}$  en inhibiteur, cette diminution de la valeur de  $E_a$  en présence de l'inhibiteur vert est due à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [134].

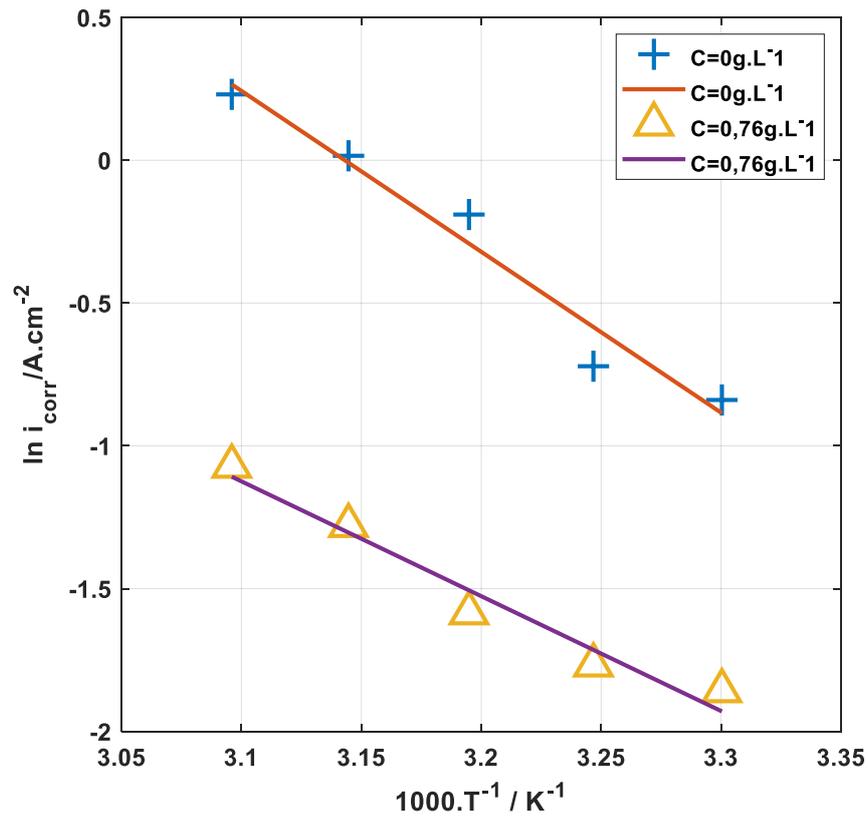


Figure 3-9 : Variation de  $\ln i_{corr}$  en fonction de  $1/T$  dans HCl 0,5 M en absence et en présence de 0,76 g.L<sup>-1</sup> de l'extrait.

Nous pouvons donc déduire que l'adsorption des molécules, de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage, sur la surface de l'acier se fait par des liaisons fortes (chimiques) à haute température, tandis que l'inhibiteur est adsorbé physiquement à des faibles températures [130, 131].

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de proposer de nouvelle voie d'inhibition de la corrosion de l'acier en vue de remplacer l'utilisation des inhibiteurs chimiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

En premier lieu, nous nous sommes d'abord intéressés à l'extraction des composés de feuilles d'olivier sauvage par une extraction ultrasonique, ensuite cet extrait a été utilisé comme inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif d'acide chlorhydrique (HCl 0,5M).

L'effet de la concentration de l'extrait ainsi que son mode d'action ont été étudiés. Ceci a été réalisé en utilisant plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel en circuit ouvert, courbes de polarisation) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Les résultats peuvent être résumés comme suit :

- L'étude gravimétrique montre que l'addition de l'extrait FOS provoque une nette diminution de la vitesse de corrosion et présente une très bonne efficacité inhibitrice même à faible concentration (82 % à  $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ ).
- Le suivi du potentiel d'abandon a révélé que l'ajout de l'extrait de FOS fait varier le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives (plus nobles).
- Les courbes de polarisation ont montré que la présence de l'extrait dans le milieu corrosif affecte les courants cathodiques et anodiques. Ce résultat nous laisse penser que notre inhibiteur suit un mécanisme d'action mixte à tendance anodique. Nous notons néanmoins la présence de la concentration seuil efficace de 77,5 % à  $0,76 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Les mesures par impédance électrochimique ont révélé que la capacité de double couche décroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur vert et cela jusqu'à la concentration optimale. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage due à l'adsorption de celui-ci sur la surface de l'acier.
- L'efficacité inhibitrice varie légèrement avec l'augmentation de la température, dans l'intervalle 30-50°C. Ceci montre que cet inhibiteur est un produit stable qui garde son efficacité même à haute température. Les énergies d'activation ont été calculées par la loi d'Arrhenius, la diminution de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs verts est typique à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier à haute température, tandis que l'inhibiteur est adsorbé physiquement à des faibles températures.

Les résultats de cette étude sont encourageants, mais certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'approfondir avec des techniques plus sophistiquées (RMN, Spectroscopie de masse, CPG-SM,...) pour identifier de manière plus exacte la(es) substance(s) active(s) dans l'inhibition de la corrosion de l'acier.

Il est également souhaitable d'étendre cette étude à d'autres métaux (Cu, Al, Zn,..). A ce niveau, nous proposons l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX) afin d'approfondir l'étude du mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur.

**Références  
Bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] E. McCafferty, «Introduction to Corrosion Science», Washington, DC, 2009.
- [2] P. Panel .J,Zarras .D,Stenger-Smith. Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. In : Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. Woodhead publishing, 1st Edition - February 5, 2014.
- [3] Pierre R. Roberge. Corrosion engineering : principales and practice. Edition 1<sup>er</sup>, McGraw Hill, 2008.
- [4] T.Yessad, K.Kernou, «Utilisation de l'extrait de la verveine citronnelle comme inhibiteur de corrosion de l'acier X42 dans le milieu HCl 0,5 M», mémoire de master, Université de Béjaïa,2021.
- [5] A.Zaabar, «Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioical* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les mileiux HCL 0,5 M et NaCl 3% », mémoire de magister, Université de Béjaïa, 2010.
- [6] I.Zerzour, «Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M.», mémoire de master, Université de Larbi ben M'hidi d'Oum el Bouaghi, 2020.
- [7] I.Khalfaoui, «Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl», mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [8] B. E. Amitha Rani, Bharathi Bai J. Basu. Green inhibitors for corrosion protection of Metals and Alloys : An Overview. 2011, vol 2012, pp.1-16.
- [9] M.Benarioua, «Etude de l'Inhibition de la Corrosion d'un Acier Doux en Milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de Plantes», thèse de doctorat, Université de Batna 2, Mostefa Ben Boulaïd, 2019.
- [10] L.Amaouz, Z.Kakachi, «Optimisation de l'extraction des antioxydants hydrosolubles de feuilles d'olivier», mémoire d'ingénieur, École Nationale Polytechnique d'Alger, 2019.
- [11] C.Felipe, P.Brokate, «Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie curie, Paris, 2016.
- [12] G. Daufin, J. Talbot. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, première partie : Généralités sur la corrosion des métaux et alliages, INRA Editions . 1971, vol.51, n°507, pp.375-398.
- [13] B.Adjouati, A.Ziane, « L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits aqueux de feuilles d'olivier», mémoire d'ingénieur, Ecole nationale polytechnique d'Alger, 2020.
- [14] D. Landolt. Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Traité des Matériaux 12. Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. ISBN2- 88074-245-5, 1993.
- [15] F.Ziani, M.Benyahia, «L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique», mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2014.
- [16] N.Abdulwali, «Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composes thiazoles et benzimidazoles», mémoire de master, Université Mohammed V – Rabat, 2016.
- [17] N.Akilal, «Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale», mémoire de magister, Université de Béjaïa, 2007.

- [18] S.N.Karlsdóttir. 7.08 - Corrosion, Scaling and Material Selection in Geothermal Power Production. In : A. Sayigh. Comprehensive Renewable Energy. Elsevier, 2012, vol.7, pp.241-259.
- [19] J. Baptiste Cambon, «Elaboration et caractérisation de revêtements anti corrosion par voie sol gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD», thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [20] H.Bentrah, «Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42», Thèse de Doctorat en science, Université Mohamed Kheider, 2015.
- [21] M. Naoun, «Influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité de la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin», mémoire de magister, Université Hadj Lakhda de Batna, 2014.
- [22] H.H.Uhlig. Passivity in metals and alloys. Corrosion Science. 1979, vol.19, n°7, pp.777-797.
- [23] H.Belfegas, A.Djendi, «Protection de l'acier contre les effets de salinité Cl-», mémoire de magister, Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimy de Bordj Bou Arréridj, 2020.
- [24] A.Oualiken, A.M.Meftah, «Effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'oliviers sauvages sur la corrosion de l'acier doux : modélisation par les plans d'expériences», mémoire d'ingénieur, Ecole nationale polytechnique d'Alger, 2021.
- [25] H.Faiz, «Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel», Thèse de doctorat, Université Lorraine, 2012.
- [26] E.Bardal. Corrosion and protection I, Engineering Materials and Processes. Springer, 2003.
- [27] M.Bekhouche, A.Louahem, «Phénomène de corrosion dans les condenseurs», mémoire d'ingénieur, ENSMM, Annaba, 2015.
- [28] P.Pedeferrri. Corrosion Science and Engineering I. Engineering Materials, springer, 2018.
- [29] A. Ait Aghzaf, «Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux», Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [30] D.Kesavan, M.Gopiraman, N.Sulochana1. Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review, Chemical Science Review and Letters. 2012, vol.1, n°1, pp.1-8.
- [31] S.Marzorati, L.Verotta, S.P.Trasatti. Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes, molecules. 2018, vol.48, pp.1-24.
- [32] E .H. Norman. «NACE Glossary of Corrosion Terms», Materials Protection.1965, vol.4, n°1, pp. 79.
- [33] F.Constantin, «Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement», thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [34] B. Houda, «Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destinés aux appareils à pression », Mémoire magister, Université de Skikda, 2014.
- [35] K.Dob, «Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux», mémoire de magister, Université 20 Août 1955 de Skikda, 2018.
- [36] I.L. Rozenfel'd, Corrosion Inhibitors, New York : McGraw-Hill, 1981.

- [37] G.H. Nancollas. Phosphate Precipitation in Corrosion Protection: Reaction. Mechanisms, Corrosion. 1983, vol.39, n°3, pp.77-82.
- [38] 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 de magister, Université Abou bekr belkaid de Tlemcen, 2011.
- [39] N.Amghar, «Étude du pouvoir anti dépôt de l'extrait des feuilles d'olivier sur un substrat métallique en milieu marin», mémoire de master, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2017.
- [40] Y. I. Kuznetsov, A. D. Mercer, and J. G. N. Thomas. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [41] I.Bouali, «Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications», thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018.
- [42] H.Brahim Ladouani, «Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène», mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [43] A.Belloufi, «Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un milieu à Différents pH, en Présence de ZnCl<sub>2</sub>», mémoire de magister, Université de Hadj Lakhder, Batna, 2020.
- [44] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, et A. Spinelli. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, Materials Chemistry and Physics. 2004, vol. 83, n°1, pp. 129-134.
- [45] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne 12, 1997.
- [46] B.Mezhoudi, «Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers», mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [47] O.S.Shehata, L.A.Korshed, A.Attia. Green corrosion inhibitors, past, present and future. In : Mahmood Aliofkhaezai. Corrosion Inhibitors: Principles and Recent Applications. Intechopen, 2017.
- [48] S.Leelavathi, «Experimental and Theoretical Investigation of Flavonoid Based Plants-Stem and Leaves of Dodonaea Viscosa, Mundulea Sericea and Cassia Alata on Mild Steel Corrosion in Acid Media», thèse de doctorat, Avinashilingam Deemed University For Women, Coimbatore, 2014.
- [49] P. Raja, M. Sethuraman. Natural product as corrosion inhibitor for metals in media, Materials letters.2008, vol. 62, pp.113-116.
- [50] S. Khoudali, D. Benmessaoud, A. Essaqui, M. Zertoubi, M. Azzi, M. Benaissa. Étude de l'activité antioxydante et de l'action anti corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) du Maroc, journal of materials and environmental science submission. 2014, vol.4, n°3, pp.1-12.
- [51] K. Rose, B.Kim, K.Rajagopal, S.Arumugam, K.Devarayan. Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: Physicochemical evidence for adsorption of inhibitor, Journal of Molecular Liquids. 2016, vol. 214, pp.1-6.
- [52] A. Lecante, F. Robert, M. Lebrini et C. Roos. Inhibitive Effect of *Siparuna Guianensis* Extracts on the Corrosion of Low Carbon Steel in Acidic Media, International Journal of Electrochemical Science. 2011, vol. 6, n°11, pp.1-16.

- [53] A.Elmouwahidi, Z.Zapata-Benabithé, F.Carrasco-Marín, C.Moreno-Castilla. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes, *Bioresource Technology*. 2012, vol. 111, pp. 185-190.
- [54] P. M. Krishnegowda, T. V. Venkatesha, P. K. M. Krishnegowda, A. S. Shivayogiraju. *Acalypha torta* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, vol. 52, n°2, pp.722-728.
- [55] M.Faustin, A.Maciuk, P.Salvin, C.Roos, M.Lebrini. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Science*. 2015, vol. 92, pp. 287-300.
- [56] Punita.Mourya, Sitashree.Banerjee et M.M.Singh. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corrosion Science*. 2014, vol. 85, pp. 352-363.
- [57] A.M.Al-Turkustani, S.T.Arab et L.S.S.Al-Qarni. The use of *Ruta chalepensis* corrosion inhibitor for steel corrosion in 2M sulphuric acid solution, *Oriental Journal of Chemistry*. 2010, vol. 26, n°2, pp. 437-454.
- [58] M. Bendahou, M. Benabdellah et B. Hammouti. A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Pigment & Resin Technology*. 2006, vol. 35,n°2, pp.95-100.
- [59] A.Oulabbas, «Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides», thèse de doctorat, Université Badji –Mokhtar d’Annaba, 2019.
- [60] G.Albi, C.Lanzón. Supplémentation d'huiles en acide oléanolique de feuille d'olivier (*Olea europaea*), *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2004, vol.106, n°1, pp.1-5.
- [61] R.Lumaret, N.Ouzanni, N.Michaud, Allozyme variation of oleaster populations (wild olive tree)(*Olea europaea* L.) in the Mediterranean Basin. *Heredity*. 2004, vol. 92, n°4, pp. 343-351.
- [62] W.Wagner, R.Herbest, H. Sohmer, *Manual of the flowering plants of Hawai'i*. 1999.
- [63] J.Pagnol. *L'Olivier*. 1st Edition, 1975.
- [64] D.Saad, «Etude des endomycorhizes de la variété Sigoise d’olivier (*Olea europea* L.) et aussi leur application à des boutures semi-ligneuses», mémoire de magister, Université d’Oran, 2009.
- [65] K, Ghedira. «L’olivier », *Phytothérapie*. 2008, vol.6, n°2.
- [66] M. Gonzalez, A. Zarzuelo, J.M. Gamez, M.P. Utrilla, J. Jimenez, I. Osuna. Hypoglycemic activity of olive leaf, *Planta Med*. 1992, vol.58, n°6, pp. 5-29.
- [67] A. Zarzuelo, J. Duarte, J. Jimenez, M. Gonzalez, M.P. Utrilla. Vasodilator effect of olive leaf, *Planta Medica*. 1991, vol.57, n°5, pp.417-419.
- [68] V. Micol, N. Caturla, L. Pérez-Fons, V. Más, V.Pérez, A.Estepa. The olive leaf extract exhibits antiviral activity against viral haemorrhagic septicaemia virus (VHSV), *Antiviral Research*. 2005, vol.66, n°2-3, pp.36-126.
- [69] R.Manitra, «Etude de l’extraction solide-liquide à partir des deux plantes *Salvia coccinea* et *Syzygium sakalavarum* : modélisation des isothermes», mémoire de master, Université d’Antananarivo, 2019.
- [70] R.Lantonisa Hortense, «Modélisation de l’extraction des solutés hydrosolubles de *Salvia coccinea* (Lamiacea)», mémoire de master, Université d’antananarivo, 2018.

- [71] J.Leybros, P.Fremeaux. Extraction solide-liquide, Technique de l'ingénieur, traité Génie des Procédés, J 2780, 1990.
- [72] N.Herzi, «Extraction et purification de substances naturelles: comparaison de l'extraction au CO<sub>2</sub>-supercritique et des techniques conventionnelles», thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.
- [73] B.Benamor, «Maitrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de Principes actifs; texturation par détente instantanée contrôlée (DIC)», thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2008
- [74] R.Poirot, «Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de soluté à partir de matière végétale», thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [75] L.galvan d'alessandro, «Eco-procédés pour la récupération sélective d'antioxydants à partir d'Aronnia melanocarpa et ses co-produits», thèse de doctorat, Université Lille 1, 2013.
- [76] I.Seghioeur, M.Zenasni, «Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M», mémoire de master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain Temouchent, 2020.
- [77] J.Asalam, R.Asalam, S.H.Elrefaee, M.Mobin, A.Asalam, M.Parveen, C.M.Hussein. Gravimetric, electrochemical, and morphological studies of an isoxazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in 1HCl, Arabian Journal of Chemistry. 2020, vol.13, n°11.
- [78] S.Mischler, A.I.Munoz. Tribocorrosion. In : K,Wandelt . «Encyclopedia of Interfacial Chemistry», Surface Science and Electrochemistry, ELSEVEUR, 2018.
- [79] R.Keshavamurthy, C.S.Ramesh, G.S.Pradeep Kumar, V.Tambrallimath. Experimental investigation of tribocorrosion». In : A, Siddaiah, R.Ramachabdran, P.Menezes. Tribocorrosion : Fundamentals, Methods, and Materials, Elsevier science, 2021, Pages 17-42
- [80] J.Telegdi, A.Shaban, G.Vastag. Biocorrosion-Steel. In :Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. vol.7, Edition: 1stChapter: Biocorrosion-Steels, Publisher: Elsevier, 2018, pp.28-42.
- [81] O.Benali, «Etude électrochimique et gravimétrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et de deux aciers au carbone par quelques composés organiques soufrés en milieux acides», thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2006.
- [82] P. Boumersbach, «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques», thèse de doctorat, INSA, Lyon-France, 2005.
- [83] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston, 1973, pp.28-41.
- [84] A.Morakchi, A.Hamel, L.Zazoua, R.Kherrat. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, Revue des Energies Renouvelables. 2008, vol.11, n°3, pp.357-362.
- [85] E.Aglzim, «Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge : Evaluation de l'influence de l'humidité», thèse de doctorat, Université Henry Poincare de Nancy1, 2009.
- [86] C.Gabrielli, Méthodes électrochimiques mesures d'impédances, techniques d'ingénieur. 1998, vol 21, pp.1-15.
- [87] S. Hong, L. Tai-Chin. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development, Rapport technique 31, Solartron, 1996.
- [88] U.Retter, H.Lohse, Electrochemical Impedance Spectroscopy, chapter II.5. In : Fritz Scholz, A.M. Bond, R.G. Compton, D.A. Fiedler, G. Inzelt, H. Kahlert, Š. Komorsky-Lovrić,

- H. Lohse, M. Lovrić, F. Marken, A. Neudeck, U. Retter, F. Scholz, Z. Stojek, F. Scholz *Electroanalytical Methods*. Springer, 2010.
- [89] F. Boumequet, D. Iabbassen, «Etude de l'inhibition de la corrosion de zinc dans l'acide chlorhydrique par l'extrait de la plante d'Ortie», mémoire de master, Université de Béjaia, 2017.
- [90] C. Gabrielli, M. Keddou. Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics, *Electrochimica Acta*. 1996, vol. 41, n°7-8, pp. 957-965.
- [91] M. Jafarian, M. Jafariana, F. Gobalb, I. Danaeaa, R. Biabania, M. G. Mahjani. Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl<sup>-</sup>, *Electrochimica Acta*. 2008, vol. 53, n°13, pp. 4528-4536.
- [92] M. Gonzalo Galicia Aguilar, «Etude par spectroscopie d'impédance globale et locale de la corrosion du magnésium et des alliages de magnésium», thèse de doctorat, Université de Paris V, Paris, 2006.
- [93] S. Dhillon, R. Kan. Theory for electrochemical impedance spectroscopy of heterogeneous electrode with distributed capacitance and charge transfer resistance, *Journal of Chemical Sciences*. 2017, vol. 129, n°8, pp. 1277-1292.
- [94] B. A. Boukamp, den Otter M. W. et H. J. M. Bouwmeester. Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2004, vol. 8, n°9, pp. 592-598.
- [95] M. Li X. Shaohui, Z. Yiping, Y. Pingxiong, L. Wang, P. Chu. Heterostructured Ni(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub> composites on 3D ordered Ni-Co nanoparticles fabricated on microchannel plates for advanced miniature supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 58, pp. 1-8.
- [96] N. Brix, A. Bezzar, L. Sail. Etude de l'efficacité de l'EDTA dans les milieux neutres et basiques par la méthode gravimétrique, *Academic Journal of Civil Engineering*. 2020, vol. 35, n°1, pp. 21-25.
- [97] I. B. Obot, N. O. Obi-egbedi. «Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations», *Current Applied Physics*. 2011, vol. 11, n°3, pp. 382-392.
- [98] N. Soltani, M. Khayat kashani. Gundeliatournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *International Journal of Electrochemical Science*. 2015, vol. 10, n°1, pp. 1-17.
- [99] A. Dakhli, A. Douichine, «Etude de l'efficacité inhibitrice de la plante Ephédra major utilisée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide», mémoire de master, Université Larbi Tébessi, 2020.
- [100] F. Khoukhi, «Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », mémoire de master, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2008.
- [101] S. R. Pech, «Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma», Thèse génie de matériaux, INSA de Lyon, 2006.
- [102] R. Thiruman, S. Dhanraj, M. A. Quraishi. Evaluation of Greener Corrosion-Inhibiting Admixtures for Steel Reinforcements in Concrete, *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022.

- [103] X. Lei, H. Wang, Y. Feng, J.Zhanga, X.Sunc, S.Laib, Z.Wangb, S.Kang. Synthesis, evaluation and thermodynamics of a 1H-benzo-imidazole phenanthroline derivative as a novel inhibitor for mild steel against acidic corrosion, *Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances*. 2015, vol.5, n°120, pp.1-7.
- [104] R. Idouhli, A. Abouelfida, A. Benyaich, and A. Aityoub. Cuminum Cyminum Extract-A Green Corrosion Inhibitor of S300 Steel in 1 M HCl, *Chemical and Process Engineering*.2016, vol. 44, pp.1-10.
- [105] R. K. Pathak and P. Mishra. Drugs as corrosion inhibitors: a review, *International Journal of Science and Research*. 2016, vol. 5, n°4, pp.671 – 677.
- [106] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky. «On the Nature of Surface Films Formed on Iron in Aggressive and Inhibiting Polyphosphate Solutions», *Journal of The Electrochemical Society*. 1982, vol.129, pp.1186.
- [107] S. S. de A. A. Pereira. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corrosion Science*. 2012, vol. 65, p. 360-366.
- [108] A. Berrissoul, A.Berrissoula, A.Ouarhach, F.Benhiba, A.Romane, A.Zarroukd, A.Guenbour, B.Dikici, A.Dafali. Evaluation of Lavandula mairei extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach, *Journal of Molecular Liquids*. 2020, vol. 313, p. 113493.
- [109] E. Britto Policarpi, A. Spinelli. Application of Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020, vol. 116, pp.215-222.
- [110] B. P. Markhali, R. Naderi, M. Mahdavian, M. Sayebani, S. Y. Arman. Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition ofazole compounds on stainless steel in acidic media, *Corrosion science*.2013, vol.75, pp.269-279.
- [111] K. Jüttner. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. *Electrochimica Acta*, 1990, vol. 35, n° 10, pp. 1501-1508.
- [112] C. M. Fernande, T.Ferreira Fagundes, N.Escarpini dos Santos,T.Shewry de M. Rocha, R.Garrett, R.M.Borges, G.Muricy, A.L.Valverde, E.A.Ponzio. Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Electrochimica Acta*. 2019, vol. 312.
- [113] M. D. D. Ayagou. Electrochemical impedance spectroscopy of iron corrosion in H2S solutions, *Electrochimica Acta*. 2018, vol. 282, pp.775 - 783.
- [114] G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. Dehghani, et M. Ramezanzadeh. «Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations, *Journal of Molecular Liquids* .2019,vol. 283, pp.174-195.
- [115] T. Zhang, W. Jiang, H. Wang, et S. Zhang. Synthesis and localized inhibition behaviour of new triazine-methionine corrosion inhibitor in 1 M HCl for 2024-T3 aluminium alloy, *Materials Chemistry and Physics* .2019, vol. 237.
- [116] Al-Turkustani, A.M., Arab, S.T. and Al-Qarni, L.S.S. Medicago sativa plant as safe inhibitor on the corrosion of steel in 2.0 M H2SO4 solution. *Journal of Saudi ChemicalSociety*, 2011, vol. 15, n°1, pp.73-82.
- [117] A. Zaabar, R.Aitout, L.Makhloufi. Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts, *Pigment and Resin Technology*, 2014, vol.43, n°3, pp.127–138.

- [118] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corrosion science*. 2009, vol.51, n°8, pp. 1836-1843.
- [119] Z.Khiati, «Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole», Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, 2013.
- [120] S. T. Arab, E. A. noor. Inhibition of Acid Corrosion of Steel by Some SAlkylisothiouronium Iodides, *Corrosion*. 1993 Vol. 49, n°2, pp.1-8.
- [121] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev. Inhibitive properties of quaternaryammonium bromides of N-containing heterocycles on acid mild steel corrosion, Part II: EIS results, *Corrosion Science*. 2007, vol. 49, n°8, pp.3290-3302.
- [122] A.Nahlé, I.I.Abdu Abdun, I.Abdelrahman. Effect of Temperature on the Corrosion Inhibition of Trans-4-Hydroxy-4'-Stilbazole on Mild Steel in HCl Solution, *International Journal of Corrosion*. 2012, vol.2012, pp.1-7.
- [123] R.Solmaz, G.Kardas, B.Yazici, M.Erbil. «Adsorption and Corrosion Inhibitive Properties of 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole on Mild Steel in Hydrochloric Acid Media», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008, vol.312, n°1,pp.7-17.
- [124] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M.Berrada, M.Charrouf, A.Benammar, H.Hannache. A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Desalination*. 2009, vol.237, n°1-3, pp.175-189.
- [125] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi. The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1M hydrochloric acid, *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol.106, n° 2-3, pp. 260-267.
- [126] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system, *Corrosion science*. 2005, vol.47, n°12, pp. 2915-2931.
- [127] M. Behpour , S. M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati- Niasari, M. Hamadani and A. Gandomi. Electrochemical and Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Thiosalicylaldehyde Derivatives in Hydrochloric Acid Solution, *Corrosion Science*. 2008, vol. 50, n°8, pp. 2172-2181.
- [128] H.H.Hassan, M.Amine, E.Abdelghani. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments, *Electrochimica Acta*. 2007, Vol.53, n°4, pp. 6359–6366.
- [129] B. Ramezanzadeh, S. Y. Arman, M. Mehdipour, et B. P. Markhali. Analysis of electrochemical noise (ECN) data in time and frequency domain for comparison corrosion inhibition of some azole compounds on Cu in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Applied Surface Science*. 2014, vol.289, pp.129-140.
- [130] I. Y. Suleiman, S. A. Yaro, M. Abdulwahab. Inhibitive behaviour of *Acacia senegalensis* on corrosion resistance of mild steel-acidic environment, *Asian Journal of Chemistry*. 2016, vol.28, n°2, pp.242-248.
- [131] K. C. R. Ferreira. Corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by aqueous brown onion peel extract, *International Journal of Electrochemical Science*. 2016, vol.11, pp.1-13.

- [132] N.Labjar, F.Bentiss, M.Lebrini, C.Jama, S.El hajjaji, Study of Temperature Effect on the Corrosion Inhibition of C38 Carbon Steel Using Amino-tris(Methylenephosphonic) Acid in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Corrosion*. 2011, vol.2011, pp.3.
- [133] R. Farahati , S. M.Mousavi-Khoshdel, A.Ghaffarinejad, H.Behzadi, Experimental and computational study of penicillamine drug and cysteine as water-soluble green corrosion inhibitors of mild steel, *Progress in Organic Coatings*. 2020, vol.142, pp.105567.
- [134] A. Zaabar, « Electrodeposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.). Application de l'extrait à la corrosion », thèse de doctorat, Université de Bejaïa, 2015.