

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre:

Série:

THESE

**Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat Troisième Cycle
Par**

Mounia SAHRAOUI

Spécialité : Chimie Analytique

*Etude de l'action des extraits de plantes sur la corrosion de l'acier et de
l'aluminium en milieu acide*

Devant le jury :

Président Aissa Chibani Pr Université des frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur Mina Boulkroune MCA Université des frères Mentouri Constantine 1

Examineurs Yasmina Bendaoud MCA Université des frères Mentouri Constantine1

Saifi Issaadi Pr Université Ferhat Abbas Sétif 1

Soutenue le 29 / 06 / 2022

Remerciements

*Grace à Dieu vers lequel vont toutes les langues, ce travail s'est accompli. Grace à dieu, on a l'honneur d'inscrire ici un immense remerciement à **mes parents**.*

*Cette étude a été réalisée à l'unité de recherche CHEMS, sous la direction de Mademoiselle **Boulkroune Mina**, Maitre de conférences à l'Université des frères Mentouri-Constantine. Qu'elle trouve ici mes sincères gratitudes et ma profonde reconnaissance pour Tous les efforts qu'elle a déployés dans cet œuvre.*

*Je remercie vivement Monsieur **Chibani Aissa**, Professeur à l'Université des frères Mentouri-Constantine 1, pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire, pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de cette étude, et pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Madame **Bendaoud yasmına**, Maitre de conférences à l'Université des frères Mentouri-Constantine, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de juger ce travail.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur **Issaadi Saifi**, Professeur à l'université Ferhat Abbès Sétif 1, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examineur.*

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

A

Mes chers parents

Mon frère & mes sœurs

Mon petit-fils, Mon ange et Mon cœur

Mohamed Yahia

Tous mes amis & collègues

Tous ceux qui me sont chers

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Corrosion et protection	
I.1. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Les différents types de corrosion.....	3
I.1.3. Stabilité et corrosion des métaux dans le milieu aqueux.....	8
I.1.3.1. Diagramme de Pourbaix de l'acier.....	8
I.1.3.2. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium.....	9
I.2. Lutte contre la corrosion.....	10
I.2.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	10
I.2.1.1. Définition.....	10
I.2.1.2. Propriétés.....	10
I.2.1.3. Utilisation industrielle courante.....	10
I.2.1.4. Les classes d'inhibiteurs.....	11
I.2.1.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	11
I.2.1.4.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique.....	12
I.2.1.4.3. Classement selon le mécanisme d'action inter-faciale.....	12
I.2.1.4.4. Classement selon le domaine d'application.....	15
I.2.1.5. Les inhibiteurs de décapage.....	15
I.2.1.5.1. Condition d'utilisation des inhibiteurs de décapage.....	16
I.2.1.5.2. Principaux inhibiteurs organique de décapage.....	16
I.3. Rappel bibliographique sur les inhibiteurs verts de corrosion en milieu acide.....	17
I.3. Généralités sur <i>Nigella sativa L.</i>	20
I.3.1. Définition.....	20
I.3.2. Description botanique.....	20
I.3.3. Classification scientifique de la plante.....	22
I.3.4. Composition chimique de <i>Nigella sativa L.</i>	22
I.3.5. Domaines d'utilisation des graines de <i>Nigella sativa L.</i>	23
I.4. Généralités sur <i>Punica granatum</i>	23
I.4.1. Définition.....	23
I.4.2. Description botanique.....	23
I.4.3. Classification scientifique de la plante.....	25
I.4.4. Composition chimique de <i>Punica granatum</i>	25
I.4.5. Domaines d'utilisation de <i>Punica granatum</i>	25
I.5. Généralités sur <i>Pelargonium graveolens</i>	26
I.5.1. Définition.....	26
I.5.2. Description botanique.....	26
I.5.3. Classification scientifique de la plante.....	27
I.5.4. Composition chimique de <i>Pelargonium graveolens</i>	27

I.5.5. Domaines d'utilisation de <i>Pelargonium graveolens</i>	27
--	----

CHAPITRE II : Méthodes et conditions expérimentales

II.1. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	28
II.1.1. Méthode stationnaire.....	28
II.1.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP).....	28
II.1.1.2. Courbes de polarisation.....	29
II.1.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	30
II.2. Méthodes d'analyse.....	33
II.2.1. Chromatographie en phase liquide à haute performance.....	33
II.2.2. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier.....	33
II.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	34
II.3. Conditions expérimentales.....	35
II.3.1. Milieu corrosif.....	35
II.3.2. Electrodes.....	35
II.3.2.1 Matériaux.....	35
II.3.2.2. Elaboration des électrodes de travail.....	36
II.3.3. Préparation des extraits.....	36
II.3.3.1. Matériel végétal.....	36
II.3.3.2. Extraction.....	36
II.4. Mesures électrochimiques.....	38
II.5. HPLC.....	39
II.6. FTIR.....	40
II.7. MEB.....	40

CHAPITRE III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de

Nigella sativa L.

III.1. Analyse HPLC.....	41
III.2. Mesures électrochimiques.....	42
III.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert au cours du temps.....	42
III.2.2. Tracé des courbes de polarisation.....	43
III.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	47
III.3. Isotherme d'absorption.....	51
III.3.1. Isotherme de Langmuir.....	51
III.3.2. Isotherme de Temkin.....	52
III.3.3. Isotherme de Frumkin.....	52
III.4. Effet de la Température.....	57
III.4.1. Etude potentiodynamique.....	57
III.4.2. Détermination des énergies d'activation.....	60
III.5. Spectroscopie FTIR.....	62
III.6. Spectroscopie MEB.....	63
III.7. conclusion.....	64

CHAPITRE IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de *Punica granatum*.

IV.1. Analyse HPLC.....	65
IV.2. Mesures électrochimiques.....	66
IV.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert au cours du temps.....	66
IV.2.2. Tracé des courbes de polarisation.....	68
IV.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	71
IV.3. Isotherme d'absorption	74
IV.4. Effet de la Température.....	79
IV.4.1. Etude potentiodynamique.....	79
IV.4.2. Détermination des énergies d'activation.....	82
IV.5. Spectroscopie FTIR.....	83
IV.6. Spectroscopie MEB.....	85
IV.7. Conclusion.....	86

CHAPITRE V: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuilles de *Pelargonium graveolens*.

V.1. Analyse HPLC.....	87
V.2. Mesures électrochimiques.....	88
V.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert au cours du temps.....	88
V.2.2. Tracé des courbes de polarisation.....	89
V.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	92
V.3. Isotherme d'absorption	95
V.4. Effet de la Température.....	99
V.4.1. Etude potentiodynamique.....	99
V.4.2. Détermination des énergies d'activation.....	102
V.5. Conclusion.....	103

Conclusion générale.....	105
---------------------------------	------------

Références bibliographiques	107
--	------------

Résumés

Liste des figures

Liste des figures :

Chapitre I : Corrosion et protection

Figure I-1 : La rouille; l'exemple le plus familier de la corrosion.....	3
Figure I-2: Corrosion uniforme d'un acier.....	3
Figure I-3: Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage.....	4
Figure I-4: Corrosion par crevasse d'un acier allié sous un joint.....	4
Figure I-5:Corrosion par piqûre sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable.....	5
Figure I-6:Corrosion inter-granulaire d'un acier inoxydable.....	5
Figure I-7:Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton.....	6
Figure I-8:Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.....	6
Figure I-9:Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux.....	7
Figure I-10:Corrosion frottement d'une pièce en acier.....	7
Figure I-11: Défaillance par la fatigue- corrosion d'un tube d'économiseur à basse pression...7	7
Figure I-12 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau.....	
Figure I-13: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau.....	
Figure I-14 : <i>Nigella sativa L</i>	18
Figure I-15 : Les feuilles de la plante de <i>Nigella sativa L</i>	19
Figure I-16 : Les fleurs de la plante de <i>Nigella sativa L</i>	19
Figure I-17 : Les graines de <i>Nigella sativa L</i>	20
Figure I-18 : <i>Punica granatum</i>	21
Figure I-19 : Les feuilles de la plante de <i>Punica granatum</i>	22
Figure I-20 : Les fleurs de la plante de <i>Punica granatum</i>	22
Figure I-21 : Les fruits de la plante de <i>Punica granatum</i>	23

Liste des figures

Figure I-22 : La plante de *Pelargonium graveolens*.....25

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Figure II.1 : Suivi du potentiel en circuit ouvert.....27

Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel....29

Figure II.3 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction d'oxydo-réduction avec transfert de charge sans diffusion).....30

Figure II-4 : diagramme d'impédance en représentation de Nyquist.....31

Figure II-5 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.....38

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de Nigella sativa L.

Figure III- 1 : Chromatogrammes HPLC des extraits aqueux et éthanolique de graines de *Nigella sativa L.* enregistrés à : a) 210nm, b) 255nm et c) 264nm.....41

Figure III- 2 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.....42

Figure III- 3 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.....43

Figure III-4 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C.....43

Figure III-5 : Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de EE et EA à 25°C46

Figure III-6 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EA et EE à 25°C.....47

Figure III-7: Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des diagrammes d'impédance de l'acier.....48

Figure III-8 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C.....49

Liste des figures

Figure III-9 : Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des diagrammes d'impédance de l'aluminium.....	50
Figure III-10 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.....	53
Figure III-11: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.....	53
Figure III-12 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.....	54
Figure III- 13: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.....	55
Figure III- 14: Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 4g/L de l'extrait EE, et (c) HCl 1M + 0.5g/L de l'extrait EA.....	57
Figure III-15 : Courbes de polarisation de l'aluminium à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 5g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +7g/L de l'extrait EE.....	59
Figure III- 16: Droites d'Arrhenius de (a) l'acier et de (b) l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA.....	61
Figure III-17 : Spectres FTIR de (a) l'extrait éthanolique de graines de <i>Nigella sativa L.</i> et (b) la couche protectrice formée sur la surface de l'acier exposée au milieu acide chlorhydrique 1M en présence de l'extrait éthanolique de graines de <i>Nigella sativa L.</i>	62
Figure III-18 : Micrographies MEB de la surface de l'acier : (a) avant 1 h d'immersion; (b) après 1 h d'immersion dans HCl 1M; (c) après 1 h d'immersion dans HCl 1M+ 5g/L de l'extrait EE de <i>Nigella sativa L.</i> , à 25°C.....	63
<i>Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum</i>	
Figure IV- 1 : Chromatogrammes HPLC des extraits aqueux et éthanolique de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> enregistrés à : a) 210nm, b) 255nm c) 368 nm.....	65
Figure IV- 2 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.....	67

Liste des figures

Figure IV- 3 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.....	67
Figure IV-4 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C.....	68
Figure IV-5 : Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de EE et EA à 25°C	70
Figure IV-6 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EA et EE à 25°C.....	72
Figure IV-7 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C.....	73
Figure IV-8: Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.....	75
Figure IV-9: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.....	76
Figure IV-10 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.....	77
Figure IV- 11: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.....	78
Figure IV- 12: Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 5g/L de l'extrait EE, et (c) HCl 1M + 0.1g/L de l'extrait EA.....	80
Figure IV-13 : Courbes de polarisation de l'aluminium à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 4g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +7g/L de l'extrait EE.....	81
Figure IV- 14: Droites d'Arrhenius de (a) l'acier et de (b) l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA.....	83
Figure IV-15 : Spectres FTIR de (a) l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> et (b) la couche protectrice formée sur la surface de l'aluminium exposée au milieu acide chlorhydrique 1M en présence de l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i>	84

Liste des figures

Figure IV-16 : Micrographies MEB de la surface de l'acier : (a) avant 1 h d'immersion; (b) après 1 h d'immersion dans HCl 1M; (c) après 1 h d'immersion dans HCl 1M+ 4g/L de l'extrait EA de *Punica granatum*, à 25°C.....85

Chapitre V : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuilles de Pelargonium graveolens

Figure V- 1 : Chromatogrammes HPLC des extraits aqueux et éthanolique de l'écorce de fruit de *Pelargonium graveolens* enregistrés à : a) 210nm, b) 255nm c) 264nm.....87

Figure V- 2 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.....88

Figure V- 3 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.....89

Figure V-4 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C.....89

Figure V-5 : Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de EE et EA à 25°C91

Figure V-6 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EA et EE à 25°C.....92

Figure V-7 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C.....94

Figure V-8: Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.....96

Figure V-9: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.....96

Figure V-10 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.....97

Figure V- 11: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.....98

Liste des figures

Figure V- 12: Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 5g/L de l'extrait EE, et (c) HCl 1M + 5g/L de l'extrait EA.....100

Figure IV-13 : Courbes de polarisation de l'aluminium à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 5g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +2g/L de l'extrait EE.....101

Figure IV- 14: Droites d'Arrhenius de (a) l'acier et de (b) l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA.....103

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Chapitre I : Corrosion et protection

Tableau I-1 : Extraits de plantes utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide.....16

Tableau I-2 : Extraits de plantes utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'aluminium dans le milieu acide.....17

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Tableau II-1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'Acier X60.....34

Tableau II-2 : Composition chimique en pourcentage massique de l'Aluminium 2017A.....34

Tableau II-3 : Les masses et les rendements évalués par rapport au poids de graines de *Nigella sativa L.*.....37

Tableau II-4 : Les masses et les rendements évalués par rapport au poids de l'écorce de fruit de *Punica granatum.*.....37

Tableau II-5 : Les masses et les rendements évalués par rapport au poids de feuilles de *Pelargonium graveolens.*.....37

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de Nigella sativa L.

Tableau III-1: Temps de rétention des pics majoritaires pour les extraits aqueux et éthanolique de graines de *Nigella sativa L.*.....42

Tableau III-2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....45

Tableau III-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....46

Tableau III-4: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa L.*.....48

Tableau III-5: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....50

Tableau III-6: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'acier)...52

Liste des tableaux

Tableau III- 7: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'acier)...	53
Tableau III- 8: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'aluminium).....	54
Tableau III- 9: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'aluminium).....	54
Tableau III-10: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25°C.....	55
Tableau III-11: Valeurs de ΔG_{ads}° pour l'adsorption des extraits EE et EA de graines de <i>Nigella sativa L.</i> sur la surface de l'acier et l'aluminium.....	56
Tableau III-12 : Densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de graines de <i>Nigella sativa L.</i> et taux d'inhibition obtenus à différentes températures.....	58
Tableau III-13: Densités de courant de corrosion de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de graines de <i>Nigella sativa L.</i> et taux d'inhibition obtenus à différentes températures.....	60
Tableau III-14 : Energies d'activation pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des extraits EE et EA.....	61
<i>Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum</i>	
Tableau III-1: Temps de rétention des pics majoritaires pour les extraits aqueux et éthanolique de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i>	66
Tableau IV-2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....	69
Tableau IV-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....	71
Tableau IV-4: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i>	72
Tableau IV-5: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....	74

Liste des tableaux

Tableau IV-6: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'acier)...	74
Tableau IV- 7: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'acier)...	75
Tableau IV- 8: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'aluminium).....	76
Tableau IV- 9: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'aluminium).....	77
Tableau IV-10: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25°C.....	78
Tableau IV-11: Valeurs de ΔG_{ads}° pour l'adsorption des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> sur la surface de l'acier et l'aluminium.....	79
Tableau IV-12 : Densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> et taux d'inhibition obtenus à différentes températures.....	80
Tableau IV-13: Densités de courant de corrosion de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> et taux d'inhibition obtenus à différentes températures.....	82
Tableau IV-14 : Energies d'activation pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des extraits EE et EA.....	83
<i>Chapitre V : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuille de Pelargonium graveolens</i>	
Tableau V -1: Temps de rétention des pics majoritaires pour les extraits aqueux et éthanolique de feuille de <i>Pelargonium graveolens</i>	88
Tableau V-2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....	90
Tableau V-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....	91
Tableau V-4: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de feuille de <i>Pelargonium graveolens</i>	93

Liste des tableaux

Tableau V-5: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA.....	94
Tableau V-6: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'acier)....	95
Tableau V- 7: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'acier)....	96
Tableau V- 8: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'aluminium).....	97
Tableau V- 9: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'aluminium).....	97
Tableau V-10: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25°C.....	98
Tableau V-11: Valeurs de ΔG_{ads}° pour l'adsorption des extraits EE et EA de <i>Pelargonium graveolens</i> sur la surface de l'acier et l'aluminium.....	99
Tableau V-12 : Densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de feuille de <i>Pelargonium graveolens</i> et taux d'inhibition obtenus à différentes températures.....	100
Tableau V-13: Densités de courant de corrosion de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i> et taux d'inhibition obtenus à différentes températures.....	102
Tableau V-14 : Energies d'activation pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des extraits EE et EA.....	103

Liste des abréviations

Liste des abréviations :

A : la constante d'Arrhenius

B_a et **B_c**: les pentes des droites de Tafel

C : la concentration

Cdl : la capacité de la double couche

E : l'efficacité

EA : l'extrait aqueux

E_a : l'énergie d'activation

ECS : électrode au calomel saturé

E_{corr} : le potentiel de la corrosion

EE : l'extrait éthanolique

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

I : la densité de courant

I_{corr} : la densité de courant de corrosion

K : constante d'équilibre

MEB : microscopie électronique à balayage

R : constante des gaz parfaits

R² : coefficient de corrélation

R_{ct} : la résistance de transfert de charge

R_s : la résistance de la solution

RL : la résistance inductive

SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique

T : température

α : constante d'interaction

Θ : taux de recouvrement

ΔG : l'énergie libre standard d'adsorption

Introduction générale

Introduction générale

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars [1].

Dans les procédés industriels, les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs [2,3]. Pour cette raison, l'emploi des inhibiteurs est nécessaire pour protéger les matériaux métalliques de l'agressivité de l'acide.

La majorité des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques et peuvent causer des dommages temporaires ou permanents pour l'être humain et l'environnement [4].

En raison de leur richesse en molécules organiques naturelles, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts [5]. La littérature a révélé que les extraits de certaines plantes sont très performants contre la corrosion des métaux en milieu acide [6,7].

Dans ce contexte, notre travail consiste à étudier l'effet des extraits de graines de *Nigella sativa L.*, de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et de feuilles de *Pelargonium graveolens* sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M en utilisant des méthodes électrochimiques.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres et une conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative à la corrosion ainsi qu'aux moyens de lutte contre ce problème, et plus particulièrement à l'utilisation des extraits de plantes dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux dans le milieu acide.
- Le second chapitre décrit les techniques électrochimiques, les techniques d'analyses, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail.
- Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'effet des extraits de graines de *Nigella sativa L.*, de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et de feuilles de *Pelargonium graveolens* sur la corrosion de l'acier et de l'aluminium dans le milieu acide chlorhydrique ainsi que leur discussion sont regroupés dans les chapitres III, IV et V, respectivement.

Introduction générale

- Enfin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail parachève cette étude.

Chapitre I

Corrosion et protection

Chapitre I : Corrosion et protection

I.1. Généralités sur la corrosion des métaux:

La corrosion se déroule suivant un processus chimique ou électrochimique lié à la structure atomique de la matière [8]. Vu les dégâts très importants que provoque la corrosion sur les métaux, l'importance énorme de la technologie de surface pour la société moderne n'est plus à démontrer [9].

I.1.1. Définition :

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés [10].



Figure I-1 : La rouille; l'exemple le plus familier de la corrosion

I.1.2. Les différents types de corrosion :

Selon les produits et les aspects de corrosion, on distingue :

- **La corrosion uniforme :**

C'est la forme classique de la corrosion. Elle se caractérise par une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface [10].



Figure I-2: Corrosion uniforme d'un acier

- **La corrosion galvanique :**

C'est une des formes les plus courantes de la corrosion en milieu aqueux. Elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque [11].



Figure I-3: Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage

- **La corrosion par crevasse :**

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Elle concerne avant tout les alliages passivables utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant, et le plus souvent en présence d'halogénure.



Figure I-4: Corrosion par crevasse d'un acier allié sous un joint

- **La corrosion par piqûre :**

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne.



Figure I-5: Corrosion par piqûre sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable

- **La corrosion inter-granulaire :**

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.



Figure I-6: Corrosion inter-granulaire d'un acier inoxydable

- **La corrosion sélective :**

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.

Donc c'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.



Figure I-7: Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

- **La corrosion érosion:**

Ce type de corrosion résulte de l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous comme le cuivre par exemple ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).



Figure I-8: Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau

- **La corrosion sous contrainte mécanique :**

La corrosion sous contrainte se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal en l'absence de toute contrainte. C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [12].



Figure I-9: Corrosion sous contraintes d'un alliage cuivreux

- **la corrosion frottement :**

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre.



Figure I-10 : Corrosion frottement d'une pièce en acier

- **La corrosion fatigue :**

La corrosion-fatigue se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques.



Figure I-11: Défaillance par la fatigue- corrosion d'un tube d'économiseur à basse pression

Chapitre I : Corrosion et protection

I.1.3. Stabilité et corrosion des métaux dans le milieu aqueux :

Le comportement des matériaux métalliques dans les milieux aqueux dépend du PH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui définissent les différents domaines dans lesquels peuvent être retrouvés les différentes formes chimiques des métaux.

Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de NERNST.

I.1.3.1. Diagramme de Pourbaix de l'acier :

Le diagramme d'équilibre E-pH du système fer/H₂O représenté sur la figure I-12 montre la présence de trois zones [13].

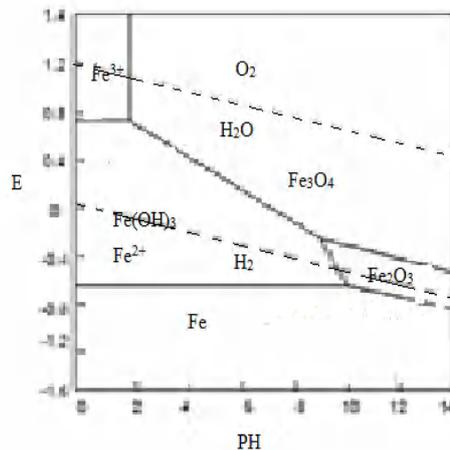


Figure I-12 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau

Dans ce diagramme, les zones délimitées par des traits pleins indiquent les couples de valeurs (E, pH) pour lesquelles une espèce est stable. Il met en évidence plusieurs domaines :

- Corrosion du métal : elle a lieu surtout en milieu acide ou neutre, le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble. Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe²⁺, Fe³⁺, Fe(OH)₃).
- Immunité du métal : zone où le métal ne réagit pas, domaine de stabilité du fer (Fe).
- Passivation du métal : zone où le métal est susceptible de se passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble capable de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas

Chapitre I : Corrosion et protection

parfaitement le métal du réactif. Éventuellement les formes d'oxydation du fer sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.

I.1.3.2. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium :

La stabilité de la surface de l'aluminium, en fonction du pH, peut être extraite du diagramme E-pH [14], représenté sur la figure I-13.

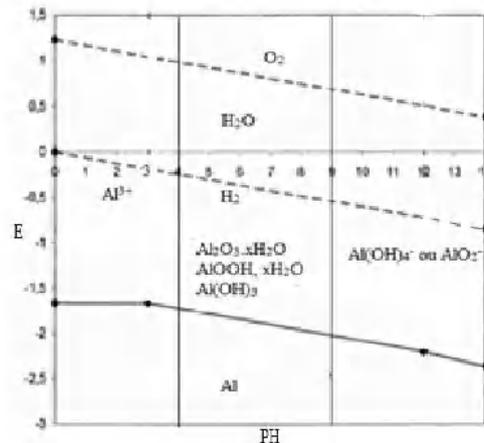


Figure I-13: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium dans l'eau

Le diagramme E – pH de l'aluminium illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium est constitué de 4 domaines correspondant à trois états distincts :

- Corrosion : pour des pH acides, l'aluminium s'oxyde pour former l'espèce ionique Al^{3+} . Pour des pH alcalins supérieurs à 9, l'aluminium au contact de l'eau s'oxyde pour former l'ion aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou AlO_2^- .
- Passivation : pour un domaine de pH compris entre 4 et 9, l'aluminium en milieu aqueux se recouvre d'un film plus ou moins passif d' $\text{Al}_2\text{O}_3.x\text{H}_2\text{O}$. La stabilité de ce film est relativement faible, mais il est possible par vieillissement de favoriser la formation successive de boehmite $\text{AlOOH}, x\text{H}_2\text{O}$, puis de bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ou noté $\text{Al}_2\text{O}_3,3\text{H}_2\text{O}$ de structure cristalline hexagonale) et enfin d'hydrargillite également trihydratée (structure monoclinique) [15]. Les films de passivité ainsi développés sont de plus en plus stables et donc de moins en moins solubles dans des solutions acides ou basiques, ce qui confère à l'aluminium des vertus intéressantes contre la corrosion.
- Immunité : le métal ne réagit pas, domaine de stabilité de l'aluminium.

Chapitre I : Corrosion et protection

I.2. Lutte contre la corrosion :

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

I.2.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion :

I.2.1.1. Définition :

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement [16].

I.2.1.2. Propriétés :

Un inhibiteur de corrosion peut être utilisé comme unique moyen de protection [17] :

- soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion.
- soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou 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 faire.

D'une manière générale un inhibiteur doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique; être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ; être stable aux températures d'utilisation ; être efficace à faible concentration ; être compatible avec les normes de non-toxicité ; et enfin être peu onéreux.

I.2.1.3. Utilisations industrielles courantes :

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [16,17] :

Chapitre I : Corrosion et protection

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

I.2.1.4. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [18].

- Soit à partir de la nature des composés (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action inter-faciale.
- Soit à partir du domaine d'application.

I.2.1.4.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur :

- **Inhibiteurs organiques :**

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [19]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [20].

Chapitre I : Corrosion et protection

- **Inhibiteurs inorganiques :**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Ces inhibiteurs se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tel que : les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates [21,22].

I.2.1.4.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique :

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal.
- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution.

Le rôle de l'inhibiteur est de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions, et dans certains cas les deux à la fois [23].

➤ **Les inhibiteurs anodiques :**

Ils agissent au niveau des sites anodiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.

➤ **Les inhibiteurs cathodiques :**

Ils agissent au niveau des sites cathodiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

➤ **Les inhibiteurs mixtes :**

Ils agissent au niveau des sites anodiques et cathodiques en diminuant la densité des deux courants anodique et cathodique et ne modifient pas le potentiel de corrosion.

I.2.1.4.3. Classement selon le mécanisme d'action inter-faciale :

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits

Chapitre I : Corrosion et protection

"d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [24].

- **Adsorption physique :**

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [25]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions Cl^- dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires $(\text{RNH}_4)^+$ en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions $(\text{RNH}_4)^+$ ne pourront pas s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. L'addition d'ions Cl^- qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions $(\text{RNH}_4)^+$ deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

- **Adsorption chimique :**

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la

Chapitre I : Corrosion et protection

formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [26]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation) [25].

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [27,28].

Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [29,30]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels. La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active

Chapitre I : Corrosion et protection

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [31]

-L'influence exercée par le poids moléculaire [32]

-L'importance de la configuration moléculaire [33]

-L'influence de la nature des substituants [27].

I.2.1.4.4. Classement selon le 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 des métaux lors d'une opération de décapage ou de détartrage, et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

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

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

I.2.1.5. Les inhibiteurs de décapage :

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au maximum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [34-36].

D'une manière générale, les inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques.

Chapitre I : Corrosion et protection

I.2.1.5.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage :

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du matériau métallique à traiter et de l'acide utilisé pour le traitement.

A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de décapage ou de nettoyage acide des matériaux métalliques doivent vérifier un certain nombre de critères [37] :

- Ils doivent protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation.
- Ils doivent rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de la dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide.
- Outre des propriétés purement inhibitrices de la corrosion, un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisante par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation.

I.2.1.5.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage :

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. A partir d'une molécule mère possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice [36-40].

1. *Composés organiques azotés* : [41-46]

- Amines primaires (RNH_2)
- Amines secondaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$)
- Amines tertiaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$)
- Ammoniums quaternaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+(\text{X})^-$)
- Hétérocycles azotés aromatiques $\text{N}^+ \text{--} \text{RA}^-$
- Autres composés.

2. *Composés organiques soufrés* : [51-55]

- Les mercaptans (R_1SR_2)

Chapitre I : Corrosion et protection

- Les composés sulfonium ($R_1R_2R_3S$)
 - Les sulfoxydes (RR_1SO)
 - Les thiocyanates ($RSCN$)
 - Les thiazoles (C_3H_3Ns)
3. *Composés organiques contenant de l'oxygène* :[56-65]
- Alcools acétyléniques
 - Acide carboxyliques et carboxylates
 - Tannins
4. *Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide* [66]

I.3. Rappel bibliographique sur les inhibiteurs vert de corrosion en milieu acide :

Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, tels que les phénols, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc.....

La composition chimique d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc....

En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue [66].

D'autres travaux récentes ont utilisés des inhibiteurs verts et naturels pour la lutte contre la corrosion des aciers et des aluminiums dans différents milieux sont rapportées dans les tableaux I-1, I-2.

Chapitre I : Corrosion et protection

Tableau I-1 : Extraits de plantes utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide

Métal	Plante	Extrait	Milieu	Température	Concentration	Efficacité	Référenc
Acier doux	 <i>Rhazya stricta decne</i>	Extrait aqueux des feuilles	HCl 1M	303K	2g/L	90%	[6]
Acier doux	 <i>Borago officinalis</i>	Extrait aqueux des fleurs	H ₃ PO ₄ 1M	298K	1g/L	87%	[7]
Acier C38	 <i>Argania spinosa L.</i>	Huile essentielle des fruits	HCl 1M	298K	3g/L	81%	[67]
Acier	 <i>Mentha spicata L.</i>	Huile essentielle des feuilles	HCl 1M	298K	2g/L	97%	[68]
Acier doux	 <i>Nicotiana tabacum</i>	Extrait aqueux des feuilles	H ₂ SO ₄ 2M	303K	10g/L	94%	[69]

Chapitre I : Corrosion et protection

Acier C38	 <i>Black peper</i>	Extrait aqueux des graines	HCl 1M	313K	2g/L	96%	[70]
--------------	---	-------------------------------------	-----------	------	------	-----	------

Tableau I-2 : Extraits de plantes utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'aluminium dans le milieu acide.

Métal	Plante	Extrait	Milieu	Température	Concentration	Efficacité	Référence
Aluminium	 <i>Sansevieria trifasciata</i>	Extrait aqueux des feuilles	HCl 2M	298K	5g/L	90%	[71]
Aluminium	 <i>Rosemary</i>	Extrait aqueux des feuilles	HCl 1M	298K	2g/L	92%	[72]
Aluminium	 <i>Morinda tinctoria</i>	Extrait aqueux des feuilles	HCl 0.5M	298K	1g/L	78%	[73]
Aluminium	 <i>Purine</i>	Extrait aqueux des feuilles	H ₃ PO ₄ 1M	298K	0.5g/L	90%	[74]

Chapitre I : Corrosion et protection

Aluminium 1060	 <i>Jussimum nudiflorum Lindl.</i>	Extrait Méthano- lique des feuilles	HCl 1M	293K	2g/L	92%	[75]
Aluminium	 <i>Lawsonia de miel</i>	Extrait aqueux des fleurs	HCl 1M	298K	1g/L	90%	[76]

I.4. Généralités sur *Nigella sativa* L :

I.4.1. Définition :

La nigelle cultivée (*Nigella sativa* L.) est une plante annuelle de la famille des Renonculacées originaire du sud-ouest de l'Asie [77,78].



Figure I-14 : *Nigella sativa* L.

I.4.2. Description botanique :

Nigella sativa est une plante herbacée, à tige dressée qui peut atteindre 60 cm de hauteur. Les différentes parties de la plante sont décrites dans ce qui suit :

Chapitre I : Corrosion et protection

- Ses feuilles basales et caulinaires sont multifides, c'est-à-dire finement divisées en petites lanières courtes ressemblant à des pattes d'araignée.



Figure I-15 : Les feuilles de la plante de *Nigella sativa* L.

- Les fleurs sont délicates, et souvent de couleur bleu pâle et blanc, avec cinq à huit pétales, suivant les variétés.



Figure I-16 : Les fleurs de la plante de *Nigella sativa* L.

La fleur dans sa forme sauvage est solitaire, généralement terminale et sans involucre. Elle se compose de [79] :

- 5 sépales persistants, libres et pétaloïdes, blanchâtres à bleu pâle, se rétrécissant brusquement en un onglet allongé
- 5 à 8 pétales libres, beaucoup plus petits que les sépales et beaucoup moins apparents, chacun de la forme d'un cornet bilabié caractéristique, nectarifères, portant à leur sommet deux petits renflements arrondis jaune verdâtre
- de nombreuses étamines libres, insérées en spirale sur le réceptacle floral
- un ovaire supère formé de 5 carpelles soudés entre eux jusqu'à la base des styles, persistants

Elle fleurit en juin-juillet.

Chapitre I : Corrosion et protection

- Les graines sont des grandes capsules gonflées composée de 5 follicules réunis sur toute leur longueur, chacun contenant de nombreuses graines. Les graines triangulaires, deviennent noires pendant le mûrissement. Elles mesurent de 2,5 à 3 mm et présentent 3 angles avec une face supérieure finement granuleuse, ressemblant un peu aux graines de la nigelle des champs [80].



Figure I-17 : Les graines de *Nigella sativa L.*

I.4.3. Classification scientifique de la plante :



Règne	Plantae
Division :	Magnoliophyta
Classe :	Magnoliopsida
Ordre	Ranunculales
Famille	Ranunculaceae

I.4.4. Composition chimique de *Nigella sativa L.*:

Les graines de nigelle cultivée contiennent des lipides, protéines, acides aminés, glucides, et des métabolites secondaires en quantité bien moins grande : terpénoïdes, polyphénols, alcaloïdes, acides organiques, tanins, des saponines, mucilage, des fibres et des vitamines [81].

Les graines de cumin noir comportent une forte teneur en huile grasse (31 %) constituée d'ester du glycérol des acides linoléique, oléique et palmitique. Avec en outre, des phospholipides, glycolipides, tocophérols, stérols et surtout les dérivés phénoliques actifs que sont la thymoquinone, la thymohydroquinone, et le thymol [82].

Chapitre I : Corrosion et protection

I.4.5. Domaines d'utilisation des graines de *Nigella sativa* L. :

Les graines de nigelle possèdent des propriétés aromatiques, pour cette raison elles sont utilisées comme épice dans la gastronomie. Elles sont également utilisées dans la médecine traditionnelle suite à leurs propriétés gastroprotectrices, spasmolytiques, hépatoprotectrices, anticholestérolémiantes, anthelminthiques, immunostimulantes, antimicrobiennes, antitumorales, analgésiques et anti-inflammatoires [83-85].

I.5. Généralités sur *Punica granatum* :

I.5.1. Définition :

Punica granatum, également appelée grenade, est originaire de la région de l'Iran moderne, et a été cultivée depuis des temps anciens dans toute la région méditerranéenne et le nord de l'Inde. Elle a été introduite dans l'amérique espagnole à la fin du 16ème siècle, et en Californie, par les colons espagnols, en 1769 [86].



Figure I-18 : *Punica granatum*

I.5.2. Description botanique :

La grenade est un arbuste ou un petit arbre de 6 à 10 m de hauteur ; elle présente de multiples branches épineuses [87].

- Les feuilles de *Punica granatum* sont opposées ou subversées, brillantes, étroites oblongues, entières, et mesurent 3 à 7 cm de longueur et 1 à 2 cm de largeur.



Figure I-19 : Les feuilles de la plante de *Punica granatum*

- Les fleurs sont de couleur rouge vif, mesurent 3 cm de diamètre, composées de trois à sept pétales. Certaines variétés infructueuses sont cultivées pour les fleurs seules.



Figure I-20 : Les fleurs de la plante de *Punica granatum*

- Le fruit comestible est une baie, de taille intermédiaire entre un citron et un pamplemousse, de 5 à 12 cm de diamètre, avec une forme arrondie, une peau épaisse et rougeâtre.



Figure I-21 : Les fruits de la plante de *Punica granatum*

I.5.3. Classification scientifique de la plante :



Régne :	Plantae
Division :	Tracheophyta
Classe :	Magnoliopsida
Ordre :	Myrtales
Famille :	Lythraceae

I.5.4. Composition chimique de *Punica granatum* :

Les effets bénéfiques sur la santé qui sont attribués à la consommation de fruits et de légumes sont, au moins en partie, liés à leurs activités antioxydantes. En effet, chez les végétaux comestibles, nous comptons plusieurs centaines de molécules antioxydantes.

Parmi les plus connus de ces antioxydants naturels, nous trouvons la vitamine C, la vitamine E, les caroténoïdes (β -carotène et lycopène) et les polyphénols (tanins, flavonoïdes, anthocyanes). Les grenades sont parmi les fruits les plus riches en vitamine C et en composés phénoliques et surtout en anthocyanines et acides phénoliques [88].

La composition des différentes parties du grenadier a montré l'existence de plusieurs types de polyphénols ayant des propriétés antioxydantes très importantes à savoir les tanins que l'on trouve en concentration très élevée dans les tiges et l'écorce du grenadier [89-93].

L'écorce du fruit contient deux importants acides hydroxybenzoïques, l'acide gallique et l'acide ellagique. Elle renferme également des acides hydroxycinnamiques, des dérivés de flavones, des molécules de coloration jaune et des anthocyanidines, responsables de la couleur rouge des grenades. De nombreux ellagitannins sont aussi présents, tels que la punicaline,

La punicalagine, la granatine A et la granatine B [94]. Ces tanins représentent jusqu'à 28% de l'épiderme du fruit [95]. La pelletiérine pourrait aussi se trouver dans l'écorce de la grenade.

I.5.5. Domaines d'utilisation de *Punica granatum* :

Les différentes parties du grenadier sont utilisées dans plusieurs domaines :

Chapitre I : Corrosion et protection

- Le fruit est consommé comme aliment et présente une valeur nutritionnelle importante.
- Les fleurs, les racines, les feuilles et l'écorce des rameaux, l'écorce de grenade et les graines de grenade sont utilisés dans la médecine traditionnelle.
- L'écorce de grenade et la racine du grenadier sont utilisées pour la préparation des tentures naturelles.
- Les graines du fruit sont utilisées en cosmétique essentiellement pour leurs propriétés anti-oxydantes [96].

I.6. Généralités sur *Pelargonium graveolens* :

I.6.1. Définition :

Le *Pelargonium graveolens* ou pélargonium à forte odeur est un arbrisseau de la famille des Geraniaceae, originaire d'Afrique du Sud [97].



Figure I-22 : La plante de *Pelargonium graveolens*

I.6.2. Description botanique :

Le *Pelargonium graveolens* est un arbrisseau, allant jusqu'à 1,30 m de haut et s'étalant sur 1 m de large, érigé, assez rameux. Les rameaux pubescents, sont d'abord herbacés puis deviennent ligneux en vieillissant [98].

- Les feuilles sont profondément lobées, d'environ 4 x 6 cm. Elles sont douces et veloutées au toucher, en raison de la présence de nombreux poils glanduleux.

Chapitre I : Corrosion et protection

- Les inflorescences sont des pseudo-ombelles, portant de 10 à 15 fleurs blanches à roses⁶. Les deux pétales supérieurs sont veinés de rouge grenat, à apex arrondi, échancré, et plus larges que les trois pétales inférieurs [99]

I.6.3. Classification scientifique de la plante :



Règne	Plantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Geraniales
Famille	Geraniaceae

I.6.4. Compositions chimique de de la plante :

L'huile essentielle des feuilles de *Pelargonium graveolens* présente comme composés majoritaires le citronellol (29,98%), le géranol (14,12%), le formiate de citronellyle (9,09%), l'isomenthone (7,80%), le linalol (5,97%), le (Z)- β -farnézène (4,27%) et le formiate de géranyle (4,07%) [99].

I.6.5. Domaines d'utilisation *Pelargonium graveolens* :

La plante *Pelargonium graveolens* a été utilisée en médecine traditionnelle depuis longtemps pour ses nombreuses propriétés thérapeutiques (le traitement des plaies et des brûlures superficielles, le soulagement des hémorroïdes, traitement de la dysenterie et le traitement des inflammations et le cancer).

Elle est également utilisée dans les industries de la parfumerie, de la cosmétique et de l'aromathérapie [100-104].

Chapitre II

Méthodes et conditions expérimentales

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Une description des matériaux, de l'électrolyte, des montages effectués et des techniques utilisées est également donnée.

II.1. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [105,106].

II.1.1. Méthodes électrochimiques :

II.1.1.1. Mesure du potentiel en circuit ouvert (OCP) :

- **Principe :**

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre [107]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [108]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée. Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [106]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [109,110].

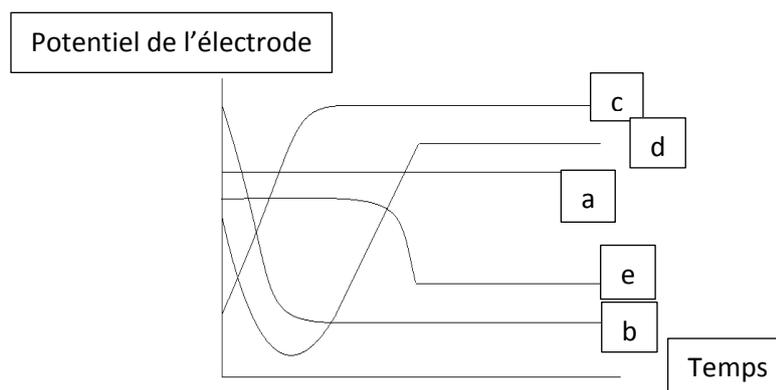


Figure II.1 : Suivi du potentiel en circuit ouvert

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement (schéma), où:

- a/ Le potentiel est constant, l'interface n'est pas modifiée au cours du temps;

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

- b/ Le potentiel ne fait que décroître ; le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal;
- c/ Le potentiel croît, le matériau se passive, il s'anoblit;
- d/ La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée;
- e/ L'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut être modifiée brutalement [107].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel libre correspond au potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion [111].

II.1.1.2. Courbe de polarisation :

- **Principe :**

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes voltampérométriques ou tracés potentiodynamiques, ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur. En effet, la présence d'un film sur la surface de l'échantillon peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée [112].

L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physicochimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé (linéaire $I=f(E)$ ou logarithmiques $\log I= f(E)$) [107].

Elle donne la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail repéré par rapport à une électrode de référence.

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Il faut toutefois se rappeler que les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode; le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, et l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte, à savoir la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes de Tafel.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une représentation logarithmique de la densité de courant (Figure II.2) est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation :

$$E(\%) = \frac{I_{\text{corr}(0)} - I_{\text{corr}(\text{inh})}}{I_{\text{corr}(0)}} * 100 \quad \text{II.1}$$

Où $I_{\text{corr}(0)}$ et $I_{\text{corr}(\text{inh})}$ sont les densités de courant de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur, déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

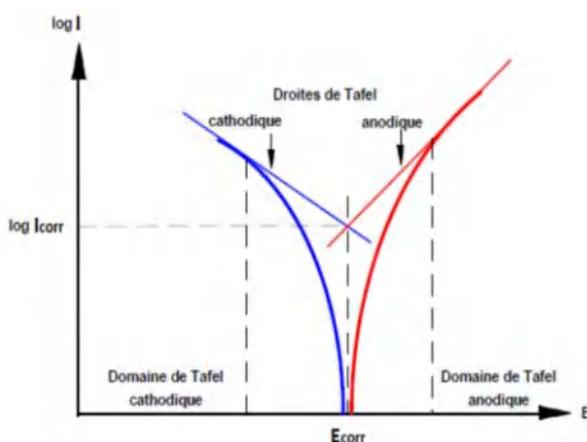


Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

II.1.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

- Principe :

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps.

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle semble suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance R , la capacité C et l'inductance L . D'autres composants sont propres aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg liée à une diffusion [113].

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dl} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmotz, Gouy-Chapman et Stern [114,115]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction d'oxydo-réduction en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique (figure II.3), appelé circuit de Randles généralisé.

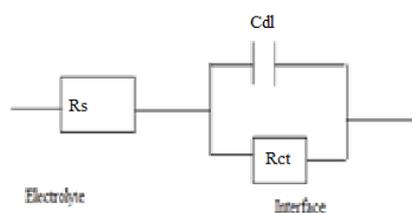


Figure II.3 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction d'oxydo-réduction avec transfert de charge sans diffusion)

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges (R_{ct}), la résistance de l'électrolyte (R_s) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dl} et R_{ct} sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist correspondant au circuit de Randles est représenté sur la figure II-4.

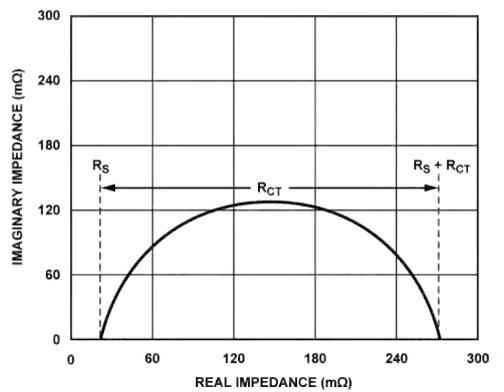


Figure II-4 : diagramme d'impédance en représentation de Nyquist (circuit de Randles).

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle.

Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

L'efficacité de l'inhibition est calculée à partir de R_{ct} en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(0)}}{R_{ct(inh)}} * 100 \quad \text{II.2}$$

où $R_{ct(0)}$ et $R_{ct(inh)}$ sont les résistances de transfert de charge en l'absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

II.2. Méthodes d'analyse :

II.2.1. Chromatographie en phase liquide à haute performance :

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) est une technique de séparation analytique de molécules présentes dans un mélange.

- **Principe :**

L'échantillon à analyser est poussé par un liquide appelé phase mobile dans une colonne remplie d'une phase stationnaire de fine granulométrie.

Le débit d'écoulement de la phase mobile est élevé ce qui entraîne une augmentation de la pression dans le système, Ce débit diminue le temps nécessaire pour séparer les composants le long de la phase stationnaire.

La fine granulométrie de la phase stationnaire permet une meilleure séparation des composants. En effet, pour un même volume de phase stationnaire la surface d'échange augmente si les « grains » qui la composent sont de diamètre plus petit.

Les phases mobiles utilisées sont des mélanges d'eau et d'un solvant organique miscible comme : l'acétonitrile et le méthanol ou des combinaisons de solvants organiques comme l'alcools, hexane, dichlorométhane... miscibles entre eux.

Souvent, la composition de la phase mobile est modifiée au cours de l'analyse donc c'est le mode dit « gradient » ou « élution graduée » en opposition au mode « isocratique », pour lequel la composition de la phase mobile reste la même tout au long de la séparation [116].

II.2.2. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectrométrie FTIR a connu un essor considérable au cours de ces 15 dernières années grâce à la rapide évolution de l'informatique. Elle permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques de tous les composants présents dans les produits analysés et

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

de les corrélés à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

- **Principe :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe de la technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques [117].

II.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

C'est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

- **Principe :**

Dans un Microscope Électronique à Balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions. Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS).

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

II.3. Conditions expérimentales :

II.3.1. Milieu corrosif :

Dans cette étude nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide Chlorhydrique 1M préparées par dilution d'une solution commerciale 37% de densité $d = 1,178$.

II.3.2. Electrodes:

II.3.2.1. Matériaux :

Les tests de corrosion ont été réalisés en utilisant deux alliages :

- **Acier X60 :**

C'est un acier couramment utilisé pour la réalisation des conduites destinées au transport de gaz naturel. La composition chimique en pourcentage massique est donnée dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'Acier X60

Eléments	C	Mn	Si	S	Cu	Nb	Cr	P	Ni	Fe
%massique	0,176	1,5	0,32	0,043	0,042	0,018	0,012	0,01	0,01	98,189

- **Aluminium 2017A :**

Ce type d'alliage est généralement utilisé dans des structures à résistance mécanique élevée. Il trouve de nombreuses applications dans le domaine de l'aéronautique et de l'automobile. La composition chimique de cet alliage est décrite dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Composition chimique en pourcentage massique de l'Aluminium 2017A

Eléments	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
%massique	0,2	0,7	3,5	0,4	0,4	0,1	0,25	94,45

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

II.3.2.2. Elaboration des électrodes de travail :

Les électrodes d'acier et d'aluminium utilisées dans ce travail sont fabriquées à partir de deux échantillons, enrobés dans une résine thermodurcissable tout en laissant une surface active ayant une valeur de 0,64 cm² pour l'aluminium et 0,36 cm² pour l'acier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement qui consiste en un polissage de la surface en utilisant du papier abrasif de différentes granulométries (100, 220, 400, 1000, 1200 et 2000). Après le polissage, la surface de l'électrode est dégraissée avec l'acétone en suite rincée avec de l'eau distillée puis séchée.

II.3.3. Préparation des extraits :

II.3.3.1. Matériel végétal :

- **Les graines de *Nigella sativa L.* :**

Les graines utilisées dans cette étude sont de source commerciale. Avant l'extraction, les graines ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique.

- **L'écorce de *Punica granatum*:**

L'écorce du fruit de *Punica granatum* a été séparée, puis séchée à l'air libre et à température ambiante. L'écorce est ensuite transformée en poudre en utilisant un broyeur électrique.

- **Les feuilles de *Pelargonium graveolens* :**

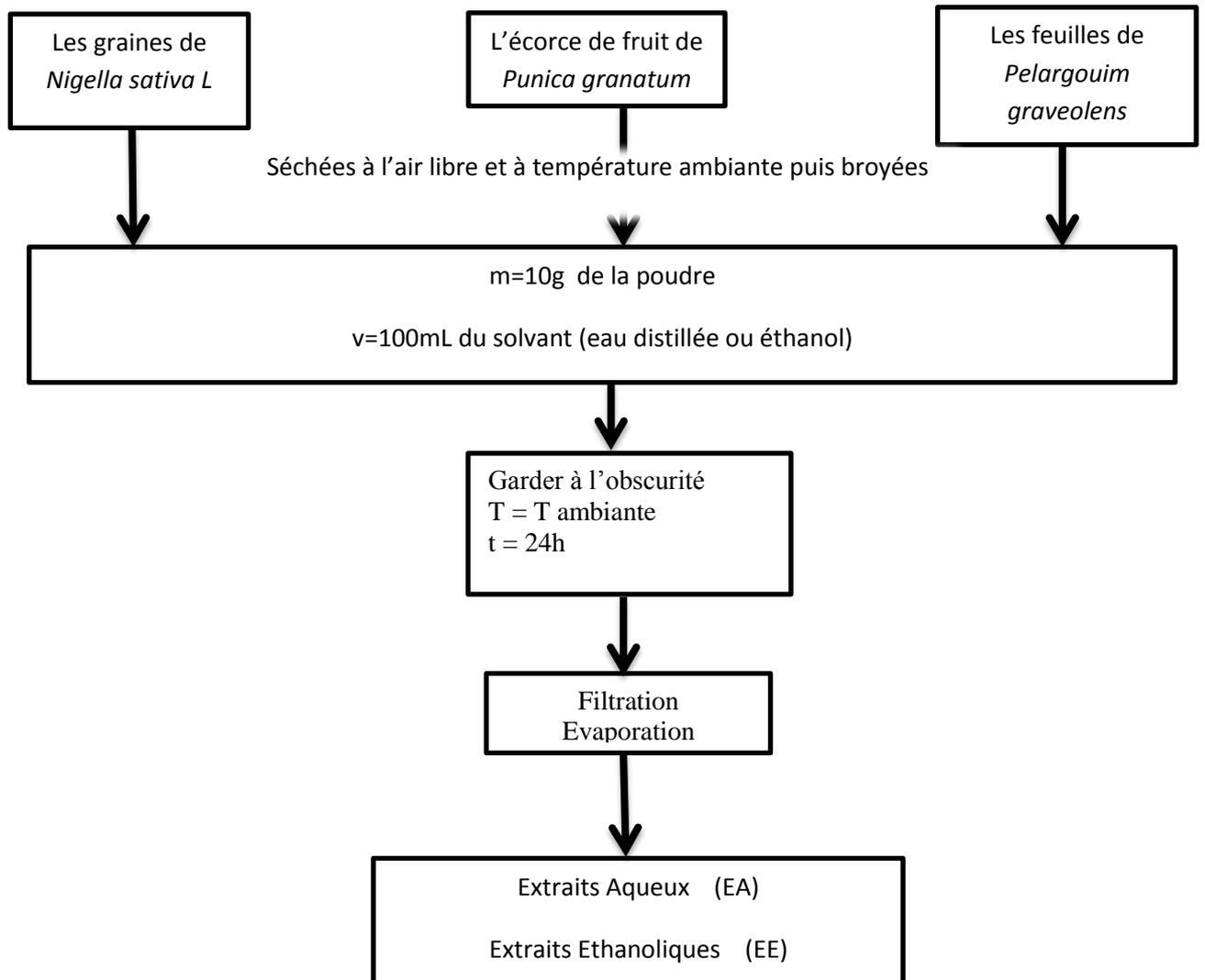
Les feuilles de la plante ont été cueillies puis séchées à l'air libre et à température ambiante, puis broyées et transformées en poudre fine.

II.3.3.2. Extraction :

Dans un erlenmeyer, on mélange 10 g de la poudre de chaque plante avec un volume de 100 mL de solvant. On laisse le mélange à température ambiante pendant 24h, puis on le filtre. Le filtrat obtenu est concentré à sec par évaporation du solvant, donnant les extraits correspondants.

Les masses et les rendements évalués par rapport au poids du matériel végétal sec sont rapportés dans le tableau (II-3, II-4, II-5). Le schéma (II-1) résume les différentes étapes de l'extraction jusqu'à l'obtention des extraits sec.

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales



Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Tableau II-3 : Les masses et les rendements évalués par rapport au poids de graines de *Nigella sativa L*

Graines de <i>Nigella sativa L.</i>	Solvant	Masse de l'extrait sec (mg)	Rendement (%)
10 g	Ethanol	94.7	94.9
	Eau distillée	31.7	32.1

Tableau II-4 : Les masses et les rendements évalués par rapport au poids de l'écorce de fruit de *Punica granatum*

L'écorce de fruit de <i>Punica granatum</i>	Solvant	Masse de l'extrait sec (mg)	Rendement (%)
10g	Ethanol	71.7	71.8
	Eau distillée	98.7	97.1

Tableau II-5 : Les masses et les rendements évalués par rapport au poids de feuilles de *Pelargonium graveolens*

Feuilles de <i>Pelargonium graveolens</i>	Solvant	Masse de l'extrait sec (mg)	Rendement (%)
10g	Ethanol	28.0	28.2
	Eau distillée	59.2	58.9

II.4. Mesures électrochimiques :

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule en pyrex à double paroi de capacité de 25mL. Cette dernière est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes: une électrode de travail (Acier ou Aluminium), une contre-électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS) immergée dans une allonge et dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

Les électrodes sont branchées à un potentiostat / galvanostat/ ZRA (GAMERY- référence 3000) piloté par un ordinateur permettant l'acquisition des données. Ces dernières sont traitées grâce au logiciel Gamery Echem Analyst.

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

Le tracé des courbes de polarisation a été effectué dans un domaine de potentiel allant de -800 mV jusqu'à -200 mV par rapport à l'ECS pour l'acier, et -1000 mV jusqu'à -200 mV pour l'aluminium; avec une vitesse de balayage égale à 1 mV/s, après 30 min d'immersion de l'électrode de travail dans l'électrolyte.

Les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été menés au potentiel libre après 30 min d'immersion dans la solution. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mv, sur une gamme de fréquences comprises entre 100 KHz et 10 mHz.

Toutes les expériences ont été réalisées dans des conditions sans agitation et à une température de 25°C.

Le montage électrochimique décrit précédemment est représenté sur la figure **II-5**.



Figure II-5 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

II.5. Analyse HPLC :

Les composés organiques présents dans les extraits ont été séparés à l'aide d'un appareil HPLC 1200, en utilisant la méthode à gradient. Cet appareil est équipé d'une colonne C18 (5 μ m, 4,6 mm 250 mm), et possède un détecteur UV/visible.

La phase mobile est composée de l'éluant A : acide phosphorique à 0,2% et de l'éluant B : méthanol. Le volume injecté est de 20 μ L avec un débit égal à 0.5 mL/min.

Le programme de gradient a été optimisé comme suit : 100% A (20 min), 80% A-20% B (20 min), 60% A-40% B (5 min), 0% A-100% B (15 min). La durée totale de l'analyse est de 60 minutes.

Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales

II.6. Analyse FTIR :

L'analyse FTIR des extraits secs et celle du film formé sur la surface des échantillons de l'acier et de l'aluminium après immersion dans la solution corrosive en présence des extraits ont été effectuées en utilisant un spectromètre JASCO FT/IR-6300.

II.7. Analyse MEB :

La surface des échantillons d'acier et d'aluminium avant et après exposition à une solution de HCl sans et avec addition des extraits a été examinée au microscope électronique à balayage, en utilisant un appareil Philips XL30 (ESEM-FEG). Avant l'immersion, les échantillons ont été polis jusqu'à l'obtention d'une surface lisse (miroir) à l'aide de papier abrasif et d'alumine.

Chapitre III

***Etude de l'inhibition de la corrosion de
l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M
par les extraits de graines de
Nigella sativa L.***

III.1. Analyse HPLC :

La chromatographie liquide à haute performance ou HPLC est une technique polyvalente qui sépare les composants d'un mélange liquide. Elle est basée sur les interactions entre les molécules et la phase stationnaire. Les résultats de l'analyse des extraits aqueux et éthanolique de graines de *Nigella sativa* sont représentés sur la figure III-1.

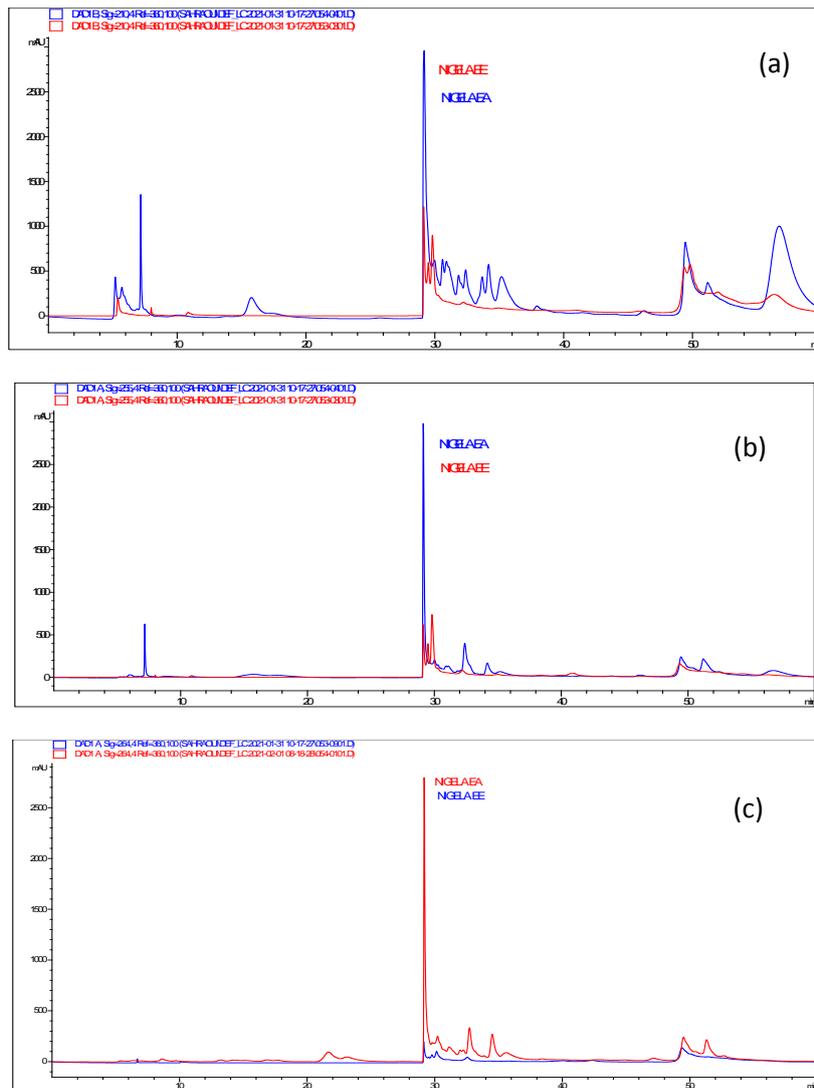


Figure III- 1 : Chromatogrammes HPLC des extraits aqueux et éthanolique de graines de *Nigella sativa* L. enregistrés à : a) 210nm, b) 255nm et c) 264nm

Les chromatogrammes HPLC obtenus après l'analyse des extraits aqueux et éthanolique de graines de *Nigella sativa* L. à différentes longueurs d'ondes (210, 255 et 264nm) donnent une très bonne séparation des pics. Plus de 76 pics pour l'extrait aqueux avec la prédominance de 2 pics majoritaires, et plus de 38 pics pour l'extrait éthanolique dont 2 pics majoritaires. Cela confirme que la composition des deux extraits est totalement différente.

Les valeurs du temps de rétention des pics majoritaires ainsi que les longueurs d'ondes de détection sont regroupées dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Temps de rétention des pics majoritaires pour les extraits aqueux et éthanolique de graines de *Nigella sativa L.*

Extrait	Temps de rétention (min)	Détection (nm)
EA	29.13	255
	29.17	210, 264
EE	29.13	210, 255
	29.81	210, 255

III .2. Mesures électrochimiques :

III .2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert au cours du temps :

Les figures III-2 et III-3 représentent l'évolution du potentiel de l'acier et de l'aluminium au cours de 30 min d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits éthanolique (EE) et aqueux (EA) de graines de *Nigella sativa L.*

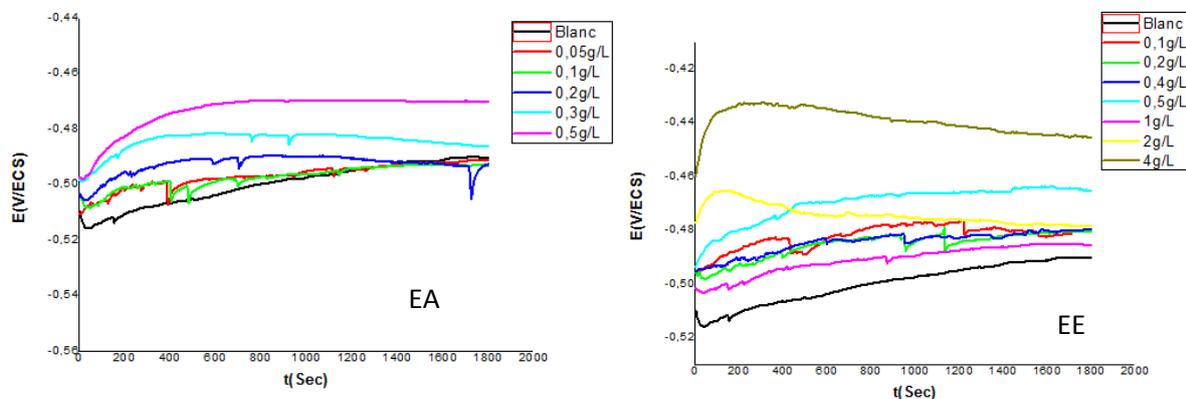


Figure III- 2 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C

Le potentiel de l'acier en absence des extraits EA et EE se stabilise à partir de 1700s, alors que dans les solutions inhibées, le temps de début de stabilisation est beaucoup plus inférieur.

L'allure des courbes enregistrées en présence des extraits de graines de *Nigella sativa L.* est différente de celle du blanc. Les valeurs du potentiel pour les systèmes inhibés sont

généralement plus positives que celles du système non inhibé. Cela peut être attribué à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier et suggère l'inhibition de la dissolution anodique de l'acier par l'extrait [118].

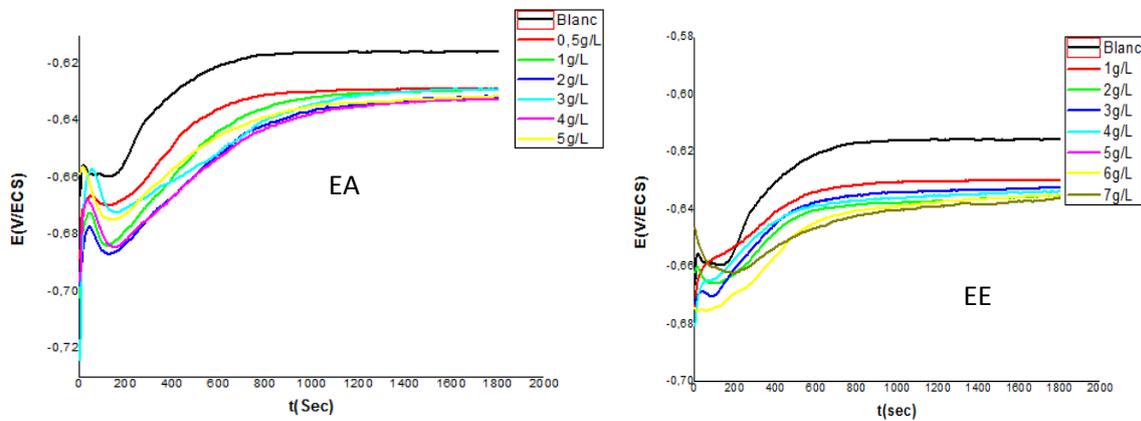


Figure III- 3 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C

Les courbes tracées pour l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition des extraits EA et EE de graines de *Nigella sativa* L. ont des formes semblables. Cependant, les potentiels enregistrés en présence des extraits sont plus négatifs qu'en leur absence. On remarque également que 1800s sont largement suffisantes pour que le potentiel se stabilise.

III .2.2. Tracé des courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C en absence et en présence des extraits EE et EA à différentes concentrations, sont représentées sur la figure III-4.

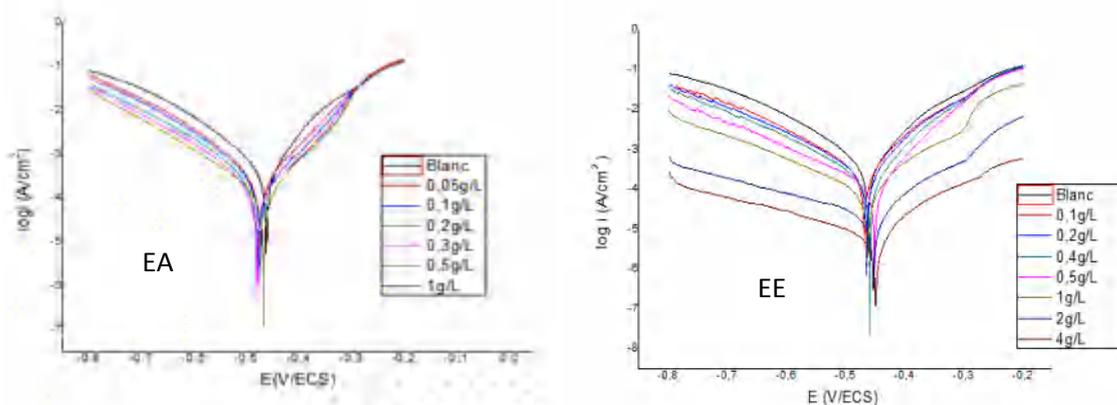
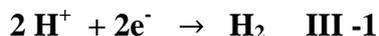


Figure III-4 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de Nigella sativa L.

Sur les représentations graphiques $\log I = f(E)$ de l'acier dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA (Figure **III-4**), on distingue deux parties pour chaque courbe. Une partie cathodique qui correspond à la réaction de réduction des protons, et une partie anodique qui représente la dissolution du métal.

Réaction cathodique : (réduction du proton)



Réaction anodique : (oxydation de Fe)



Une première analyse des courbes montre que l'action des extraits EE et EA se traduit par une diminution des deux courants anodiques et cathodiques (l'addition de ces extraits réduit la dissolution anodique du fer et retarde la réduction des ions H^+). Cette diminution est proportionnelle à la concentration des extraits.

Dans ce cas, on peut dire que les inhibiteurs sont de nature mixte.

Dans le domaine anodique, nous remarquons que pour toutes les concentrations étudiées, la présence de deux portions linéaires. Lorsqu'un potentiel de désorption E_d , appelé aussi potentiel de non polarisabilité, est dépassé, l'inhibiteur n'a pratiquement plus d'effet sur la réaction anodique ; la densité de courant anodique croît alors rapidement et l'acier se dissout dans la région des potentiels élevés. La croissance rapide du courant anodique après le potentiel E_d , est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface du métal. Ce qui indique clairement que l'adsorption et la désorption des inhibiteurs dépendent du potentiel de l'électrode.

A partir des courbes de polarisation, on peut déterminer les paramètres électrochimiques ainsi que les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M (Tableau **III-2**).

Tableau III-2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

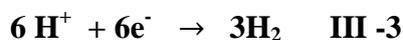
Extrait	C (g/L)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA/cm ²)	β _a (mV.dec ⁻¹)	β _c (mV.dec ⁻¹)	E%
	Blanc	-462	419.4	77.7	109.1	-
EA	0.05	-475	250.1	92.7	107.2	40.4
	0.1	-474	169.3	99.0	100.4	59.6
	0.2	-478	150.1	120.4	112.6	64.2
	0.3	-480	135.9	100.9	119.4	67.6
	0.5	-467	117.3	90.2	145.7	72.0
	1	-481	117.1	91.0	146.7	72.1
EE	0.1	-469	117.1	39.2	47.0	72.1
	0.2	-464	102.0	73.4	111.3	75.7
	0.4	-460	81.1	66.9	107.1	80.6
	0.5	-451	50.2	63.3	124.3	88.0
	1	-463	39.1	65.8	129.4	90.7
	2	-454	20.4	132.6	969.2	95.1
	4	-449	13.8	129.0	878.6	96.7

D'après les données, nous remarquons que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur; par conséquent, l'efficacité inhibitrice E(%) augmente pour atteindre une valeur de 72.0% en présence de l'extrait aqueux et 96.7% pour l'extrait éthanolique.

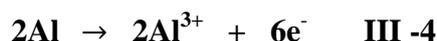
La figure III-5 représente les courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.

Les deux parties de chaque courbe correspondent aux réactions suivantes :

Réaction cathodique : (réduction du proton)



Réaction anodique : (oxydation d'Al)



En présence des extraits, on remarque la diminution des courants anodique et cathodique. Cette diminution est plus prononcée dans la portion cathodique. Pour cette raison le courant a été déterminé à partir des branches cathodiques.

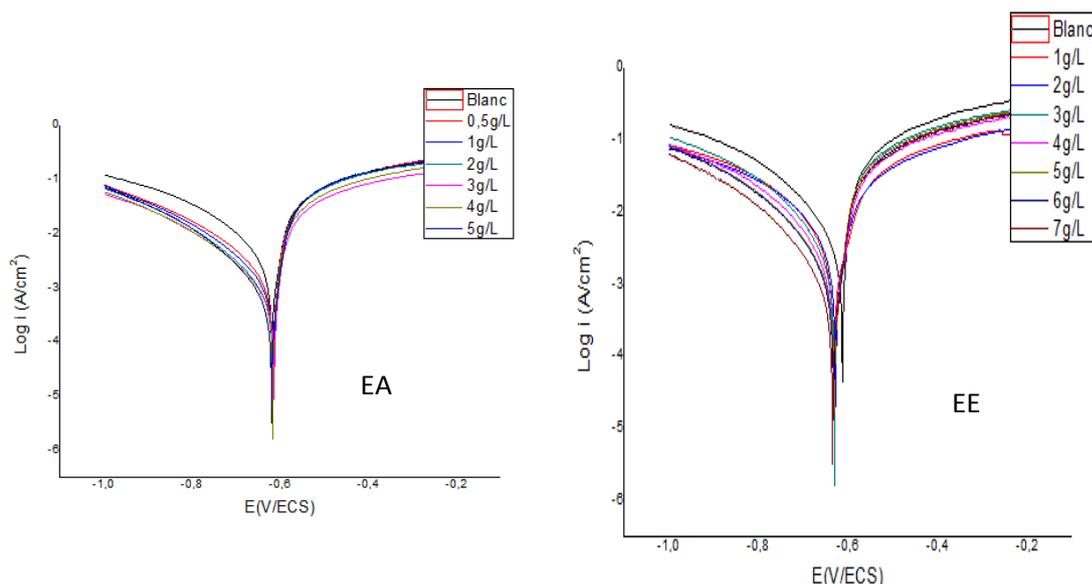


Figure III-5 : Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de EE et EA à 25°C

Le tableau **III-3** rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation ainsi que les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.

Tableau III-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

Extrait	C (g/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	E%
	Blanc	-619.4	1458,0	95,65	-
EA	0.5	-617	261.2	59.1	82.1
	1	-618	257.3	51.8	82.4
	2	-618	234.1	54.3	83.9
	3	-614	180.7	62.5	87.6
	4	-618	164.8	61.1	88.7
	5	-620	150.4	64.7	89.7
EE	1	-632	510.3	25.2	65.0
	2	-629	480.5	20.1	67.0
	3	-630	471.7	33.5	67.6
	4	-632	390.3	49.6	73.2
	5	-631	290.0	62.3	80.1
	6	-633	259.4	82.3	82.2
	7	-635	146.9	86.6	89.9

En analysant le tableau III-2 et les courbes de polarisation obtenues pour l'aluminium en présence des deux extraits, nous remarquons la diminution des densités de courant en fonction de la concentration en extrait. Cette diminution est plus prononcée dans la partie cathodique.

De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, les valeurs de E_{corr} varient légèrement. On remarque également qu'au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît, la valeur de la densité de courant de corrosion diminue, et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente.

De ce fait, on peut dire que les extraits EE et EA se comportent comme inhibiteurs mixtes avec une prédominance cathodique avec l'aluminium en milieu chlorhydrique.

III .2.3. La Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Les diagrammes d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist, de l'acier et de l'aluminium 2017A dans HCl 1M à 25 °C, tracés en absence et en présence des extraits EE et EA à différentes concentrations, sont représentées sur les figures III-6 et III-8.

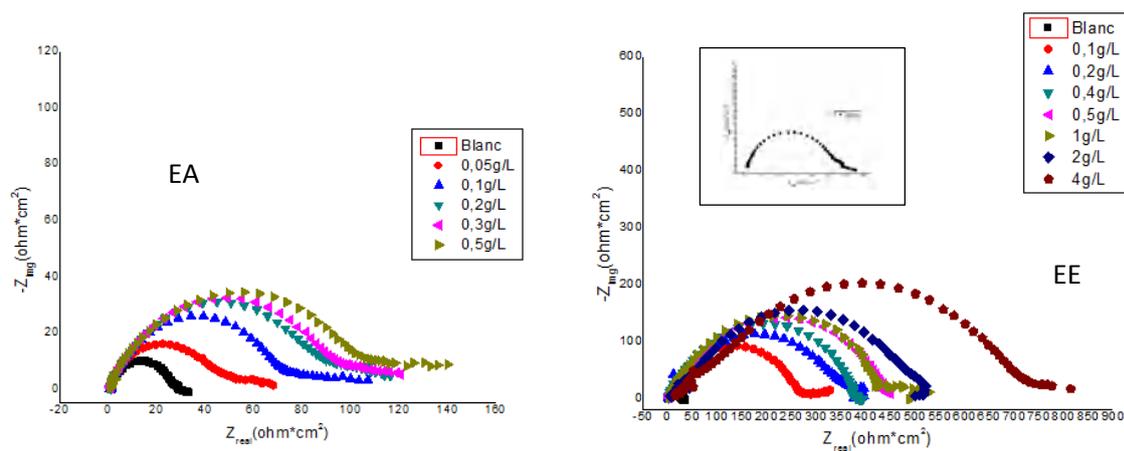


Figure III-6 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EA et EE à 25°C

Nous remarquons sur la figure III-6 que pour toutes les concentrations en extraits étudiées, nous avons obtenu une seule boucle capacitive aplatie étendue le long de l'axe des x (l'impédance réelle), correspondant à la résistance de transfert de charge, accompagnée par la formation de produits de corrosion sur la surface de l'acier [119]. La déviation de la forme circulaire parfaite, souvent connue sous le nom de dispersion de fréquence, est attribuée à la rugosité de la structure et aux inhomogénéités de la surface solide [120,121].

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de *Nigella sativa L.*

On remarque également que la taille de la boucle augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait.

Le circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation des résultats de l'étude réalisés avec l'électrode d'acier dans le milieu acide chlorhydrique en absence et en présence des extraits EA et EE de graines de *Nigella sativa L.* est représenté sur la figure III-7.

Les éléments R_s et R_{ct} sont respectivement la résistance de solution et la résistance de transfert de charge. CPE est un élément à phase constante.

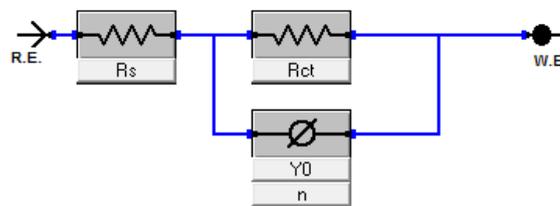


Figure III-7: Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des diagrammes d'impédance de l'acier

Le tableau III-4 regroupe les paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier par les extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa L.*

Tableau III-4: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa L.*

Extrait	C (g/L)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \cdot 10^{-4}$ ($\text{S}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	N	$C_d \cdot 10^{-4}$ (F / cm^2)	Fmax (Hz)	E(%)
	Blanc	0.844	26.36	52.92	0.852	23.53	38.42	-
EA	0.05	0.488	51.46	91.87	0.747	27.09	19.86	48.8
	0.1	0.825	77.76	59.98	0.786	22.55	15.63	66.1
	0.2	0.779	96.85	55.36	0.746	18.35	12.40	72.8
	0.3	0.740	99.09	44.38	0.778	16.88	12.40	73.4
	0.5	0.693	109.50	38.02	0.771	14.04	12.40	75.9
EE	0.1	0.742	279.99	25.38	0.772	13.43	15.63	90.6
	0.2	0.809	378.27	25.30	0.682	8.93	15.63	93.0
	0.4	0.851	386.15	23.28	0.728	7.14	12.40	93.2
	0.5	0.858	458.86	19.20	0.646	4.44	9.93	94.3
	1	1.185	467.90	17.71	0.686	3.90	19.86	94.4
	2	3.611	539.99	14.32	0.579	2.13	9.93	95.1
	4	11.603	780.76	13.57	0.517	2.05	7.94	96.6

D'après le tableau **III-4**, on remarque l'accroissement de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche en fonction de l'augmentation de la concentration de l'extrait. Il en découle l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.

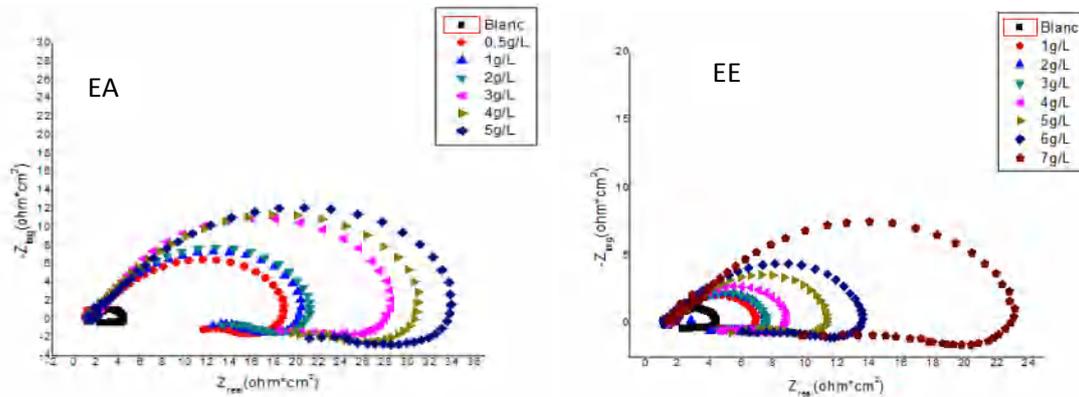


Figure III-8 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans HCl 1M ans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C

La figure **III-8** montre que les diagrammes de Nyquist enregistrés pour l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des deux extraits ont la même allure, ce qui indique qu'il n'y a aucun changement dans le mécanisme de la corrosion dû à l'inhibition [122].

Les spectres d'impédance se composent d'une large boucle capacitive aplatie à hautes fréquences suivie d'une boucle inductive à basses fréquences.

La boucle capacitive est liée au transfert de charge du processus de corrosion et au comportement de la double couche. D'autre part, la boucle inductive peut être attribuée au processus de relaxation résultant de l'adsorption des ions H^+ , Cl^- , ou de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode [123].

Nous remarquons que les boucles capacitatives ne sont pas des demi-cercles parfaits, ce qui peut être attribué à la dispersion de fréquence résultant de la rugosité et l'inhomogénéité de la surface de l'électrode [124]. Nous remarquons également que la taille des boucles augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits dans le milieu corrosif.

Les paramètres électrochimiques de l'impédance ont été déterminés à partir du circuit équivalent présenté sur la Figure **III-9**.

Sachant que R_s et R_{ct} sont respectivement la résistance de la solution et la résistance de transfert de charge, R_L et L représentent les éléments inductifs, et CPE est un élément à phase constante.

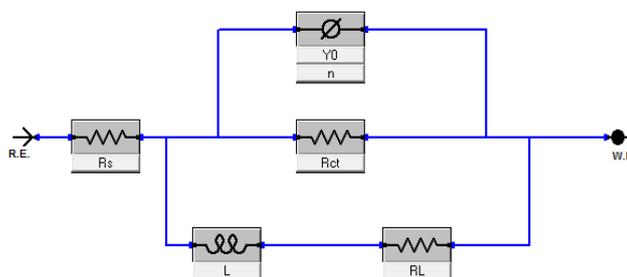


Figure III-9 : Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des diagrammes d'impédance de l'aluminium

Le tableau III-5 regroupe les paramètres électrochimiques de l'aluminium et les efficacités inhibitrices de la corrosion déterminés en absence et en présence des deux extraits.

Tableau III-5: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

Extrait	C (g/L)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \cdot 10^{-4}$ ($\text{S}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	N	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	$C_d \cdot 10^{-4}$ (F / cm^2)	Fmax (Hz)	E(%)
	Blanc	1.177	3.204	122.11	0.667	3.366	10.733	28.63	12.40	-
EA	0.5	1.232	17.622	36.67	0.639	3.144	33.55	8.25	9.93	81.8
	1	1.424	19.036	24.92	0.699	3.578	32.28	7.18	9.93	83.2
	2	1.514	19.701	23.26	0.702	4.120	26.36	5.93	15.63	83.7
	3	1.819	26.705	18.40	0.687	5.767	47.94	5.05	9.93	88.0
	4	1.897	29.033	17.21	0.718	5.976	55.11	4.97	9.93	88.9
EE	5	2.044	31.894	15.95	0.697	6.297	98.62	4.88	7.94	89.9
	1	1.438	5.498	44.37	0.733	8.364	4.687	12.23	19.86	41.7
	2	1.227	6.298	24.12	0.685	8.236	16.92	11.87	19.86	49.1
	3	1.251	6.320	25.37	0.836	8.179	13.33	11.49	19.86	49.3
	4	1.232	7.599	18.40	0.835	8.460	19.02	7.99	24.93	57.8
	5	1.253	10.087	13.62	0.820	11.859	27.78	5.48	24.93	68.2
	6	1.170	12.448	9.48	0.829	11.328	27.78	3.84	31.25	74.3
7	1.356	21.767	6.73	0.807	22.236	59.34	2.54	34.74	85.3	

D'après les paramètres obtenus, une valeur importante de R_{ct} est associée à un système de corrosion plus lent. A l'inverse, une meilleure protection fournie par un inhibiteur peut être associée à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique. Cela suggère que

l'inhibition de la corrosion résulte de l'adsorption des molécules actives présentes dans les extraits à l'interface métal/solution [125].

Nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en extrait, l'efficacité inhibitrice augmente pour atteindre un maximum de 85.3% en présence de l'extrait EE et 89.9% pour l'extrait EA.

Les efficacités inhibitrices calculées à partir de la SIE sont en bon accord avec celles obtenues à partir des courbes de polarisation potentiodynamique.

III .3. Isothermes d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par des composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Cette dernière est décrite par trois principaux types d'adsorption, à savoir l'adsorption physique, la chimisorption et l'adsorption mixte ; c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant une tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique de la molécule organique et du type d'électrolyte.

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques suivantes: Langmuir, Temkin et Frumkin.

III.3.1. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule.

L'énergie d'adsorption est constante ; on néglige les interactions entre particules adsorbées [126]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} .

L'isotherme de Langmuir est décrite selon l'équation :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{k} + c \quad \text{III -5}$$

Sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) et k est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

θ est calculé en utilisant la formule suivante :

$$\theta = \frac{E\%}{100} \quad \text{III-6}$$

III.3.2. Isotherme de Temkin:

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface.

θ varie linéairement en fonction de $\ln C$ selon l'équation suivante :

$$\theta = -\frac{\ln}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad \text{III -7}$$

Où a est la constante d'interaction entre les particules adsorbées et k est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

III.3.3. Isotherme de Frumkin :

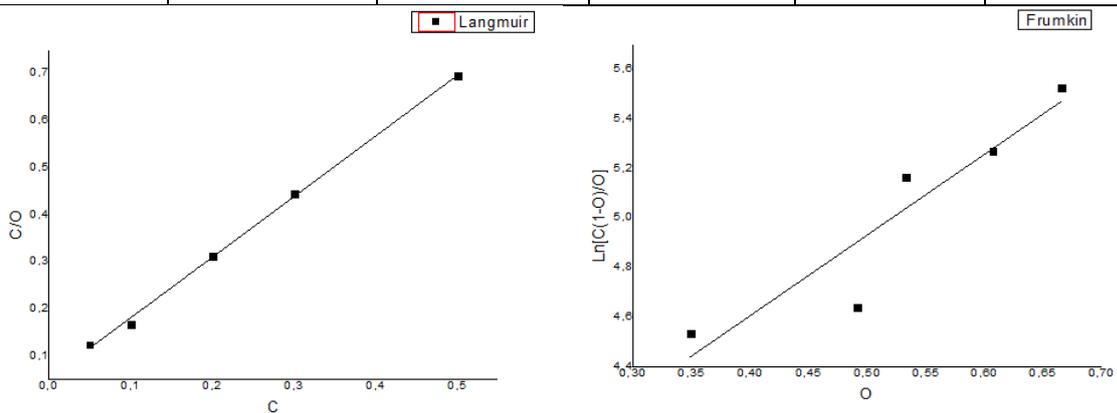
L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln \frac{C(1-\theta)}{\theta} = -\ln K - 2a\theta \quad \text{III -8}$$

Les tableaux III-6, III-7, III-8 et III-9 donnent les valeurs de θ en fonction de la concentration en extraits EE et EA.

Tableau III-6: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'acier)

C (g/L)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
θ	0.404	0.596	0.642	0.676	0.720



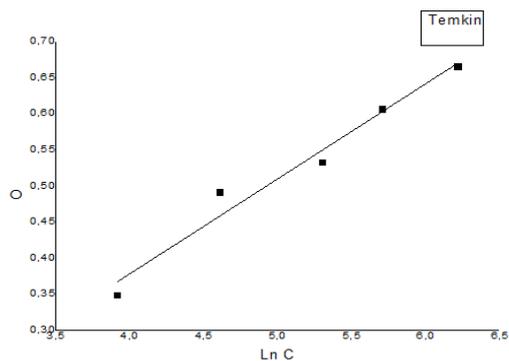


Figure III-10 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C

Tableau III- 7: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'acier)

C (g/L)	0.1	0.2	0.4	0.5	1	2	4
θ	0.721	0.757	0.806	0.880	0.907	0.951	0.967

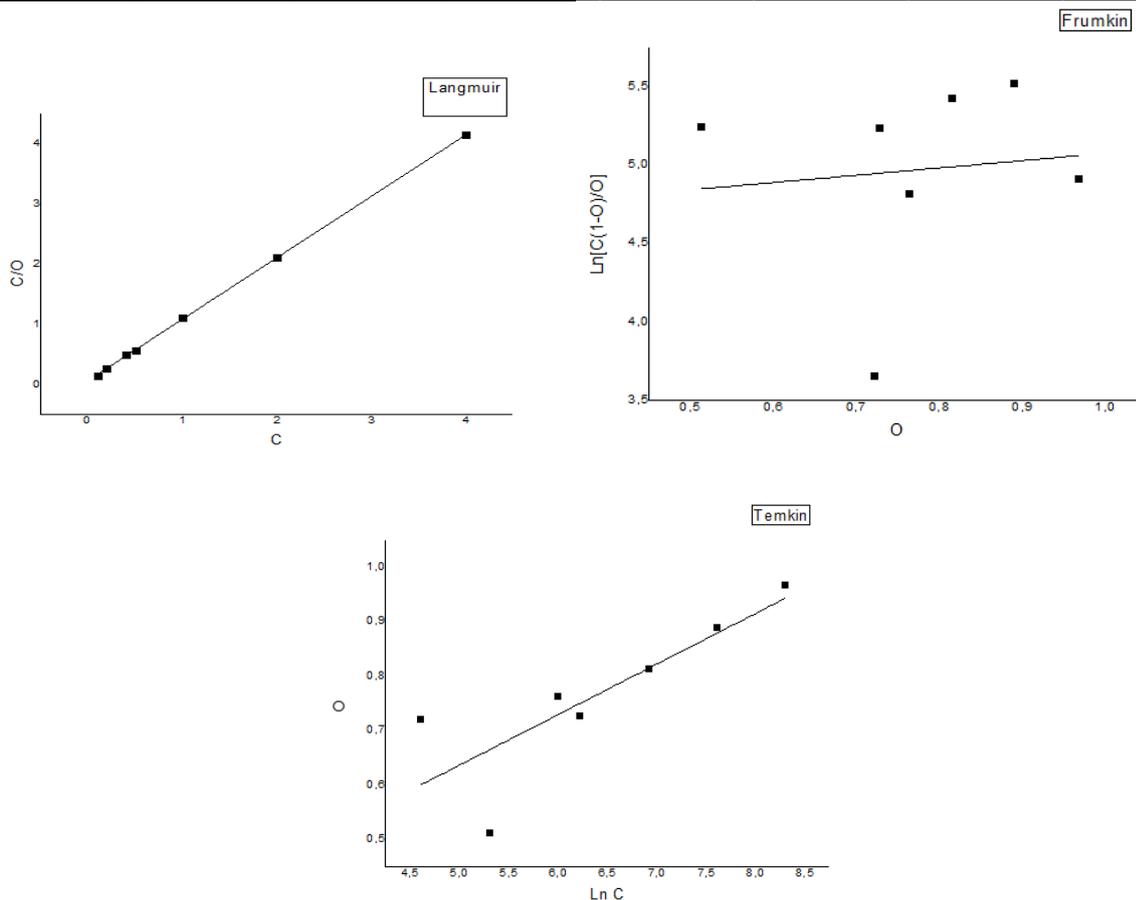


Figure III-11: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de Nigella sativa L.

Tableau III- 8: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'aluminium)

C (g/L)	0.5	1	2	3	4	5
θ	0.821	0.824	0.839	0.876	0.887	0.897

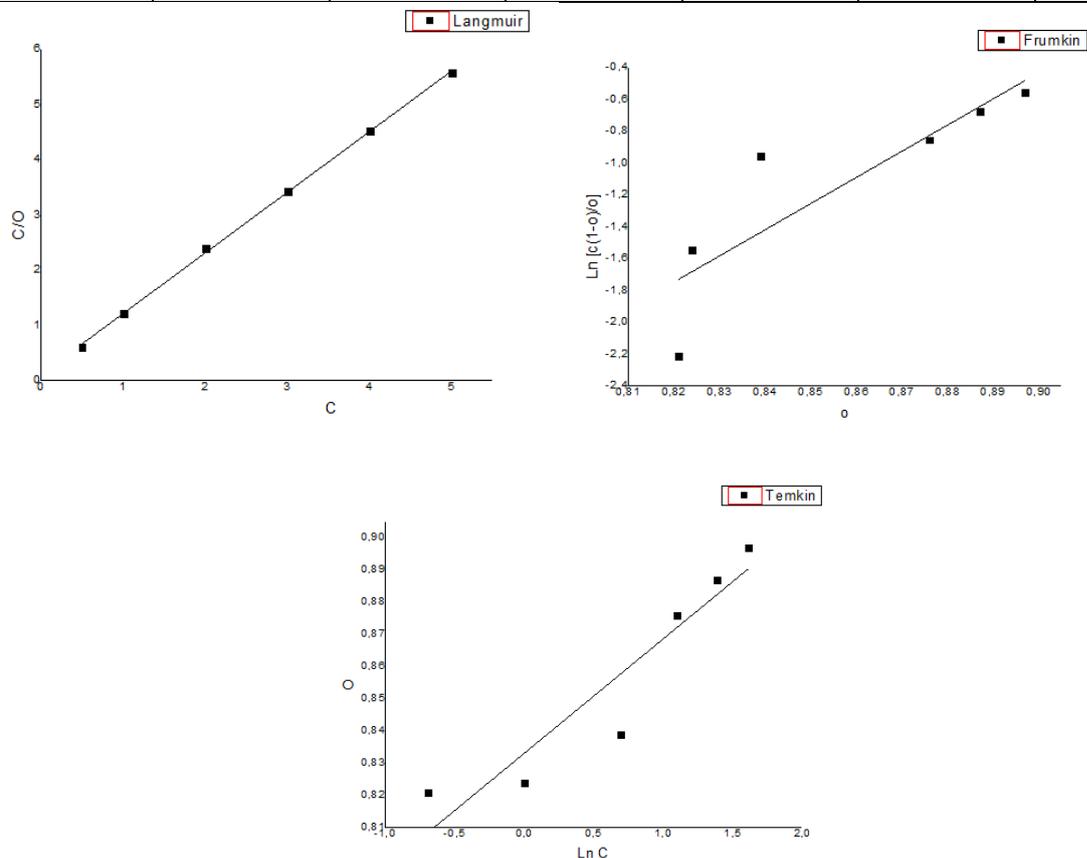


Figure III-12 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.

Tableau III- 9: Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'aluminium)

C (g/L)	3	4	5	6	7
θ	0.676	0.732	0.801	0.822	0.899

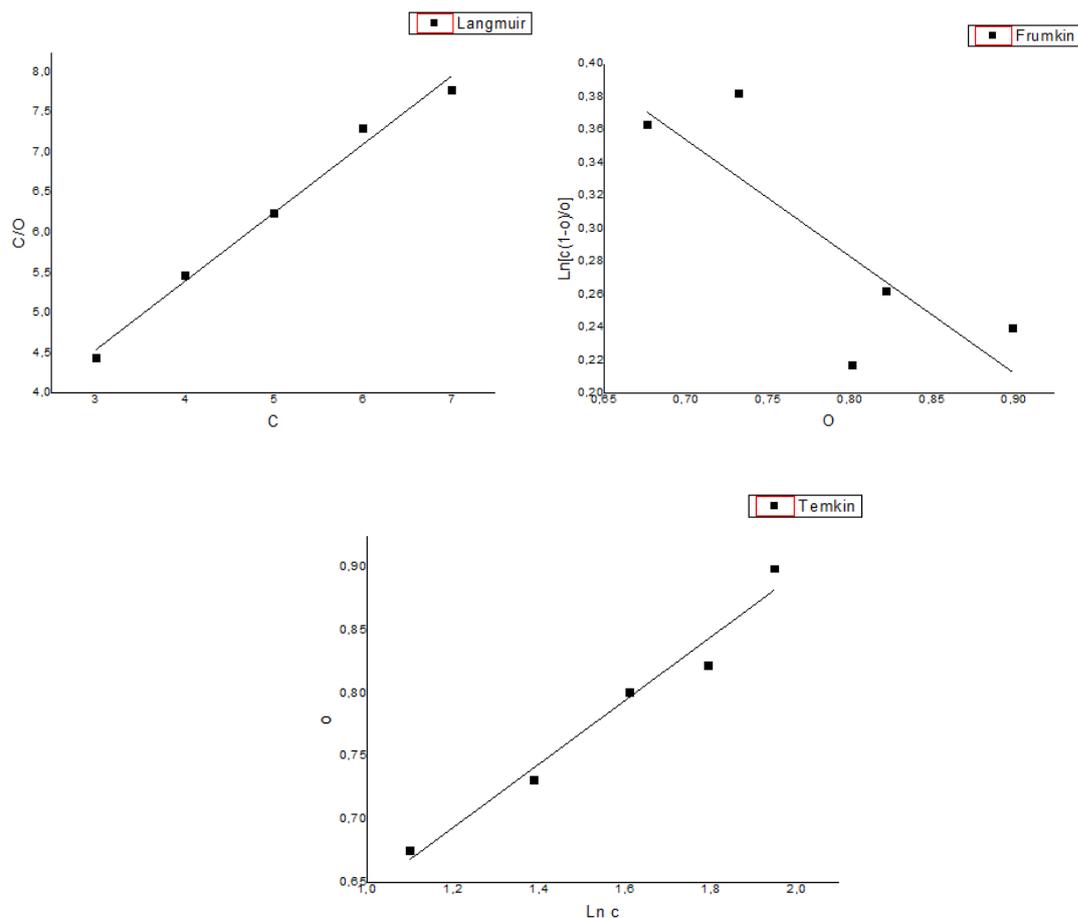


Figure III- 13: Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.

Le tableau III-10 regroupe les Coefficients de corrélation obtenus en traçant les trois isothermes.

Tableau III-10: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25°C.

Isotherme	R^2			
	Acier		Aluminium	
	EE	EA	EE	EA
Langmuir	0.99983	0.99938	0.98496	0.99935
Temkin	0.75602	0.96134	0.95960	0.84912
Frumkin	0.23916	0.82077	0.54257	0.69356

L'analyse des figures montre que pour les deux extraits la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration d'inhibiteur est linéaire. Les résultats du tableau III-9 montrent que les valeurs de R^2 pour les représentations de Langmuir sont les plus proches de 1, cela montre que l'adsorption des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa L.* sur la surface de l'acier et de l'aluminium obéit à l'isotherme de Langmuir.

On remarque également que les valeurs de la pente pour les droites de Langmuir s'écartent de l'unité, ce qui signifie qu'il existe une force de répulsion dans la couche d'adsorption [127].

Il est connu que l'interaction entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodiques de la surface du métal joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Les valeurs du coefficient d'adsorption K sont obtenues par extrapolation linéaire des droites de Langmuir.

D'autre part la relation entre la valeur de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} et la constante K est déterminée par l'équation suivante :

$$K = \frac{I}{10^3} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad \text{III - 9}$$

On donne :

La valeur 10^3 est la concentration de l'eau en solution (g/L), R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue.

Le tableau III-11 regroupe les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption pour les extraits EE et EA.

Tableau III-11: Valeurs de ΔG°_{ads} pour l'adsorption des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa L.* sur la surface de l'acier et l'aluminium

Métal	Acier		Aluminium	
Extrait	EA	EE	EA	EE
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	-24.44	-23.92	-22.47	-15.42

Le signe négatif de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée à la surface métallique.

Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées pour les deux métaux sont proches ou moins négatives de -20 kJ/mol. Cela indique qu'il existe des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé. On peut constater que le mécanisme d'adsorption des extraits EE et EA sur la surface métallique implique des interactions physiques.

III.4. Effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, et peut également modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné [128-131, 132].

III.4.1. Etude potentiodynamique :

La figure III-14 représente les courbes de polarisation de l'acier et de l'aluminium sans et avec ajout des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa* L. enregistrées à différente température allant de 25 à 55°C.

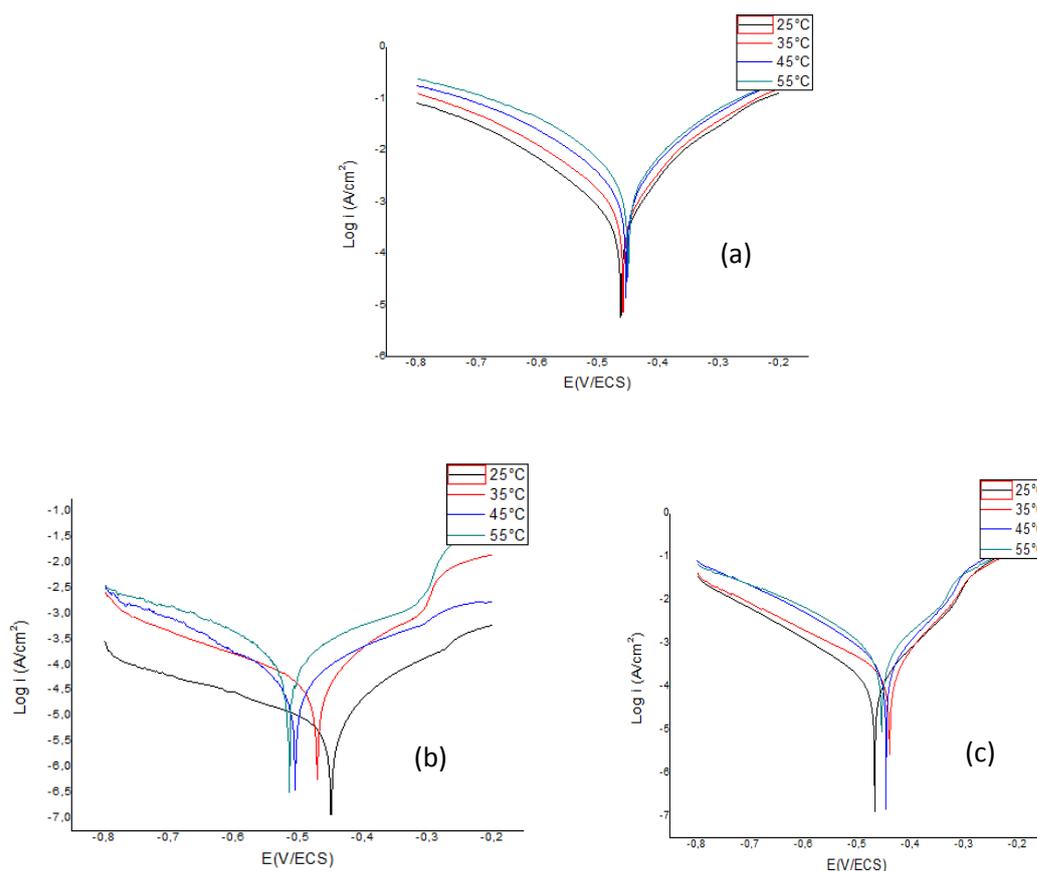


Figure III- 14: Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 4g/L de l'extrait EE, et (c) HCl 1M + 0.5g/L de l'extrait EA

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de *Nigella sativa L.*

Les courbes de polarisation de l'acier montrent que les courants anodiques et cathodiques augmentent avec l'augmentation de la température en présence ou en absence des inhibiteurs.

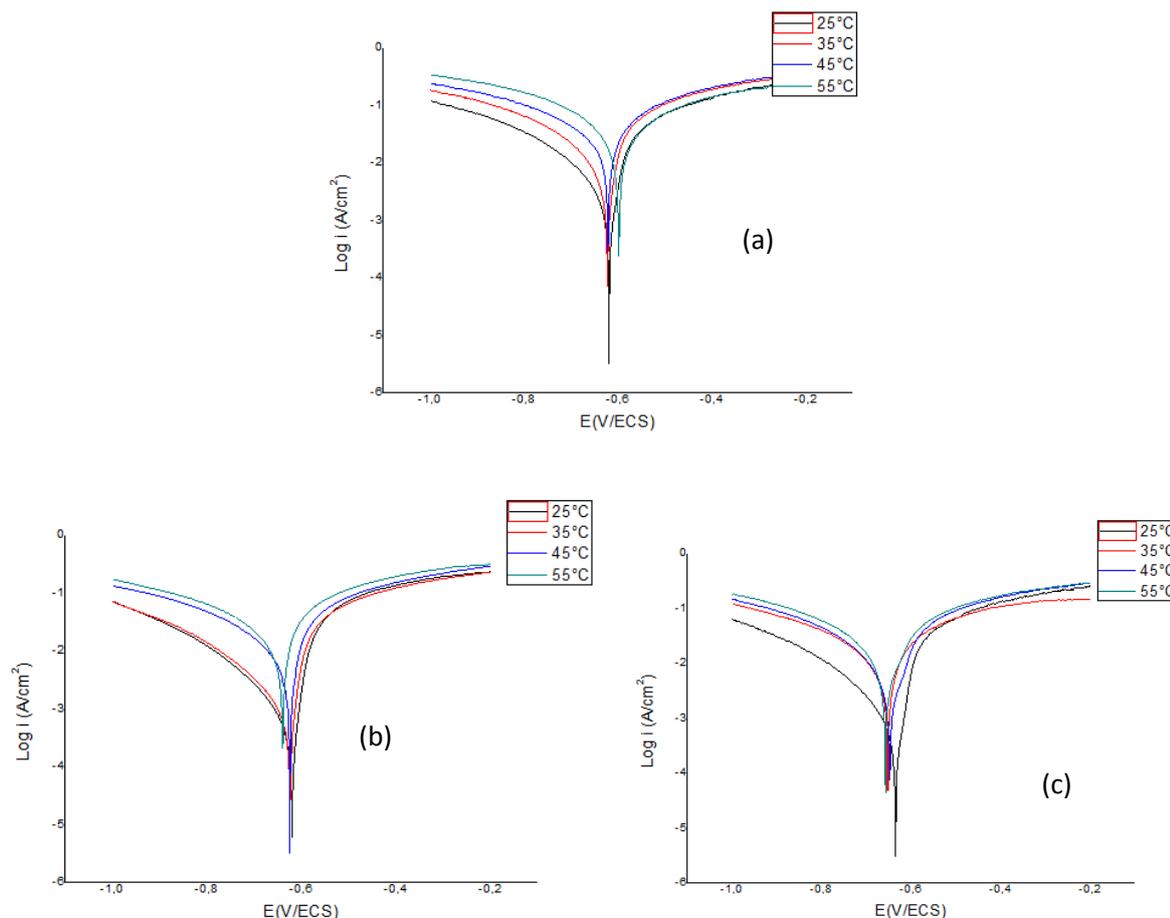
Le tableau III-12 regroupe les valeurs des densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition des extraits à différentes températures ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes.

Tableau III-12 : Densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa L.* et taux d'inhibition obtenus à différentes températures

Extrait	C (g/L)	T (°C)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E%
Blanc		25	419.4	-
		35	855.6	-
		45	1611.1	-
		55	2613.9	-
EE	4	25	13.8	72.0
		35	462.2	68.4
		45	756.4	56.3
		55	1137.8	41.2
EA	0.5	25	117.3	96.7
		35	233.1	44.4
		45	358.3	14.6
		55	1127.8	10.1

Les données du tableau montrent que la densité de courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la température dans le milieu corrosif sans et avec addition des extraits.

On remarque également que les extraits deviennent moins performants au fur et à mesure que la température augmente. Ce comportement peut être attribué au fait que les températures plus élevées peuvent provoquer la diminution de la capacité d'adsorption de l'inhibiteur.



**Figure III-15 : Courbes de polarisation de l'aluminium à différentes températures dans :
(a) HCl 1M, (b) HCl 1M + 5g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M + 7g/L de l'extrait EE**

Les représentations graphiques de la variation de $\log I_{\text{CORR}}$ en fonction du potentiel pour l'aluminium en milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA (figure III-15) montrent l'accroissement du courant cathodique avec l'augmentation de la température.

Le tableau III-13 regroupe les résultats obtenus.

Tableau III-13: Densités de courant de corrosion de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de graines de *Nigella sativa* L. et taux d'inhibition obtenus à différentes températures

Extrait	C (g/L)	T (°C)	I _{corr} (µA/cm ²)	E%
Blanc		25	1458	-
		35	4038	-
		45	2934.4	-
		55	14193.8	-
EE	7	25	146.9	89.9
		35	280.5	74.5
		45	764.1	69.9
		55	865.3	61.7
EA	5	25	150.4	89.7
		35	317.2	75.3
		45	765.6	47.1
		55	851.2	44.9

D'après les données du tableau III-12, nous remarquons qu'en augmentons la température du milieu corrosif sans et avec addition des extraits EE et EA, la densité de courant de corrosion augmente tandis que l'efficacité inhibitrice diminue.

La diminution de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion à hautes températures est généralement expliquée par la diminution de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique et aussi par leur désorption.

III.4.2. Détermination des énergies d'activation :

La dépendance de type Arrhenius entre la densité de courant de corrosion et la température a été utilisée pour calculer les valeurs de l'énergie d'activation du processus de corrosion, en absence et en présence des deux extraits.

$$I_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{III -10}$$

Où E_a est l'énergie d'activation, A est la constante d'Arrhenius, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue [130].

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de graines de Nigella sativa L.

Les représentations graphiques de la variation de $\log I_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits sont illustrées sur la figure III-16.

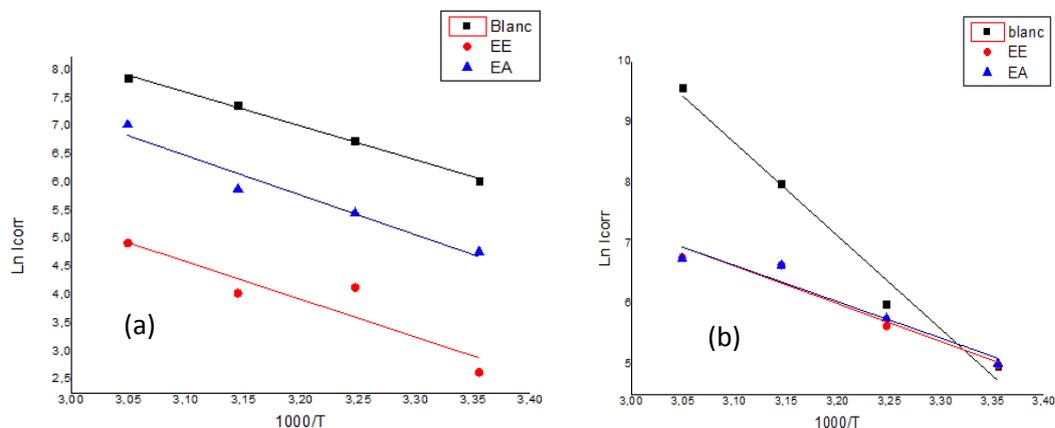


Figure III- 16: Droites d'Arrhenius de (a) l'acier et de (b) l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA

Les énergies d'activation calculées à partir des pentes des droites sont données dans le tableau III-14.

Tableau III-14 : Energies d'activation pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des extraits EE et EA

Métal	Ea (KJ/mol)		
	HCl (1M)	EE	EA
Aluminium	37.95	51.75	49.84
Acier	49.97	55.73	58.59

La variation de l'énergie d'activation (E_a) peut nous aider à comprendre le mécanisme d'inhibition. L'augmentation de la valeur de E_a obtenue pour le test réalisé dans la solution inhibée comparée à celle obtenue pour le test réalisé dans la solution non inhibée peut être interprétée comme une adsorption physique [134-136]. Cependant, une baisse de E_a indique une chimisorption [137].

Nous remarquons que les valeurs des énergies d'activation en présence des deux extraits sont supérieures à celles du blanc (HCl 1M). Ce comportement peut être interprété comme étant une adsorption physique.

III.5. Spectroscopie FTIR :

La figure III-17 représente le spectre FTIR de l'extrait éthanolique de graines de *Nigella sativa L.* et celui de la couche protectrice formée sur la surface de l'acier exposé au milieu acide chlorhydrique 1M en présence de 4g/L de l'extrait EE de graines de *Nigella sativa L.*

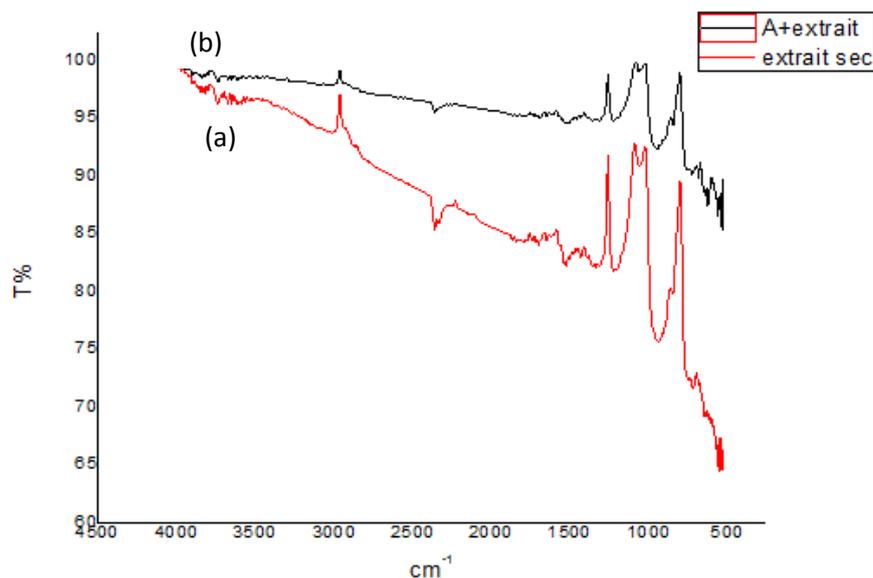


Figure III-17 : Spectres FTIR de (a) l'extrait éthanolique de graines de *Nigella sativa L.* et (b) la couche protectrice formée sur la surface de l'acier exposée au milieu acide chlorhydrique 1M en présence de l'extrait éthanolique de graines de *Nigella sativa L.*

D'après l'analyse des deux spectres, on remarque que ces derniers possèdent la même allure.

Pour l'extrait sec, la présence de pics d'absorption entre 3890 et 3448 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration de l'allongement qui peut être attribuée aux alcools ou aux phénols [138]. Les pics enregistrés à 2936 et 2871 cm^{-1} sont relatifs au $-\text{CH}_2$ symétrique et asymétrique. Un pic a été observé à 1744 cm^{-1} correspondant à une élévation de vibration de l'ester [139]. Dans la région de 1548 à 1324 cm^{-1} , plusieurs bandes d'absorption ont été observées correspondant à des bandes d'étirement de bandes de vibrations des groupements C-N et N-H [140,141]. La bande observée à 1052 cm^{-1} peut être attribuée à la bande d'étirement dans le groupe C-O des groupes acide, alcool, phénol, éther ou ester [142].

La comparaison des spectres a et b montre un déplacement du pic enregistré à 1548 cm^{-1} pour l'extrait sec (spectre a) vers 1571 cm^{-1} (spectre b) ; cependant, l'élévation du groupement

C=O apparaît à 1747 cm^{-1} dans le cas du film formé sur la surface de l'acier au lieu de 1744 cm^{-1} (extrait sec).

Ces déplacements reflètent l'existence d'interactions entre les molécules inhibitrices et la surface métallique.

III.6. Spectroscopie MEB :

Les images MEB de la surface de l'acier enregistrées avant et après exposition au milieu HCl 1M sans et avec addition de 4g/L de l'extrait éthanolique de graines de *Nigella sativa L.* sont représentées sur la figure III-18 (a, b et c).

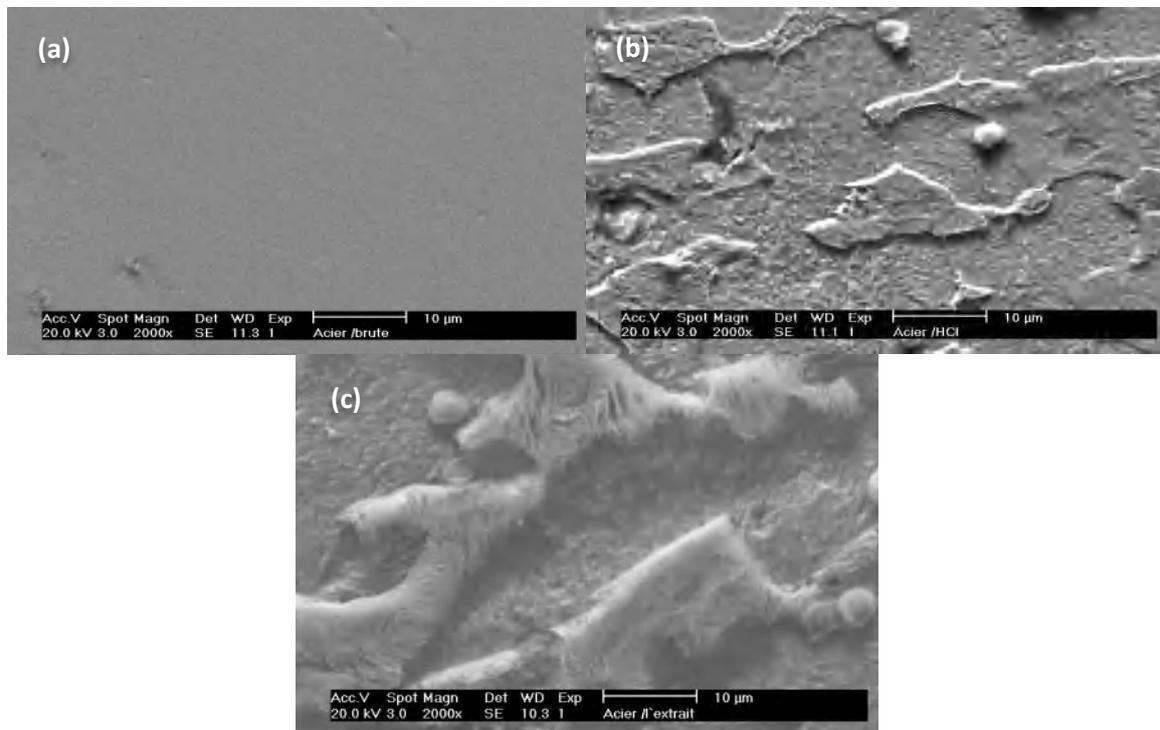


Figure III-18 : Micrographies MEB de la surface de l'acier : (a) avant 1 h d'immersion; (b) après 1 h d'immersion dans HCl 1M; (c) après 1 h d'immersion dans HCl 1M+ 5g/L de l'extrait EE de *Nigella sativa L.*, à 25°C.

On remarque sur l'image (a) que la surface de l'acier avant l'immersion dans les solutions corrosives est plus uniforme et présente quelques rayures d'abrasion.

La surface exposée au milieu HCl (image b) apparaît irrégulière. Nous remarquons la présence de produits de corrosion sur la surface de l'acier exposé au milieu corrosif en absence et en présence de l'extrait.

On peut constater que les molécules de l'extrait s'adsorbent sur la couche des produits de corrosion. Cela a été confirmé par les tests électrochimiques réalisés par spectroscopie d'impédance.

III.7. Conclusion :

D'après les résultats de ce chapitre, on peut conclure que :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, cependant chaque extrait agit différemment selon la nature du métal.
- Le meilleur taux d'inhibition en utilisant les graines de *Nigella sativa L.* comme source d'inhibiteur a été obtenu avec l'acier est a atteint 96.7% en présence de 4g/L de l'extrait éthanolique.
- Les extraits aqueux et éthanolique se comportent comme des inhibiteurs mixtes avec une prédominance cathodique pour l'aluminium en milieu chlorhydrique.
- L'adsorption des molécules actives présentes dans les deux extraits sur la surface métallique obéit au modèle de Langmuir, et implique des interactions physiques.
- L'efficacité inhibitrice des extraits diminue avec l'accroissement de la température. Dans le cas de l'acier, l'extrait EA perd complètement son efficacité à 55°C.
- Les résultats des analyses FTIR et MEB confirment la formation de produits de corrosion sur la surface de l'acier exposé au milieu corrosif sans et avec addition de 4g/L de l'extrait EE de graines de *Nigella sativa L.*

Chapitre IV

*Etude de l'inhibition de la corrosion de
l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M
par les extraits de l'écorce de fruit de Punica
granatum*

IV.1. Analyse HPLC :

Les chromatogrammes enregistrés à 210, 255 et 368 nm pour les extraits aqueux et éthanolique de l'écorce de fruit de *Punica granatum* sont représentés sur la figure IV-1.

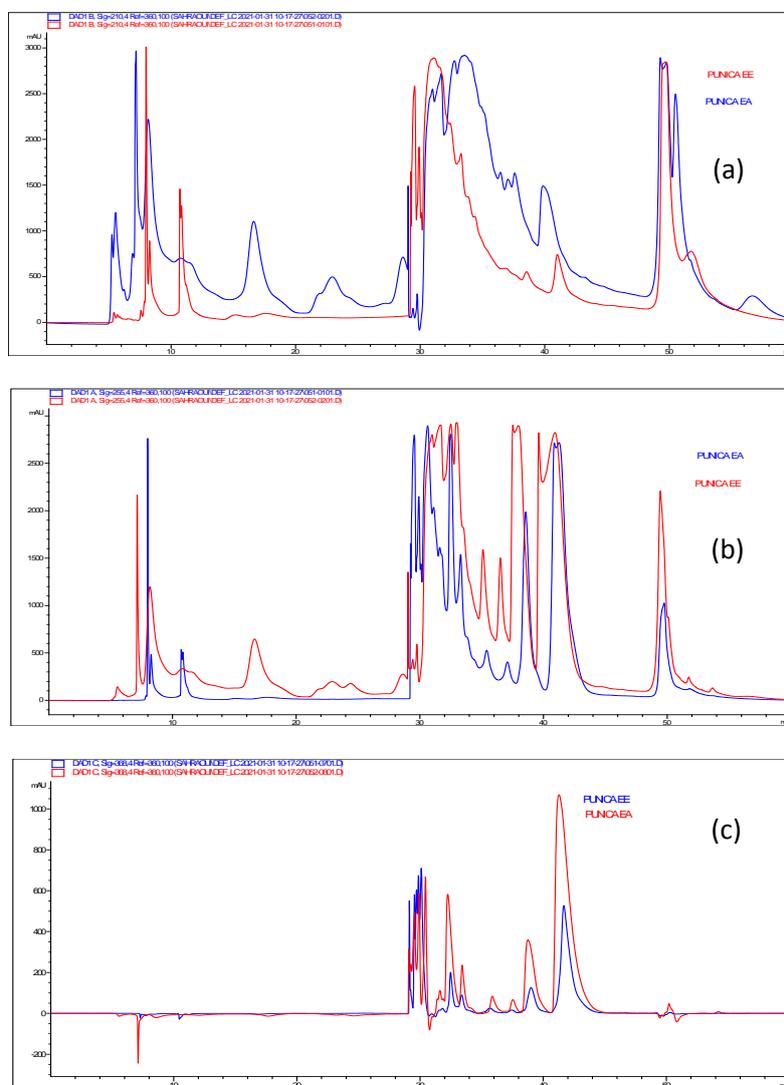


Figure IV- 1 : Chromatogrammes HPLC des extraits aqueux et éthanolique de l'écorce de fruit de *Punica granatum* enregistrés à : a) 210nm, b) 255nm et c) 368nm.

D'après les résultats obtenus pour les deux extraits, nous remarquons la présence de plus de 64 pics pour l'extrait aqueux avec la prédominance de 16 pics majoritaires alors que l'extrait éthanolique donne 67 pics avec la prédominance de 10 pics majoritaires. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-1

Tableau IV-1 : Temps de rétention des pics majoritaires pour les extraits aqueux et éthanolique de l'écorce de fruit de *Punica granatum*

Extrait	Temps de rétention (min)	Détection (nm)
EA	32.74	210
	33.47	
	33.54	
	33.59	
	49.28	
	49.79	
	50.49	
	7.14	255
	29.76	
	37.52	
	37.95	
	39.61	
	39.92	
	39.99	
40.94	210	
49.45		
7.99		
29.24		
29.5		
30.92	255	
49.72		
30.63		
32.49		
38.56		
40.87	210	
41.25		

IV.2. Mesures électrochimiques :

IV.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert au cours du temps:

Les graphes de l'évolution du potentiel de l'acier et de l'aluminium durant 30 min d'exposition au milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits (EE) et (EA) de *Punica granatum* sont représentés sur les figures **IV-2, IV-3.**

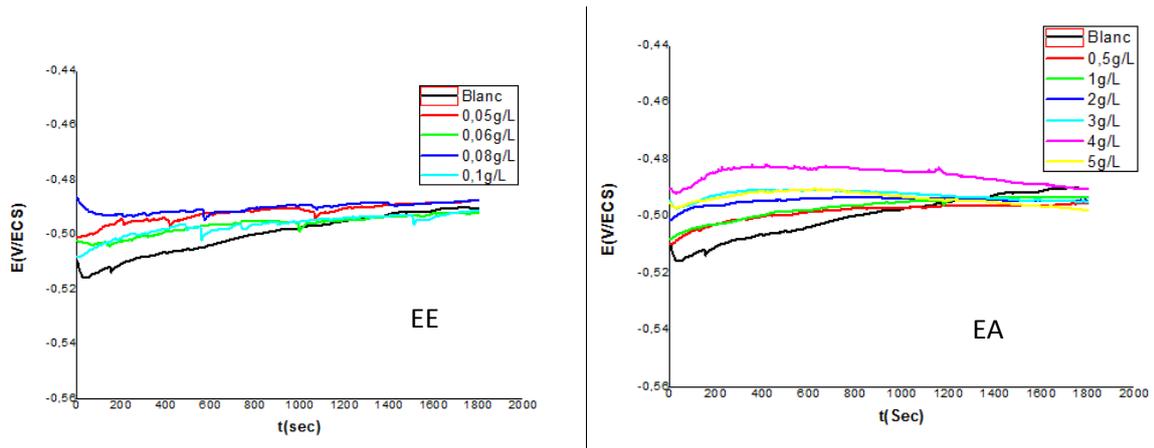


Figure IV- 2 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C

Le potentiel de l'acier varie peu en présence des extraits, et tend à se stabiliser à partir des premières minutes, contrairement au blanc, le temps de stabilisation du potentiel est plus long (1700s). Des valeurs de potentiel très proches ont été obtenues après 30 min d'immersion dans le milieu corrosif inhibé et non inhibé.

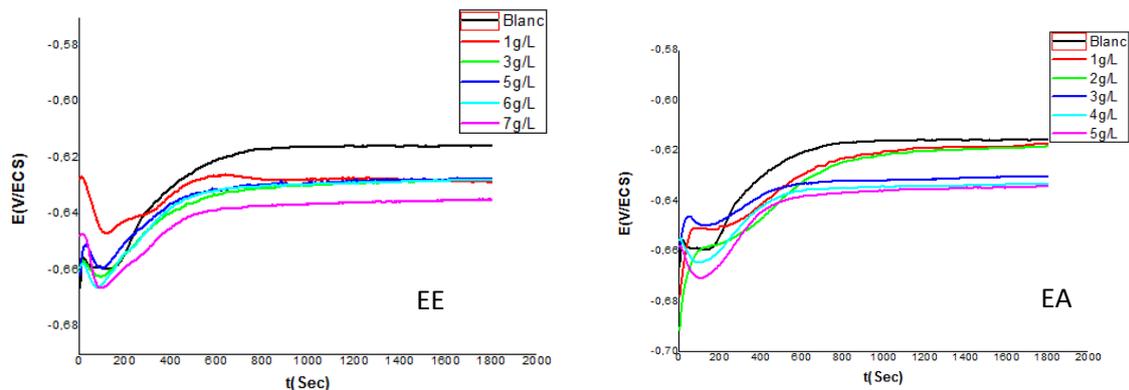


Figure IV-3 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C

Les essais effectués avec l'électrode d'aluminium dans le milieu HCl 1M sans et avec addition des extraits montrent que les temps de stabilisation du potentiel sont très proches. Ce dernier se stabilise en présence des extraits à des valeurs plus négatives comparées à celle mesurée en leur absence.

IV.2.2. Tracé des courbes de polarisation :

Les figures IV-4, IV-5 représentent les courbes de polarisation de l'acier et de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de *Punica granatum*.

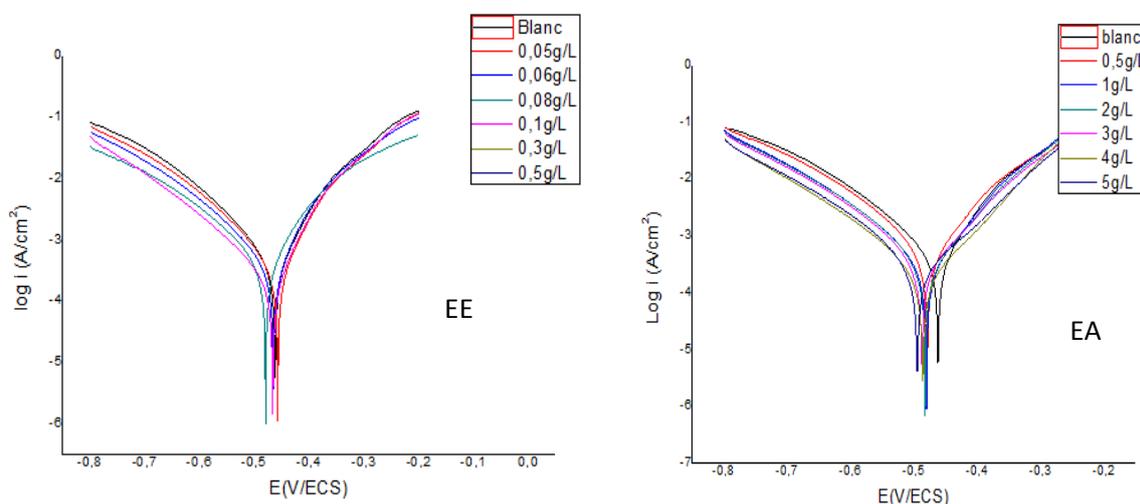


Figure IV-4 : Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C

En examinant les courbes de Tafel pour l'acier, nous remarquons une diminution des deux courants anodique et cathodique en présence des deux extraits. Cette diminution est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur.

Dans la partie anodique nous remarquons l'existence de deux pentes ; sachant que la deuxième pente correspond au potentiel de désorption (E_d). Pour des potentiels supérieurs à E_d l'extrait perd son effet.

A partir de ces courbes, on peut déterminer les paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C, ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes. Les résultats sont donnés dans le tableau IV-2

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum.

Tableau IV-2 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

Extrait	C (g/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	β_c (mV.dec ⁻¹)	E%
	Blanc	-462	419.4	77.7	109.1	-
EE	0.05	-457	283.3	46.7	56.3	32.4
	0.06	-465	275.0	39.7	48.3	34.4
	0.08	-479	251.9	36.2	45.5	39.9
	0.1	-467	234.2	47.0	66.1	44.2
	0.3	-473	234.0	74.0	130.1	44.2
	0.5	-465	244.9	66.6	111.0	41.6
EA	0.5	-479	282.2	75.8	80.7	32.7
	1	-480	243.3	87.7	99.1	41.9
	2	-482	216.4	77.2	71.7	48.4
	3	-488	188.9	59.7	53.9	55.0
	4	-486	175.1	70.6	66.5	58.2
	5	-495	166.9	41.0	40.0	60.1

D'après le tableau, on remarque que la densité de courant de corrosion diminue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration des extraits jusqu'à 0.1 g/L pour l'extrait éthanolique et 5g/L pour l'extrait aqueux au-delà de ces concentration la variation du courant devient négligeable. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 44.2% pour l'extrait éthanolique et 60.1% pour l'extrait aqueux.

Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives en présence des extraits. Cette variation est négligeable car elle ne dépasse pas 17mv pour l'extrait EE et 33mv pour l'extrait EA. Dans ce cas on peut dire que les extraits étudiés agissent comme des inhibiteurs de nature mixte.

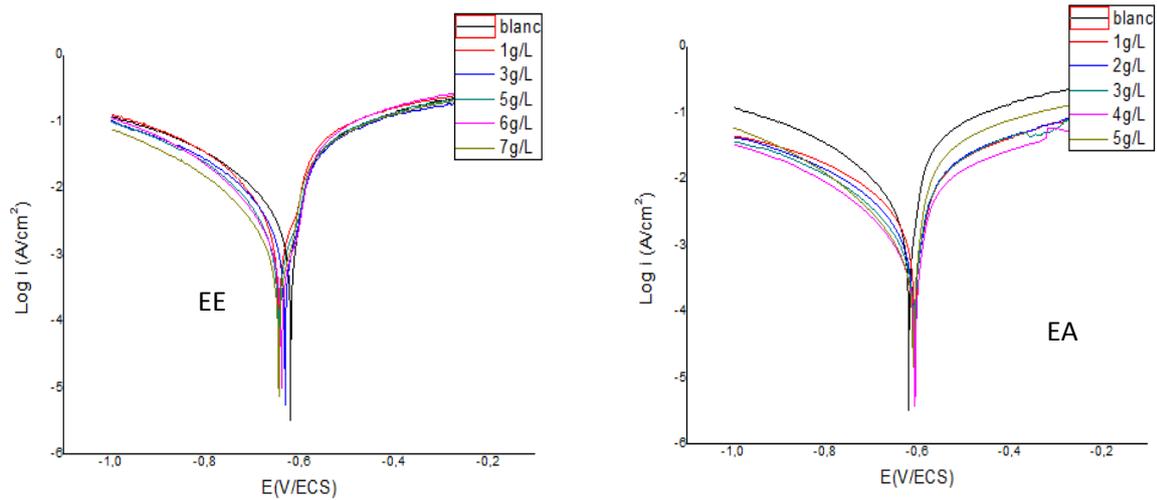


Figure IV-5 : Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C

La figure IV-5 montre que l'addition des deux extraits au milieu corrosif affecte les deux portions de la courbe. Pour l'extrait éthanolique la portion anodique contient deux pentes, alors que pour l'extrait aqueux la portion cathodique est largement inférieure à la portion anodique. Pour cette raison seulement la partie cathodique a été considérée pour le deuxième extrait.

On remarque également que pour chaque extrait, la variation de la concentration ne modifie pas la forme de la courbe, ce qui implique que le mécanisme de la réaction n'est pas affecté par cette variation.

Le tableau IV-3 résume les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation ainsi que les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C.

Tableau IV-3 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

Extrait	C (g/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV.dec ⁻¹)	β_a (mV.dec ⁻¹)	E%
	Blanc	-619	145.8	53.5	-	-
EE	1	-644	406.5	42.7	124.7	69.3
	3	-632	475.0	51.7	93.2	64.2
	5	-645	581.3	53.7	136.7	74.9
	6	-639	660.3	72.9	114.9	77.9
	7	-645	690.7	80.1	90.7	78.9
EA	1	-606	67.7	113.7	-	26.7
	2	-608	56.3	104.6	-	53.6
	3	-608	32.6	111.2	-	61.4
	4	-606	39.9	100.2	-	77.6
	5	-610	45.5	99.9	-	72.6
	6	-611	43.2	108.8	-	68.8
	7	-612	42.1	102.7	-	71.0

D'après les données du tableau, on remarque que la densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente pour atteindre 78.9% et 77.6% en présence de 7 g/L de l'extrait EE et 4g/L de l'extrait EA, respectivement. L'addition des extraits affecte légèrement le potentiel de corrosion. Ce dernier se déplace vers les valeurs cathodiques en présence de l'extrait EE et vers les valeurs anodiques en présence de l'extrait EA. Cette variation est négligeable puisqu'elle ne dépasse pas 26 mv pour l'extrait EE et 7mv pour l'extrait EA. Pour cela on peut dire que les extraits peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes.

IV.2.3. La Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Les représentations graphiques de l'impédance électrochimique de l'acier et de l'aluminium 2017A dans HCl 1M à 25 °C, ont été tracés sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de *Punica granatum* (figures IV-6 et IV-7).

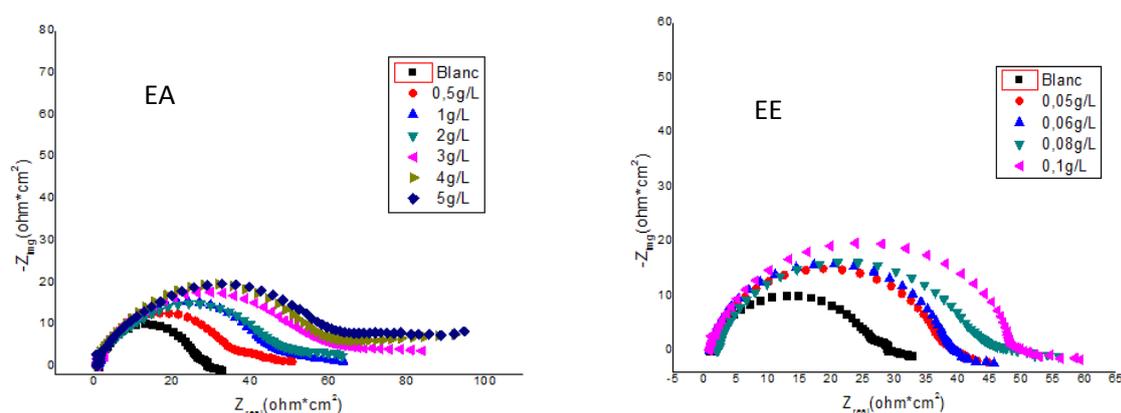


Figure IV-6 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C

Les diagrammes de Nyquist pour l'acier représentent une seule boucle capacitive aplatie, correspondant à la résistance de transfert de charge, avec l'apparition d'une élongation dans la partie basse fréquence qui peut être attribuée à la présence de produits de corrosion. La taille de la boucle augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait.

Le tableau IV-4 donne les paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations des extraits, déterminés en utilisant le circuit décrit dans le chapitre III (figure III-7), ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes.

Tableau IV-4 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de *Punica granatum*.

Extrait	C(g/L)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \cdot 10^{-4}$ ($\text{S}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	N	$C_{dl} \cdot 10^{-4}$ (F / cm^2)	Fmax (Hz)	E(%)
	Blanc	0.844	26.36	52.92	0.852	23.53	38.42	-
EA	0.5	0.905	38.88	72.11	0.784	23.09	31.25	32.2
	1	0.742	46.78	70.13	0.767	22.85	19.86	43.7
	2	0.630	50.87	69.28	0.724	22.04	15.63	48.2
	3	0.625	60.73	68.08	0.754	20.69	15.63	56.6
	4	0.583	65.12	64.76	0.751	19.55	15.63	59.5
	5	0.656	68.83	63.31	0.729	18.30	15.63	61.7
EE	0.05	1.224	37.76	40.68	0.862	21.22	31.25	30.2
	0.06	0.758	38.77	39.92	0.875	19.69	24.93	32.0
	0.08	1.975	43.85	35.11	0.832	15.54	31.35	39.9
	0.1	0.724	49.79	32.53	0.847	14.45	19.86	47.1

D'après le tableau IV-4, on remarque que l'augmentation de la concentration des extraits se traduit par la diminution de la capacité de la double couche et l'accroissement de la résistance de transfert de charge. Il en résulte l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Cette dernière atteint 61.7% pour 5g/L de l'extrait EA et 47.1% pour 0.1g/L de l'extrait EE.

Les résultats obtenus par cette méthode sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de polarisation potentiodynamique.

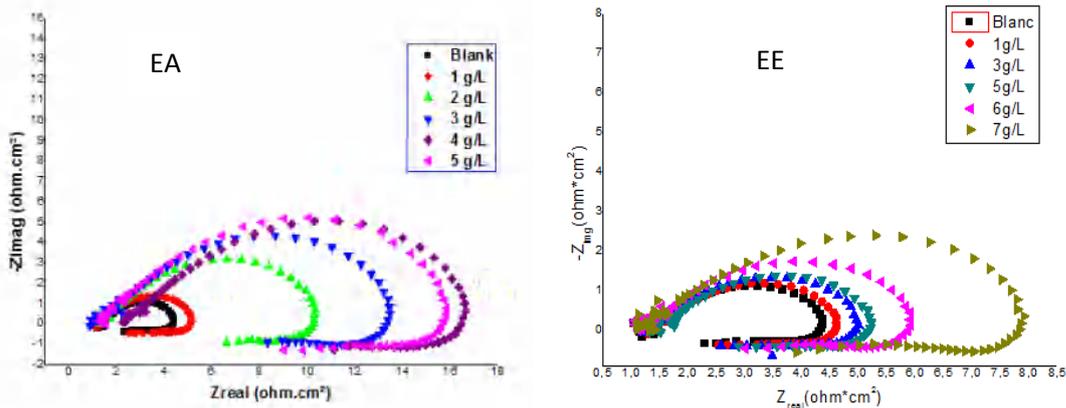


Figure IV-7 : Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C

D'après la Figure IV-7, nous remarquons que les diagrammes de l'aluminium tracés en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EA et EE de *Punica granatum* ont la même allure. Cela implique qu'il n'y a aucun changement dans le mécanisme de la corrosion. Ces courbes ont la forme d'un demi-cercle aplati correspondant à la résistance de transfert de charge dans la partie haute fréquence, et une boucle inductive dans la partie basse fréquence. Nous observons également que la taille des boucles augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait.

Les paramètres électrochimiques de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits, déterminés à partir du circuit équivalent décrit dans le chapitre III (figure III-9), et les efficacités inhibitrices correspondantes sont regroupés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de Punica granatum.

Extrait	C(g)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rct ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \cdot 10^{-4}$ ($\text{S}^n / \Omega / \text{cm}^2$)	N	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	$C_d \cdot 10^{-4}$ (F / cm^2)	Fmax (Hz)	E(%)
	Blanc	1.177	3.204	122.11	0.667	3.366	10.733	28.63	12.40	-
EA	1	0.994	4.148	85.76	0.656	4.236	19.098	17.70	15.63	22.8
	2	1.028	9.314	64.94	0.609	17.747	30.714	11.83	12.40	65.6
	3	0.876	12.584	49.00	0.579	22.829	23.302	7.10	15.63	74.5
	4	2.258	14.418	20.59	0.686	30.515	110.426	4.52	19.86	77.8
	5	1.395	14.339	14.73	0.680	32.781	67.456	3.02	22.40	77.7
EE	1	1.333	3.292	10.34	0.702	3.511	11.16	2.82	12.40	12.4
	3	1.284	3.656	8.10	0.707	3.656	13.05	2.24	15.63	31.9
	5	1.460	3.773	7.98	0.723	4.367	12.44	2.11	15.63	53.5
	6	1.239	4.708	5.49	0.719	5.777	12.54	1.41	19.86	67.1
	7	1.183	6.886	3.75	0.666	8.998	15.10	0.69	24.93	78.1

D'après les résultats du tableau IV-5, nous remarquons que l'augmentation de la concentration de l'extrait induit la diminution de la capacité de la double couche, l'augmentation de la résistance de transfert de charge, et par conséquent l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 77.8% pour 4g/L de l'extrait EA et 78.1 % pour 7g/L de l'extrait EE.

Cette partie de l'étude donne des résultats en harmonie avec ceux obtenus par la polarisation potentiodynamique.

IV.3. Isotherme d'adsorption :

Les modèles de Langmuir, Frimkin et Temkin testés pour l'adsorption des extraits EA et EE de Punica Granatum sur l'acier et l'aluminium sont illustrés sur les Figures IV-8, IV-9, IV-10, IV-11. Les valeurs du recouvrement (θ) calculées pour les différentes concentrations des extraits sont représentées dans les tableaux IV-6, IV-7, IV-8, IV-9.

Tableau IV-6 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'acier)

C (g/L)	0.05	0.06	0.08	0.1	0.3	0.5
θ	0.324	0.344	0.399	0.442	0.442	0.416

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum.

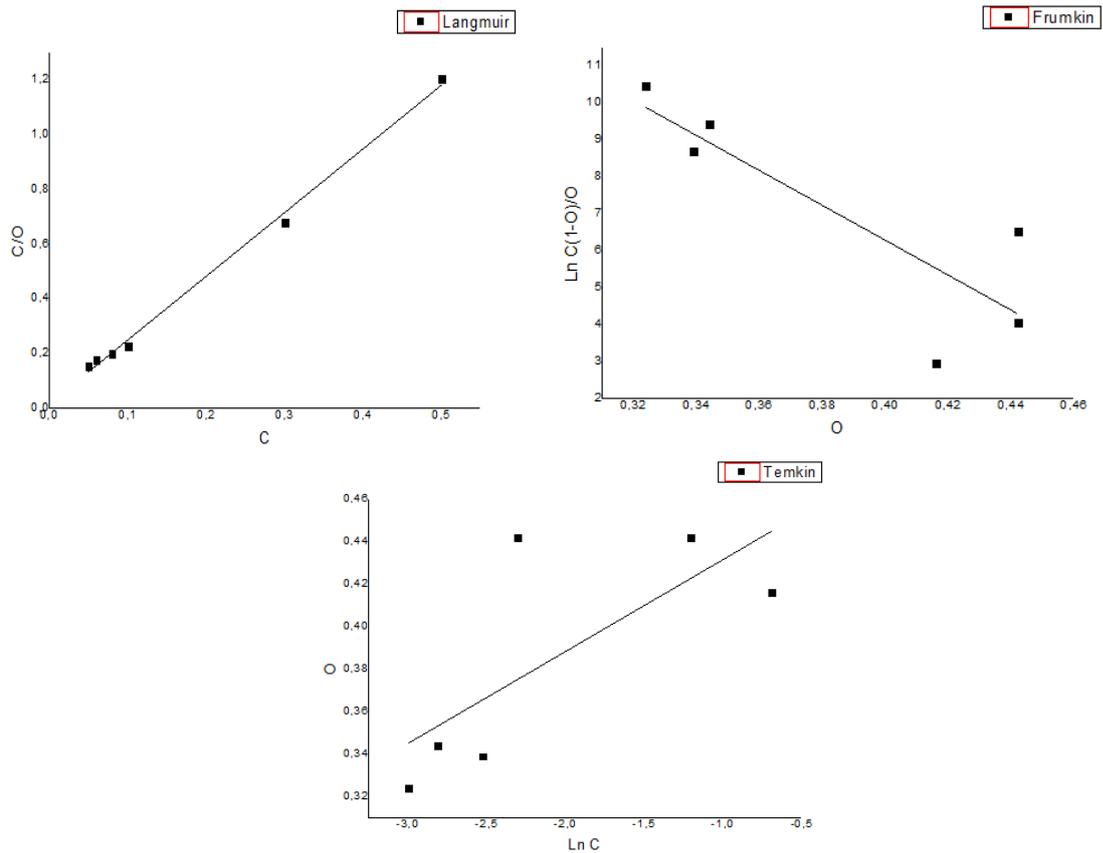


Figure IV-8 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.

Tableau IV-7 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'acier)

C (g/L)	0.5	1	2	3	4	5
θ	0.327	0.419	0.484	0.550	0.582	0.601

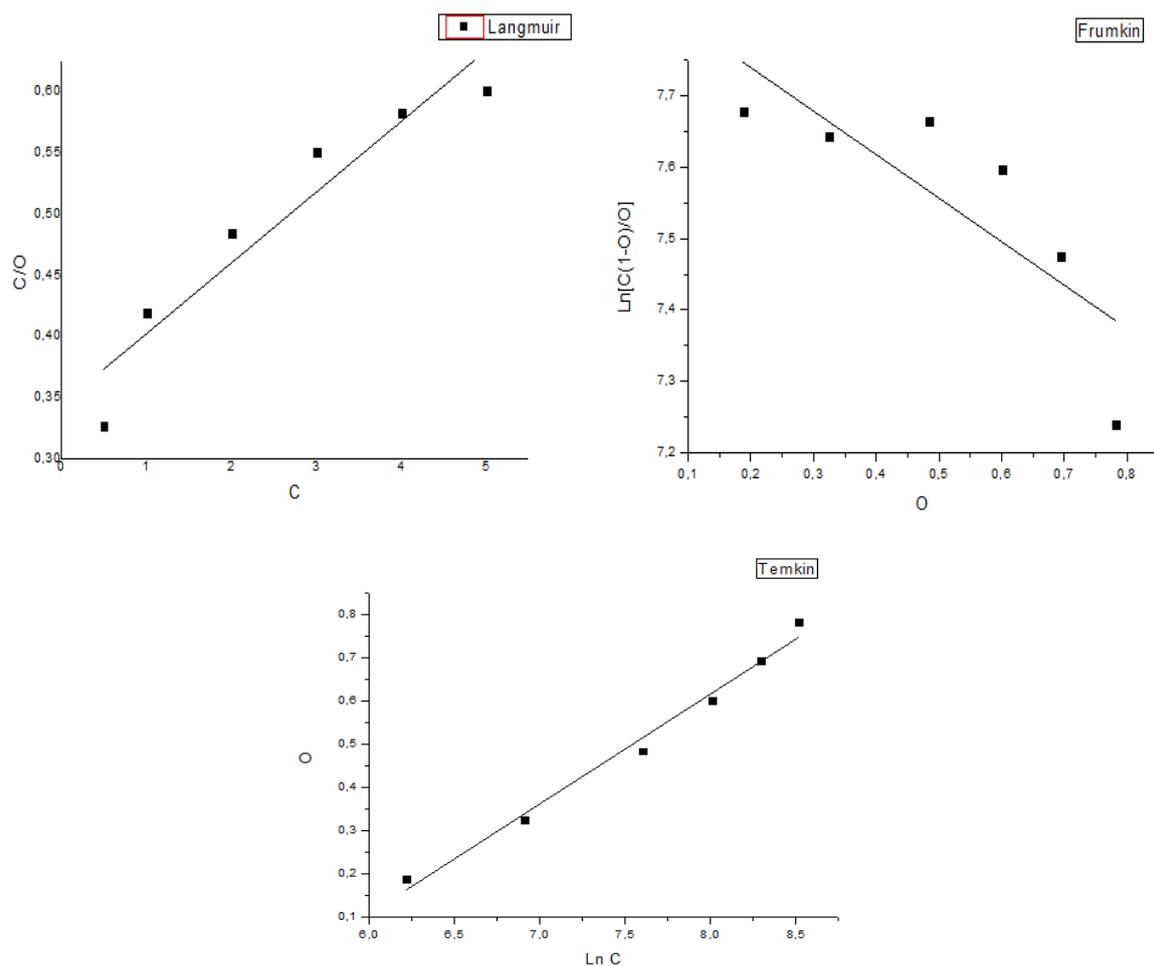


Figure IV-9 : Isotherme d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C

Tableau IV-8 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'aluminium)

C (g/L)	1	3	5	6	7
θ	0.693	0.642	0.749	0.779	0.789

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum.

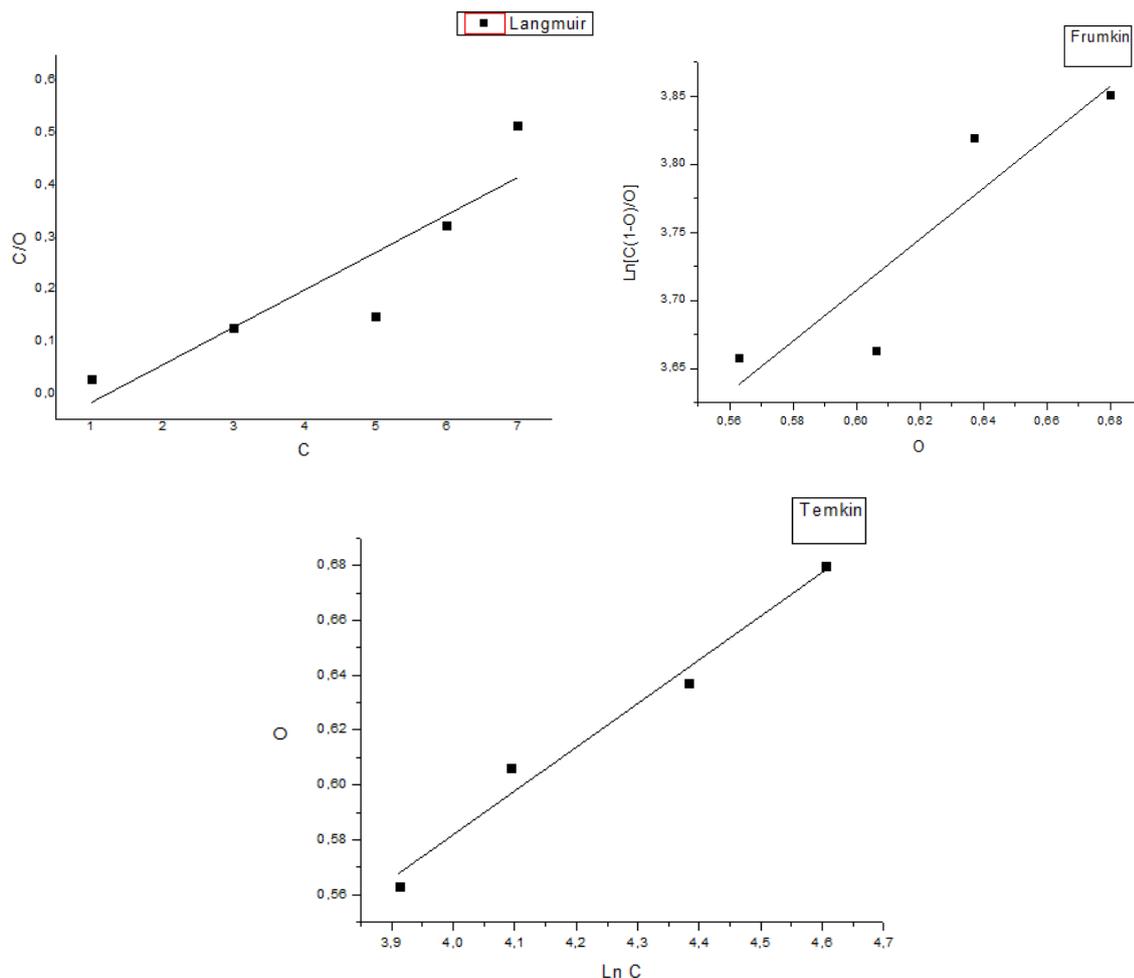


Figure IV-10 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.

Tableau IV-9 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'aluminium)

C (g/L)	1	2	3	4	5	6	7
θ	0.614	0.776	0.726	0.688	0.710	0.703	0.711

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum.

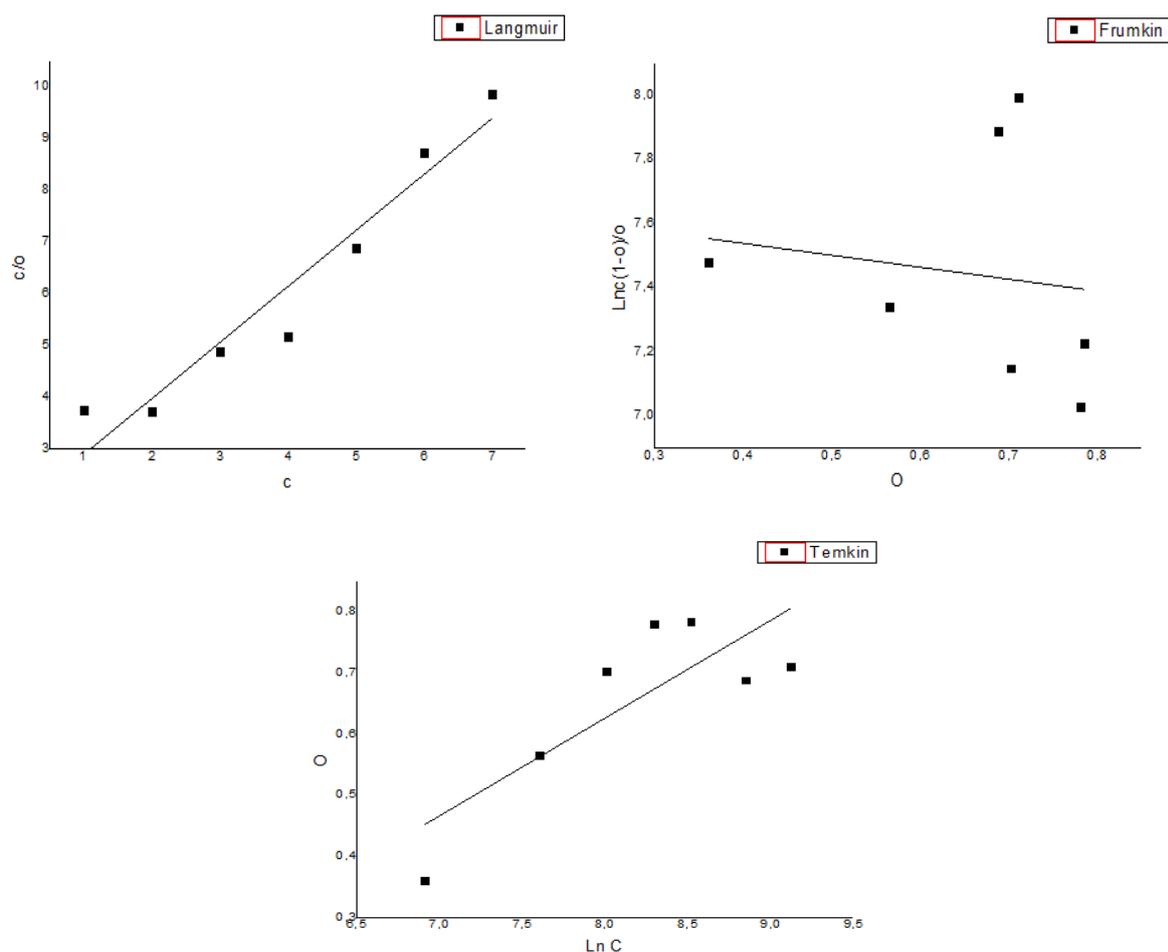


Figure IV-11 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.

Les valeurs de R^2 déterminées pour les différentes isothermes sont rassemblées dans le tableau IV-10

Tableau IV-10: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25°C.

Isotherme	R^2			
	Acier		Aluminium	
	EE	EA	EE	EA
Langmuir	0.99930	0.91539	0.98503	0.97842
Temkin	0.97069	0.68396	0.67192	0.57891
Frumkin	0.74238	0.58160	0.55669	0.75236

Chapitre IV: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de l'écorce de fruit de Punica granatum.

Les résultats du tableau IV-10 montrent que les coefficients de corrélation linéaire (R^2) sont proches de l'unité. Cela indique que l'adsorption des molécules actives des extraits de *Punica granatum* sur la surface de l'acier et de l'aluminium obéit au modèle de Langmuir.

Les valeurs des pentes des droites de Langmuir sont différentes de l'unité. Ce comportement est relatif aux forces de répulsion dans la couche d'adsorption.

Les valeurs de ΔG°_{ads} calculées à partir de l'équation (III-9) sont regroupées dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Valeurs de ΔG°_{ads} pour l'adsorption des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de *Punica granatum* sur la surface de l'acier et l'aluminium

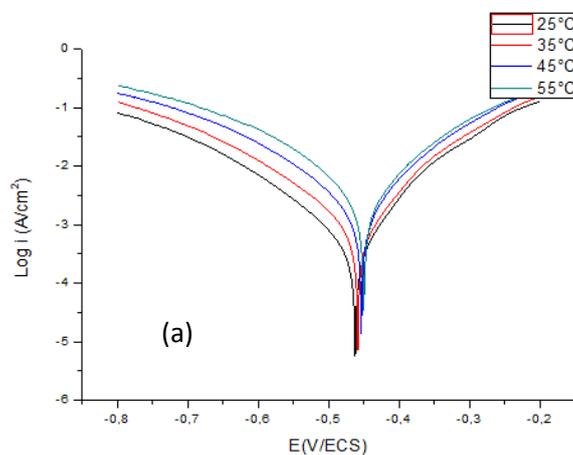
Métal	Acier		Aluminium	
Extrait	EA	EE	EA	EE
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	-19.75	-20.23	-15.65	-18.50

Le tableau montre que les valeurs de ΔG°_{ads} sont proches de -20 kJ/mol. Cela signifie que l'adsorption des extraits de *Punica granatum* sur la surface de l'acier et de l'aluminium résulte de la formation de liaisons physiques.

IV.4. Effet de la température :

IV.4.1. Etude potentiodynamique :

Les résultats des tests réalisées sur l'acier et l'aluminium sans et avec addition des extraits EE et EA sont illustrées dans les figures IV-12, IV-13.



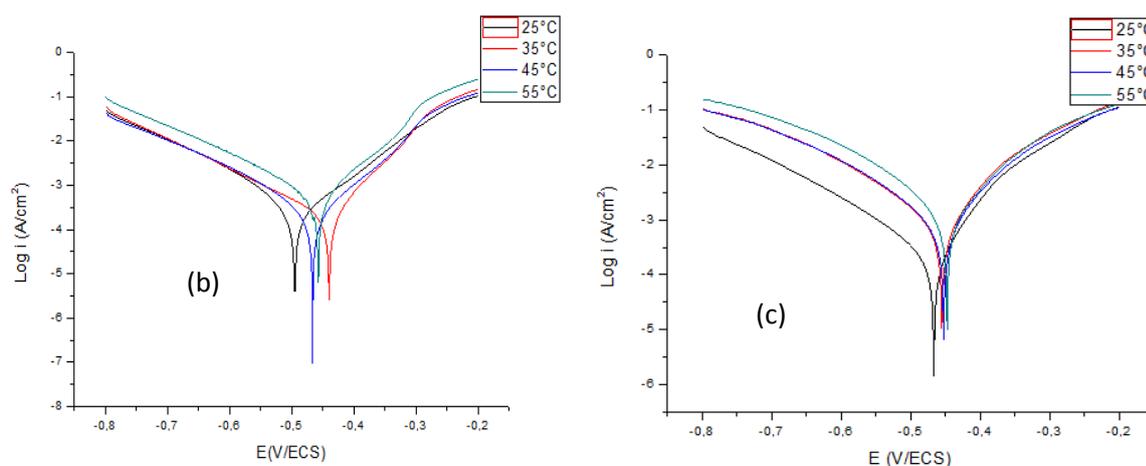


Figure IV-12 : Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans :

(a) HCl 1M, (b) HCl 1M +5g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +0.1g/L de l'extrait EE

En analysant les représentations graphiques de la variation de $\log I_{\text{corr}}$ en fonction du potentiel pour l'acier en milieu HCl 1M en absence et en présence des extraits EA et EE, nous remarquons l'accroissement du courant cathodique et anodique au fur et à mesure que la température augmente.

Les valeurs des densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EA et EE à différentes températures ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes sont rassemblées dans le tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et taux d'inhibition obtenus à différentes températures

Extrait	C (g/L)	T (°C)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E%
Blanc		25	419.4	-
		35	855.6	-
		45	1611.1	-
		55	2613.9	-
EE	0.1	25	234.2	44.2
		35	761.1	20.9
		45	1275.0	19.5
		55	2102.8	11.0
EA	5	25	166.9	60.1
		35	239.6	42.9
		45	239.7	42.8
		55	416.7	0.7

D'après le tableau, nous remarquons qu'en absence et en présence des extraits EA et EE, la densité de courant de corrosion croît avec l'accroissement de la température alors que l'efficacité inhibitrice diminue. Cela résulte de la diminution de la capacité d'adsorption des molécules actives sur la surface de l'acier.

On constate que les extraits EA et EE perdent complètement leur effet à haute température (55°C).

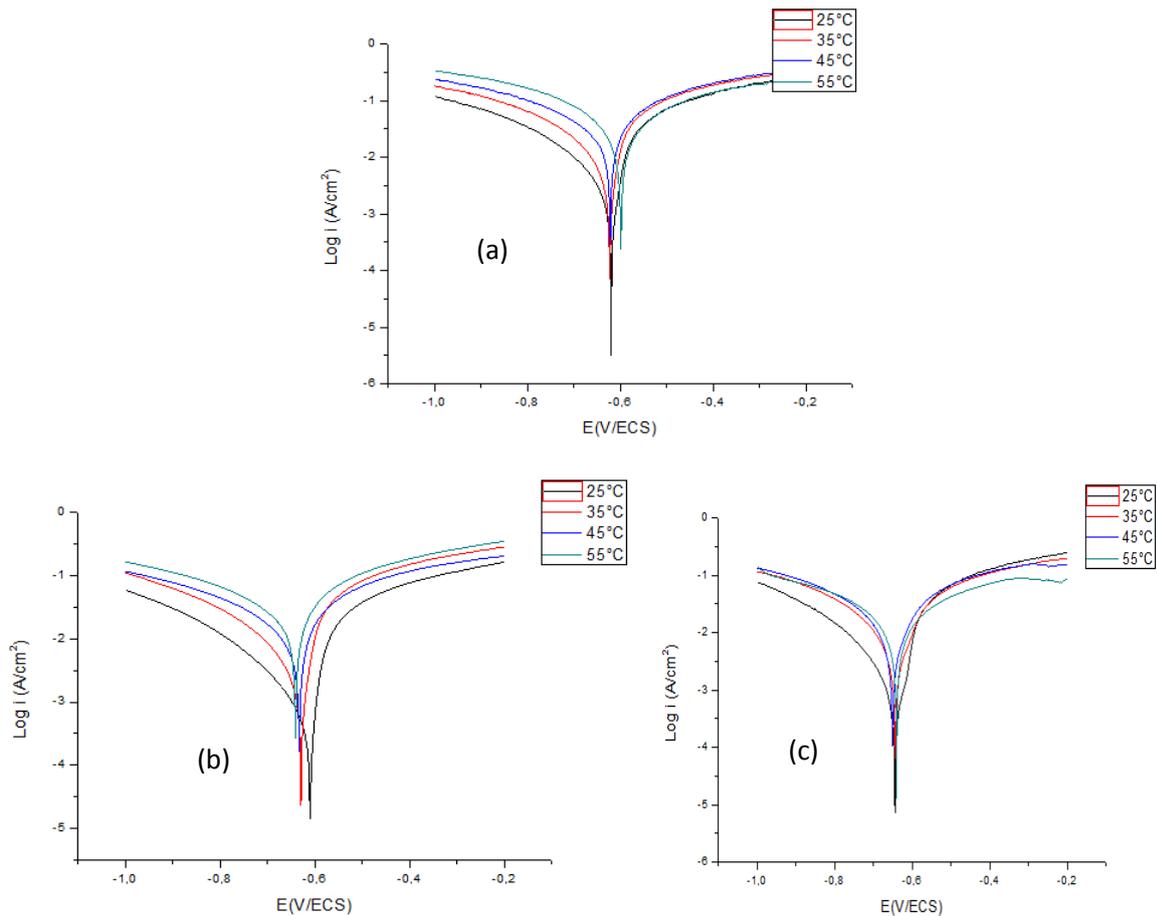


Figure IV-13 : Courbes de polarisation de l'aluminium à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M +4 g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +7g/L de l'extrait EE

Les droites de Tafel tracées pour l'aluminium en milieu HCl 1M sans et avec addition des extraits EA et EE montrent que l'élévation de la température conduit à l'augmentation du courant cathodique pour les tests réalisées dans le milieu corrosif seul alors qu'en présence des extraits les deux courants anodique et cathodique sont affectées.

Les densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes de Tafel pour l'aluminium en milieu HCl 1M en absence et en présence des extraits EA et EE à différentes températures ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes sont données dans le tableau **IV-13**.

Tableau IV-13 : Densités de courant de corrosion de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et taux d'inhibition obtenus à différentes températures

Extrait	C (g/L)	T (°C)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E%
Blanc		25	1458	-
		35	4038	-
		45	2934.4	-
		55	14193.8	-
EE	7	25	690.7	78.9
		35	7451.0	45.8
		45	8605.9	31.7
		55	9956.3	23.1
EA	4	25	399	77.6
		35	1458	63.9
		45	11684	60.2
		55	70781	50.1

D'après les résultats du tableau **IV-13**, nous remarquons que les valeurs de la densité de courant de corrosion augmentent avec l'augmentation de la température dans le domaine 25-55 °C, et par conséquent les valeurs de l'efficacité inhibitrice diminuent. Cette diminution est plus prononcée dans le cas de l'extrait EE.

L'augmentation de la température défavorise l'adsorption des molécules actives des extraits EA et EE sur la surface de l'aluminium.

IV.4.2. Détermination des énergies d'activation :

Selon l'équation d'Arrhenius décrite dans le chapitre III (**III-10**), le logarithme de la densité de courant de corrosion ($\ln I_{\text{corr}}$) est une fonction linéaire de $1/T$.

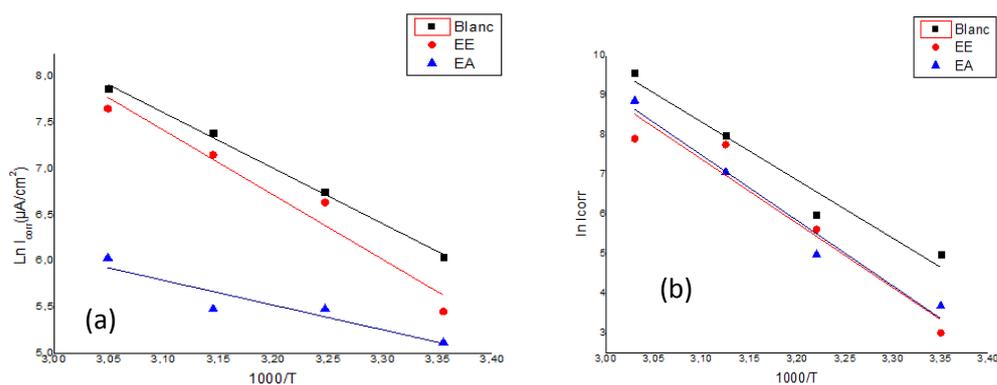


Figure IV-14 : Droites d'Arrhenius de (a) l'acier et de (b) l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA

La Figure IV-14 représente la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation est linéaire dans le cas de l'acier et de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition des extraits EA et EE.

Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées à partir des pentes sont listées dans le tableau IV-13

Tableau IV-13: Energies d'activation pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des extraits EE et EA

Métal	Ea (KJ/mol)		
	HCl (1M)	EE	EA
Aluminium	37.95	41.65	42.56
Acier	49.97	59.55	56.26

L'inspection du tableau révèle que les valeurs d'Ea du processus de corrosion de l'acier et de l'aluminium dans HCl 1M en présence des deux extraits sont plus élevées que celles en leur absence. Cela indique que l'adsorption des extraits EA et EE de *Punica granatum* sur la surface de l'acier et de l'aluminium est de type physique.

IV.5. Spectroscopie FTIR :

Le spectre FTIR de l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et celui de la couche protectrice formée sur la surface de l'aluminium exposée au milieu acide chlorhydrique 1M en présence de 4g/L de l'extrait EA de l'écorce de fruit de *Punica granatum* sont représentés sur la figure IV-15.

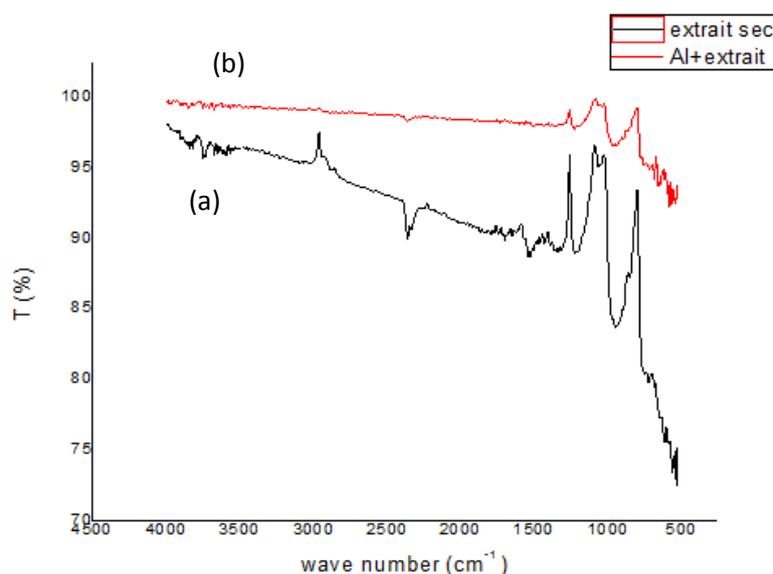


Figure IV-15: Spectres FTIR de (a) l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et (b) la couche protectrice formée sur la surface de l'aluminium exposée au milieu acide chlorhydrique 1M en présence de l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de *Punica granatum*

Dans le spectre de l'extrait de *Punica granatum* (a), le pic à 1710 cm^{-1} correspond à une élongation de la liaison C=N ou C=O. Le pic situé à 1680 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement -NH des amines primaires. Les pics situés à 1529 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1342 cm^{-1} et 1231 cm^{-1} correspondent à la déformation de -NH des amines secondaires, l'élongation de C=C aromatique, la vibration d'étirement de -C-N des amines aromatiques et l'élongation de C-C-N des amines, respectivement. Le pic à 1054 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupe (NH)-CO. Les bandes de C-N-C et N-C=O des amines, et la bande O-C=O des acides carboxyliques apparaissent entre $561\text{-}931\text{ cm}^{-1}$ [143, 144].

En comparant le spectre de l'extrait avec celui de la couche adsorbée sur la surface de l'aluminium (b), on remarque qu'il y a un déplacement des pics correspondants aux liaisons O-C=O, N-C=O et C-N-C de $561\text{-}931\text{ cm}^{-1}$ vers $582\text{-}962\text{ cm}^{-1}$, et un déplacement du pic relatif à (NH)-C-O de 1054 cm^{-1} vers 1068 cm^{-1} . On remarque également la disparition du pic à 1529 cm^{-1} .

Le déplacement des fréquences indique qu'il existe des interactions entre les molécules de l'extrait et le métal par l'intermédiaire des groupes fonctionnels; ce qui confirme l'adsorption des molécules actives de l'extrait sur la surface de l'aluminium.

IV.6. Spectroscopie MEB :

La figure IV-16 représente les images MEB de la surface de l'aluminium enregistrées avant et après exposition au milieu HCl 1M sans et avec addition de 4g/L de l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de *Punica granatum*.

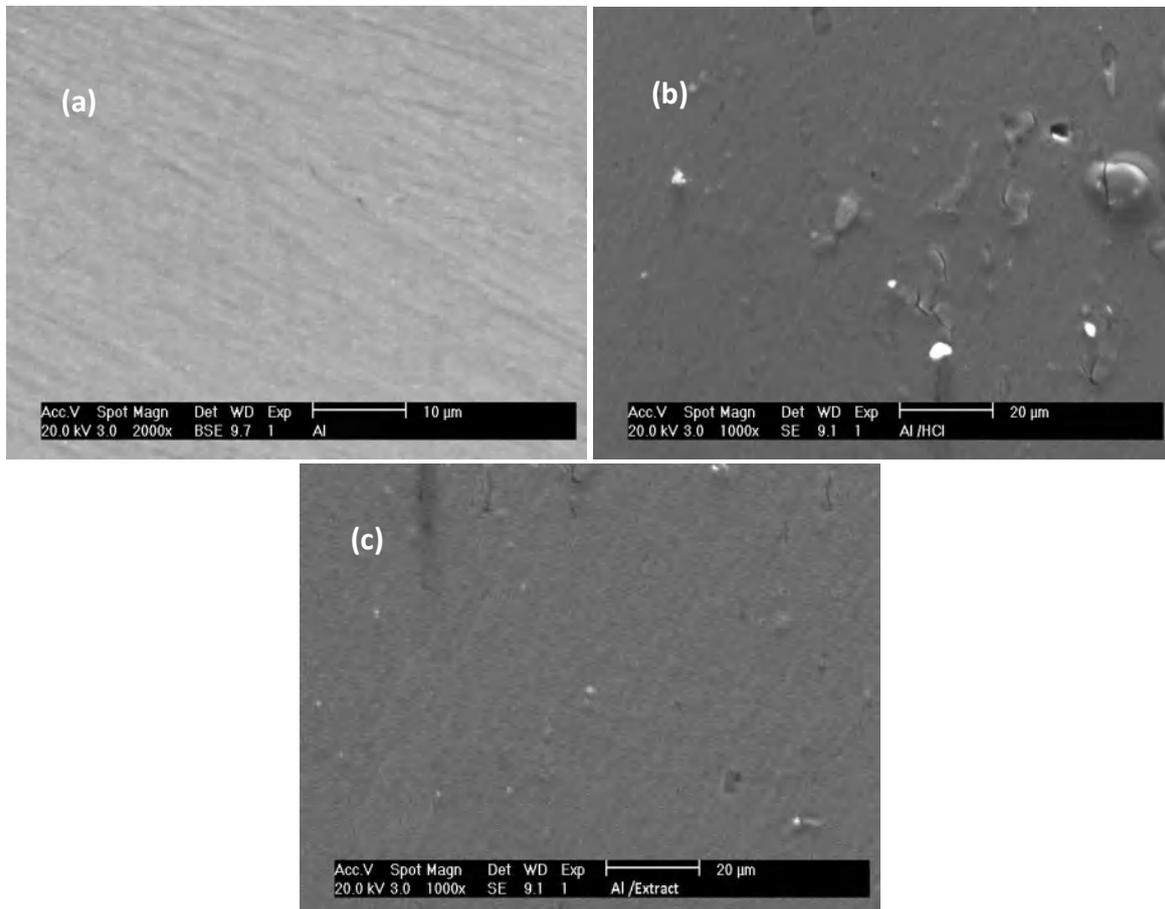


Figure IV-16: Micrographies MEB de la surface de l'aluminium : (a) avant 1 h d'immersion; (b) après 1 h d'immersion dans HCl 1M; (c) après 1h d'immersion dans HCl 1M+4g/L de l'extrait EA de *Punica granatum*, à 25°C.

Avant l'immersion, l'image (a) montre une surface uniforme avec peu de rayures dues au polissage.

L'image (b) montre que la surface de l'aluminium est endommagée avec l'apparition de fissures et de trous profonds, révélant une forte dissolution du métal après immersion dans la solution agressive. En présence de l'extrait, le degré de corrosion est réduit, et la surface apparaît moins dégradée (image c).

On peut en déduire que les molécules de l'extrait adsorbées sur la surface de l'aluminium forment une couche protectrice qui réduit l'attaque de la surface par l'acide.

IV.7. Conclusion :

Les résultats présentés dans cette partie nous ont permis de conclure que :

- Les extraits EA et EE de l'écorce de fruit de *Punica granatum* inhibent la corrosion de l'acier et de l'aluminium dans le milieu HCl 1M, et donnent des résultats plus intéressants avec l'aluminium.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration des extraits. Le meilleur taux d'inhibition en utilisant l'écorce de fruit de *Punica granatum* comme source d'inhibiteur a été obtenu avec l'aluminium en présence de 7g/L de l'extrait éthanolique (78.9%).
- Les extraits aqueux et éthanolique affectent les deux réactions cathodique et anodique et peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes.
- Le taux d'inhibition des extraits diminue avec l'augmentation de la température de la solution corrosive et atteint des efficacités très basses voire presque nulle, surtout dans le cas de l'acier.
- Les substances actives des extraits EA et EE de l'écorce de fruit de *Punica granatum* s'adsorbent sur la surface de l'acier et de l'aluminium suivant le modèle de Langmuir en formant des liaisons physiques.
- L'adsorption des molécules actives de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium exposée au milieu acide chlorhydrique 1M a été confirmée par les résultats des analyses FTIR et MEB.

Chapitre V

*Etude de l'inhibition de la corrosion de
l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M
par les extraits de feuilles de Pelargonium
graveolens*

V.1. Analyse HPLC :

Les résultats de l'analyse HPLC obtenus pour les extraits EA et EE de feuilles de *Pelargonium graveolens* à 210, 255 et 264 nm sont représentés sur la figure V-1.

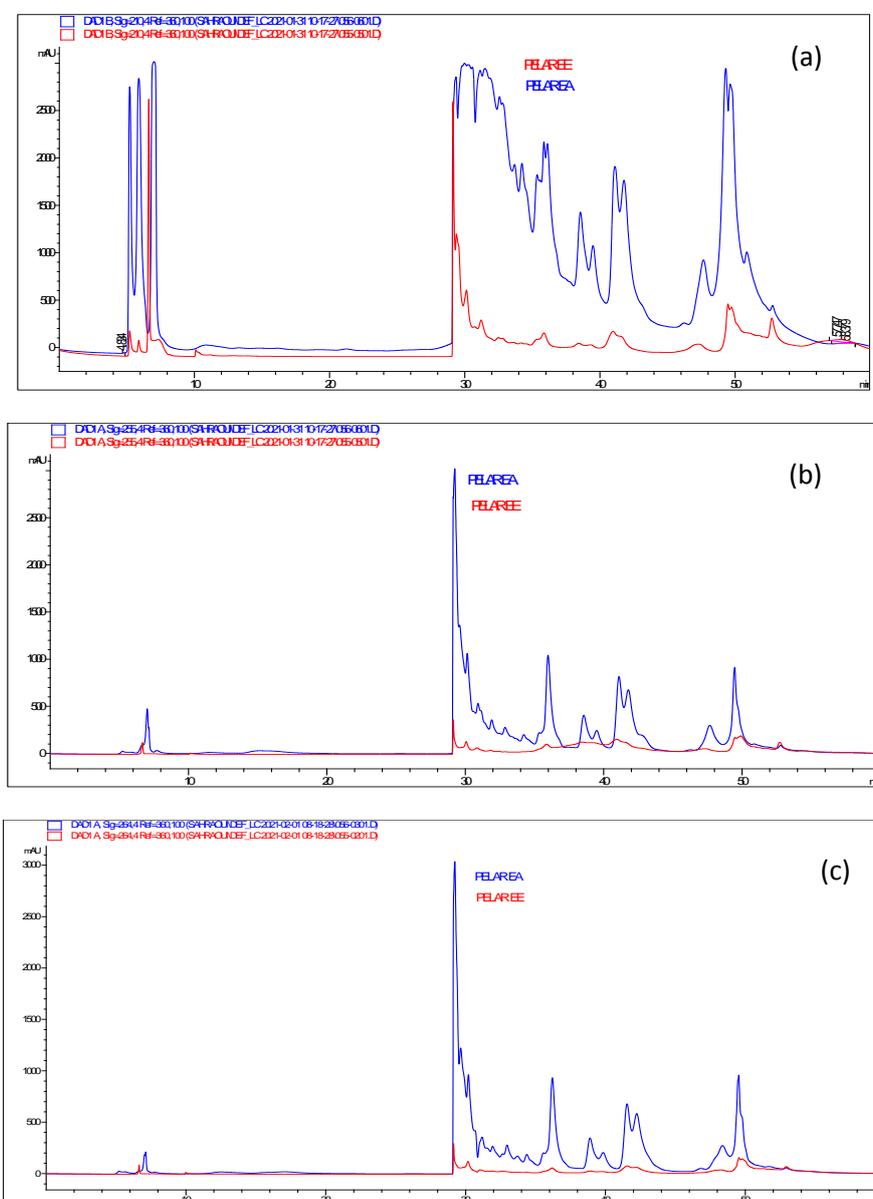


Figure V-1: Chromatogrammes HPLC des extraits aqueux et éthanolique de feuilles de *Pelargonium graveolens* enregistrés à : a) 210nm, b) 255nm et c) 264nm.

On remarque que Les chromatogrammes enregistrées pour les extraits EA et EE ont des formes différentes, ce qui indique que la composition des extraits n'est pas la même. Nous observons l'apparition de 89 pics pour l'extrait aqueux avec la prédominance de 9 pics majoritaires, tandis que l'extrait éthanolique donne 67 pics avec la prédominance de deux pics

majoritaires. Les temps de rétention correspondants aux pics majoritaires sont regroupés dans le tableau V-1.

Tableau V-1: Temps de rétention des pics majoritaires pour les extraits aqueux et éthanolique de feuilles de *Pelargonium graveolens*

Extrait	Temps de rétention (min)	Détection (nm)
EA	5.21	210
	5.88	
	7.01	
	29.11	
	49.30	
	49.63	
	29.13	255
	29.23	
	29.22	
EE	6.63	264
	29.14	210

V.2. Mesures électrochimiques :

V.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert au cours du temps:

L'évolution du potentiel de l'acier et de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* est représentée sur les figures V-2, V-3.

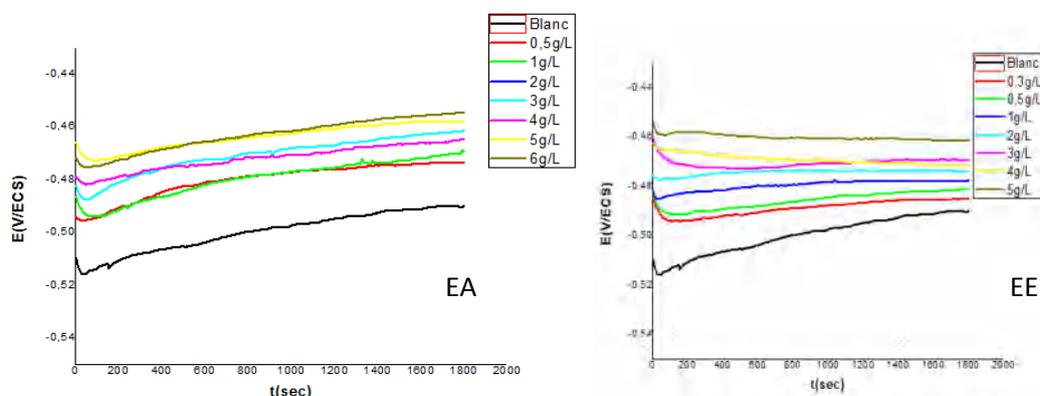


Figure V-2: Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EE et EA à 25°C

Pour les tests réalisés avec l'électrode d'acier, on remarque qu'en présence de l'extrait EE, le potentiel varie peu qu'en présence de l'extrait EA, et se stabilise dès les premières minutes d'immersion. On remarque également que dans les solutions inhibées, le potentiel de l'électrode se déplace vers des valeurs anodiques.

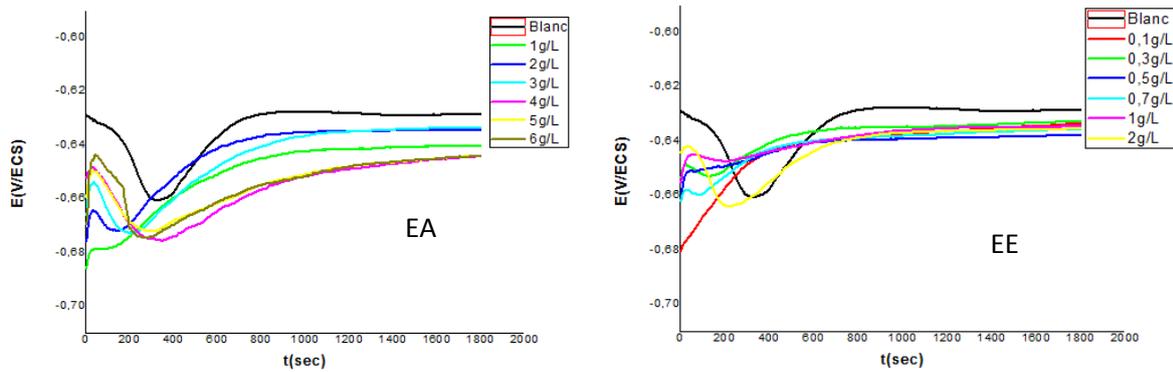


Figure V-3: Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C

Le potentiel de l'électrode d'aluminium devient plus négatif en présence des deux extraits, et se stabilise à des valeurs très proches dans le cas de l'extrait EE.

V.2.2. Tracé des courbes de polarisation :

Les courbes de Tafel tracées pour l'acier et l'aluminium dans une solution d'acide chlorhydrique 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait EA et EE de *Pelargonium graveolens* sont illustrées sur les Figures V-4, V-5.

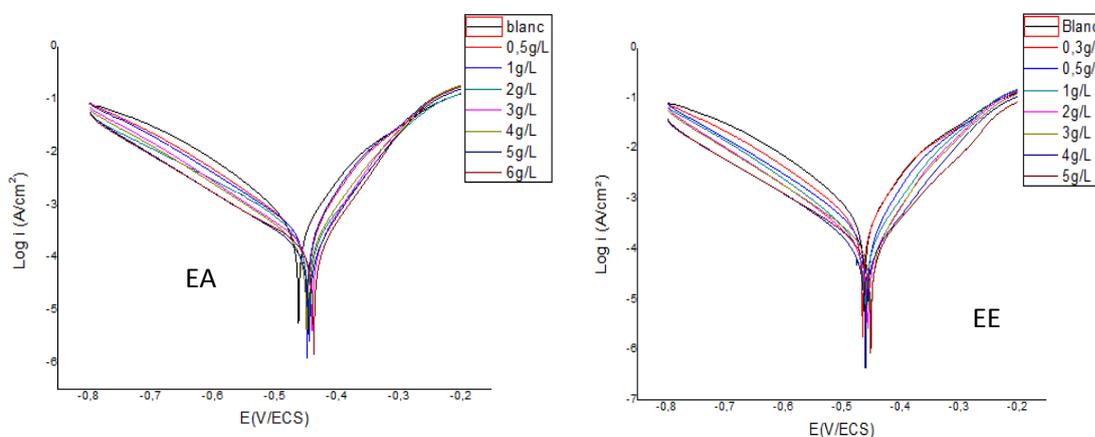


Figure V-4: Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C

Chapitre V: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuilles de *Pelargonium graveolens*.

A partir des courbes de polarisation, nous remarquons que l'ajout des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* à la solution acide conduit à la diminution du courant des branches anodiques et cathodiques. Cette diminution est proportionnelle à la concentration des extraits. Les courbes enregistrées en absence et en présence des deux extraits possèdent la même allure avec la présence de deux pentes dans la partie anodique.

Cela suggère que les deux extraits inhibent à la fois l'évolution de l'hydrogène et la dissolution du métal, et agissent comme des inhibiteurs de type mixte.

Les paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces expériences sont données dans le tableau V-2.

Tableau V-2: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

Extrait	C (g/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	β_c (mV.dec ⁻¹)	E%
	Blanc	-462	419.4	77.7	109.1	-
EA	0.5	-448	271.9	45.4	73.7	35.2
	1	-449	232.4	59.2	144.5	44.6
	2	-446	225.7	68.8	94.8	46.2
	3	-441	190.1	64.8	115.6	54.6
	4	-449	194.4	67.4	139.3	60.3
	5	-445	154.7	69.7	143.7	63.1
	6	-438	156.7	66.1	152.4	62.6
EE	0.3	-466	231.1	58.2	85.8	44.9
	0.5	-461	124.2	65.4	97.3	70.4
	1	-458	125.5	58.6	100.0	70.7
	2	-456	92.2	65.5	98.4	77.0
	3	-451	78.8	64.0	118.5	81.2
	4	-461	66.1	79.1	100.5	84.9
	5	-452	57.7	85.8	142.9	86.2

D'après les résultats du tableau, nous remarquons que la valeur de la densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens*, et par conséquent, l'efficacité inhibitrice augmente pour atteindre 63.1% pour 5g/L de l'extrait EA et 86.2% pour 5g/L de l'extrait EE. On remarque également que le potentiel varie légèrement. Cette variation est négligeable.

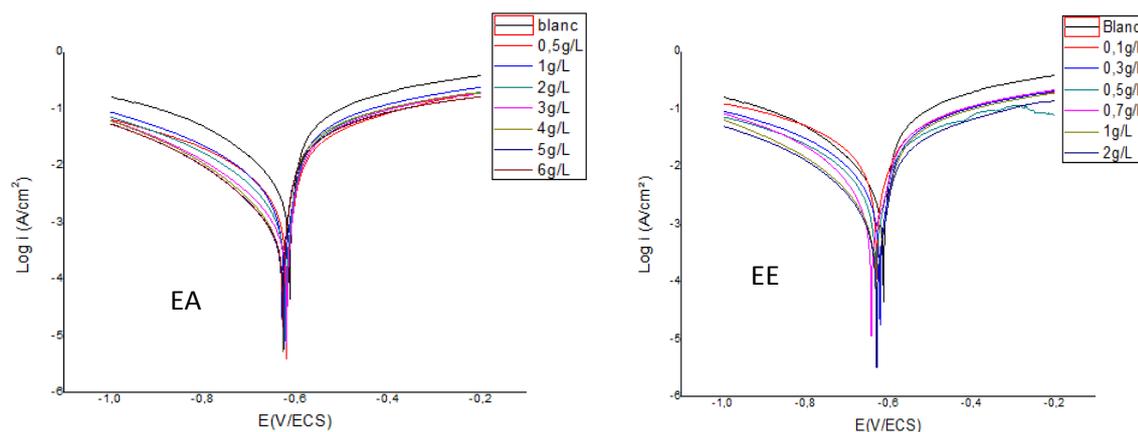


Figure V-5: Courbes de polarisation de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de EE et EA à 25°C

On remarque que les courbes de polarisation enregistrées avec l'électrode d'aluminium en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EA et EE ont la même forme. On remarque également que les densités des courants anodique et cathodique diminuent avec l'augmentation de la concentration.

Les Paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA sont regroupées dans le tableau V-3.

Tableau V-3: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA

Extrait	C (g/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	β_a ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	E%
	Blanc	-619	975.0	53.5	-	-
EA	0.5	-619	278.3	41.7	121.4	71.4
	1	-625	240.9	36.5	115.3	75.3
	2	-622	176.3	44.8	118.9	81.9
	3	-619	145.6	48.9	124.1	85.1
	4	-582	122.5	16.2	132.4	87.4
	5	-621	110.2	51.4	120.6	88.6
	6	-622	110.2	50.9	120.5	88.6
EE	0.1	-630	334.4	109.9	116.7	65.7
	0.3	-622	241.0	39.4	114.1	75.1
	0.5	-642	155.7	62.1	109.9	83.9
	0.7	-631	122.6	53.0	105.3	87.3
	1	-629	110.5	62.6	110.6	88.6
	2	-629	110.2	56.1	113.6	88.6

On remarque que la densité de courant de corrosion diminue et l'efficacité inhibitrice croît avec l'accroissement de la concentration de l'extrait. Le meilleur taux d'inhibition a atteint 88.6% en présence de 1 g/L de l'extrait EE et 5g/L de l'extrait EA.

Nous remarquons également que le potentiel de corrosion varie légèrement en présence des deux extraits comparé au milieu non inhibé.

On constate que les extraits EA et EE de feuilles de *Pelargonium graveolens* agissent comme des inhibiteurs mixtes avec l'acier et l'aluminium.

V.2.3. La Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Les figures V-6, V-7 représentent les diagrammes de l'impédance de l'acier et de l'aluminium en absence et en présence de différentes concentrations des extraits EA et EE de feuilles de *Pelargonium graveolens*.

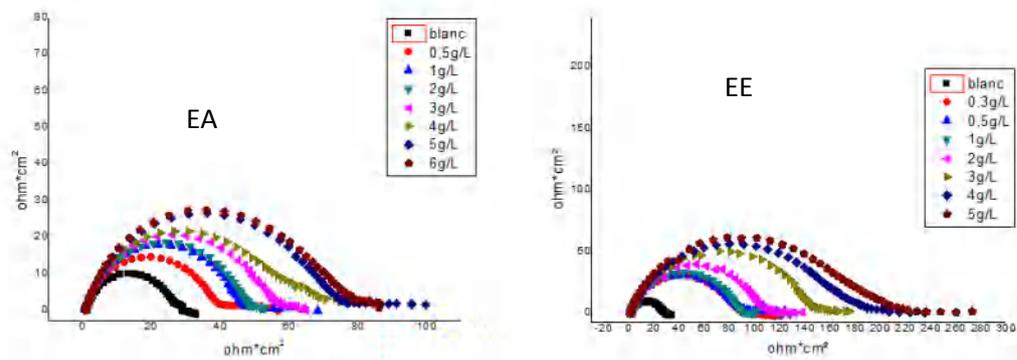


Figure V-6: Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C

D'après la figure V-6 il est clair qu'en absence et en présence des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens*, le diagramme de Nyquist présente une seule boucle capacitive aplatie correspondant à la résistance de transfert de charge, suivi d'une élongation relative à la présence de produit de corrosion. L'ajout des extraits à différentes concentrations dans la solution corrosive entraîne l'augmentation de la taille de la boucle.

Les paramètres électrochimiques de l'acier sans et avec addition des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* estimés à partir du circuit équivalent présenté sur la figure III-7 (chapitre III), ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes sont donnés dans le tableau V-4.

Chapitre V: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuilles de *Pelargonium graveolens*.

Tableau V-4: Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA de feuilles de *Pelargonium graveolens*

Extrait	C(g/L)	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rct ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \cdot 10^{-4}$ ($\text{S}^n / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	N	$C_{dl} \cdot 10^{-4}$ (F/cm ²)	F _{max} (Hz)	E(%)
	Blanc	0.844	26.36	52.92	0.852	23.53	38.42	-
EA	0.5	0.597	40.64	52.44	0.820	22.08	19.86	35.1
	1	0.560	48.49	49.92	0.817	20.68	19.86	45.6
	2	0.710	48.56	47.83	0.812	21.10	12.46	45.7
	3	0.710	57.02	46.05	0.790	17.60	15.63	53.8
	4	0.796	64.66	45.14	0.804	17.55	19.86	59.2
	5	0.612	76.21	44.66	0.799	16.61	12.40	65.4
	6	0.681	77.04	43.94	0.806	15.94	12.40	65.8
EE	0.3	0.634	48.23	38.08	0.873	18.99	38.42	45.3
	0.5	0.735	87.19	19.83	0.772	10.28	24.93	69.8
	1	0.865	90.94	18.24	0.821	7.71	19.86	71.0
	2	1.124	111.17	17.47	0.732	6.79	19.86	76.3
	3	1.472	153.04	15.72	0.841	4.96	38.42	82.8
	4	1.082	177.62	13.57	0.791	4.59	19.86	85.2
	5	1.295	195.26	11.54	0.774	3.89	19.86	86.5

Les résultats du tableau V-4 montrent que l'ajout de différentes concentrations des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* à la solution corrosive entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge, la diminution de la capacité de la double couche et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Cette évolution est proportionnelle à la concentration de l'extrait. Le taux d'inhibition atteint 65.4% en présence de 5g/L de l'extrait EA et 86.5% en présence de 5g/L de l'extrait EE.

Ces résultats sont en harmonie avec ceux obtenus par la méthode de polarisation potentiodynamique.

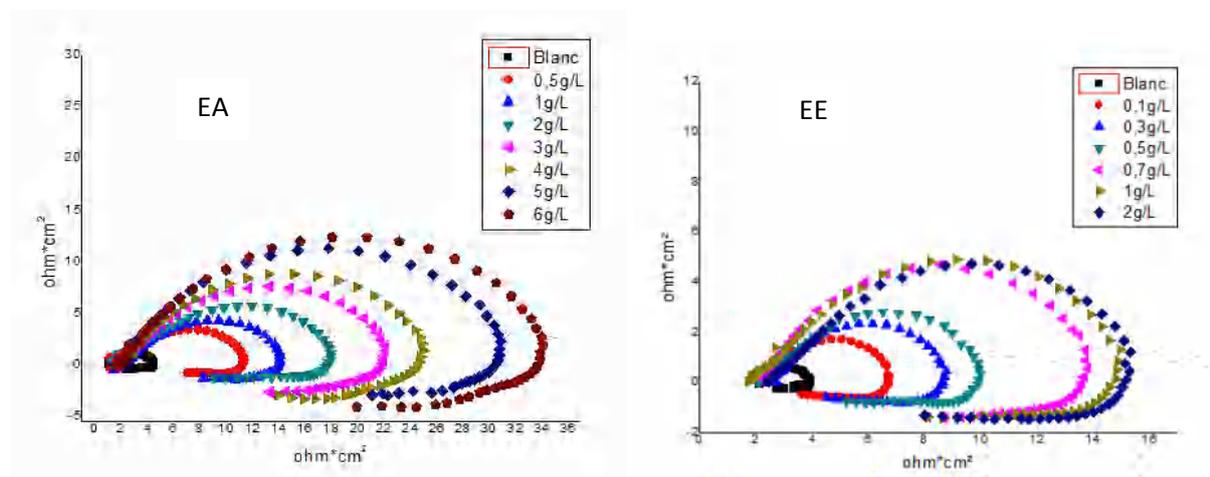


Figure V-7: Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE à 25°C

La figure V-7 montre que les diagrammes de l'aluminium tracés sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* ont une forme similaire, indiquant qu'il n'y a aucun changement dans le mécanisme de corrosion dû à l'ajout des extraits. Ces spectres se composent d'une large boucle capacitive aplatie à hautes fréquences suivie d'une boucle inductive à basses fréquences. On remarque également que la taille des boucles augmente avec l'accroissement de la concentration des deux extraits.

Les paramètres d'impédance déterminés à partir du circuit équivalent illustré sur la figure (III-9) sont donnés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'aluminium dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations des extraits EE et EA des feuilles de *Pelargonium graveolens*

Extrait	C(g)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \cdot 10^{-4}$ ($\text{S}^n / \Omega / \text{cm}^2$)	N	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)	$C_d \cdot 10^{-4}$ (F / cm^2)	Fmax (Hz)	E(%)
	Blanc	1.177	3.204	122.11	0.667	3.366	10.733	28.63	12.40	-
EA	0.5	1.211	11.334	70.25	0.484	22.022	37.18	5.82	19.86	71.7
	1	1.471	14.073	68.48	0.358	24.068	12.24	4.17	12.40	77.2
	2	1.301	17.971	21.54	0.627	28.972	48.53	3.55	19.86	82.2
	3	1.685	22.092	15.96	0.714	35.385	223.60	3.29	15.63	85.5
	4	1.691	25.017	14.21	0.739	38.537	231.40	2.92	15.63	87.2
	5	1.565	30.873	13.98	0.753	67.584	418.50	2.50	15.63	89.6
EE	0.1	2.033	9.990	36.17	0.668	8.556	21.36	6.75	24.93	67.9
	0.3	2.040	13.811	31.71	0.784	17.772	27.41	5.77	15.63	76.8
	0.5	2.381	20.288	30.01	0.751	23.324	23.82	5.02	19.86	84.2
	0.7	2.062	25.945	27.04	0.754	37.292	31.01	4.74	15.63	87.6
	1	2.418	26.835	22.20	0.707	44.803	48.75	4.39	19.86	88.1
	2	1.743	27.110	21.73	0.697	53.092	51.10	4.03	19.86	88.2

Les données du tableau V-5 montrent que les valeurs de Rct et Cdl ont des évolutions opposées dans toute la gamme de concentrations des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* (Rct augmente et Cdl diminue avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur). Il en résulte l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Les meilleurs taux d'inhibition obtenus dans ces conditions correspondent à 91.1% en présence de 6g/L de l'extrait EA et 88.2% en présence de 2g/L de l'extrait EE.

Les efficacités d'inhibition calculées à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec celles obtenues à partir des courbes de polarisation potentiodynamique.

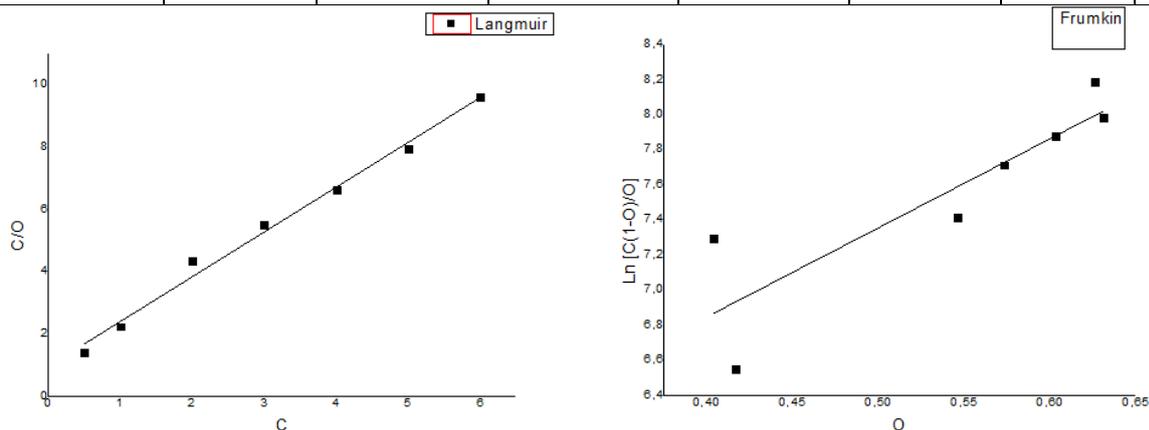
V.3. Isotherme d'adsorption :

Les tracés des isothermes d'adsorption des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* sur la surface de l'acier et de l'aluminium en représentation de Langmuir, Frumkin et Temkin sont illustrés sur les Figures V-8, V-9, V-10, V-11.

Les valeurs du recouvrement (θ) calculés pour les différentes concentrations des extraits sont regroupées dans les tableaux V-6, V-7, V-8, V-9.

Tableau V-6 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'acier)

C (g/L)	0.5	1	2	3	4	5	6
θ	0.357	0.446	0.462	0.546	0.603	0.631	0.626



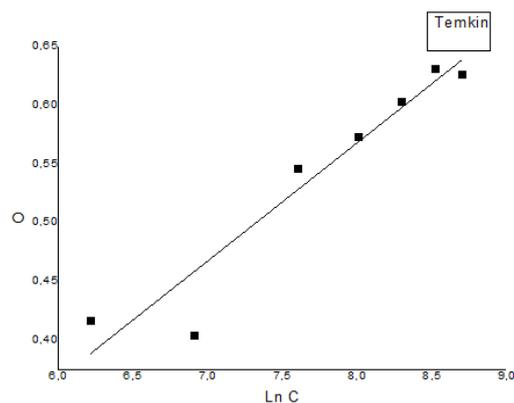


Figure V-8 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C.

Tableau V-7 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'acier)

C (g/L)	0.3	0.5	1	2	3	4	5
θ	0.449	0.704	0.707	0.780	0.812	0.849	0.862

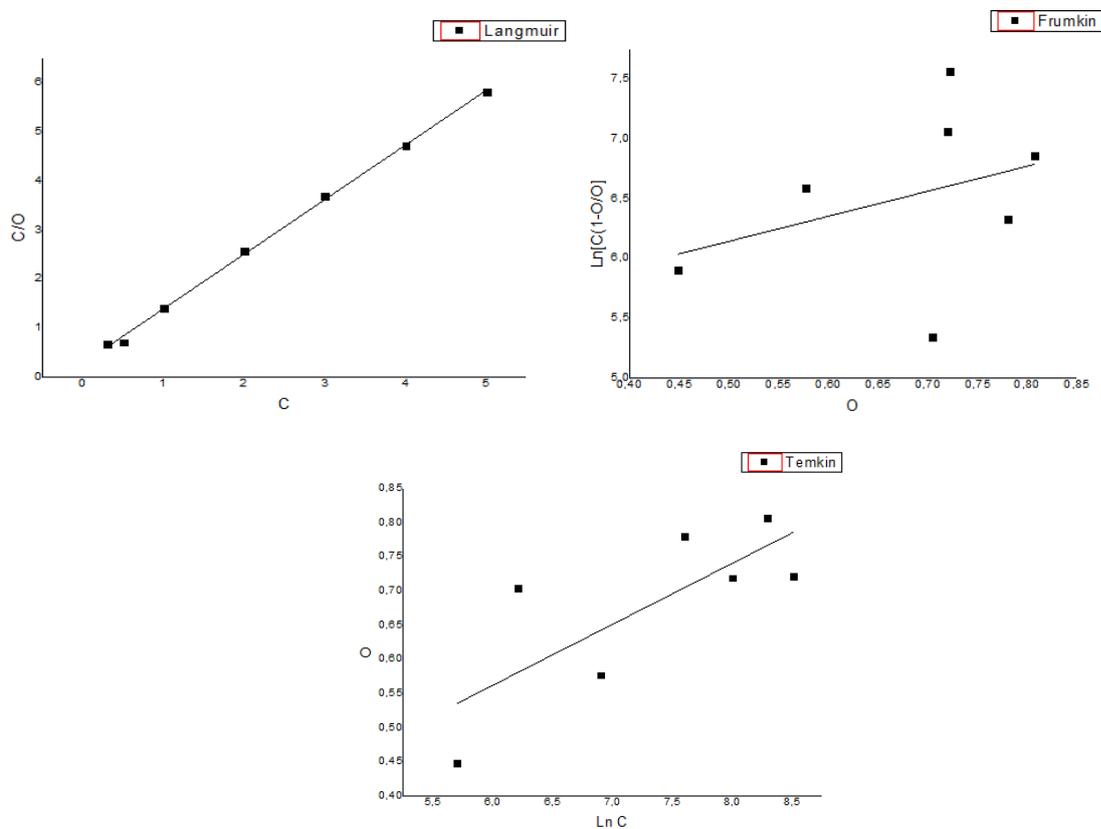


Figure V-9 : Isotherme d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'acier dans HCl 1M à 25°C

Tableau V-8 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EA (cas de l'aluminium)

C (g/L)	0.5	1	2	3	4	5
θ	0.714	0.753	0.819	0.851	0.874	0.886

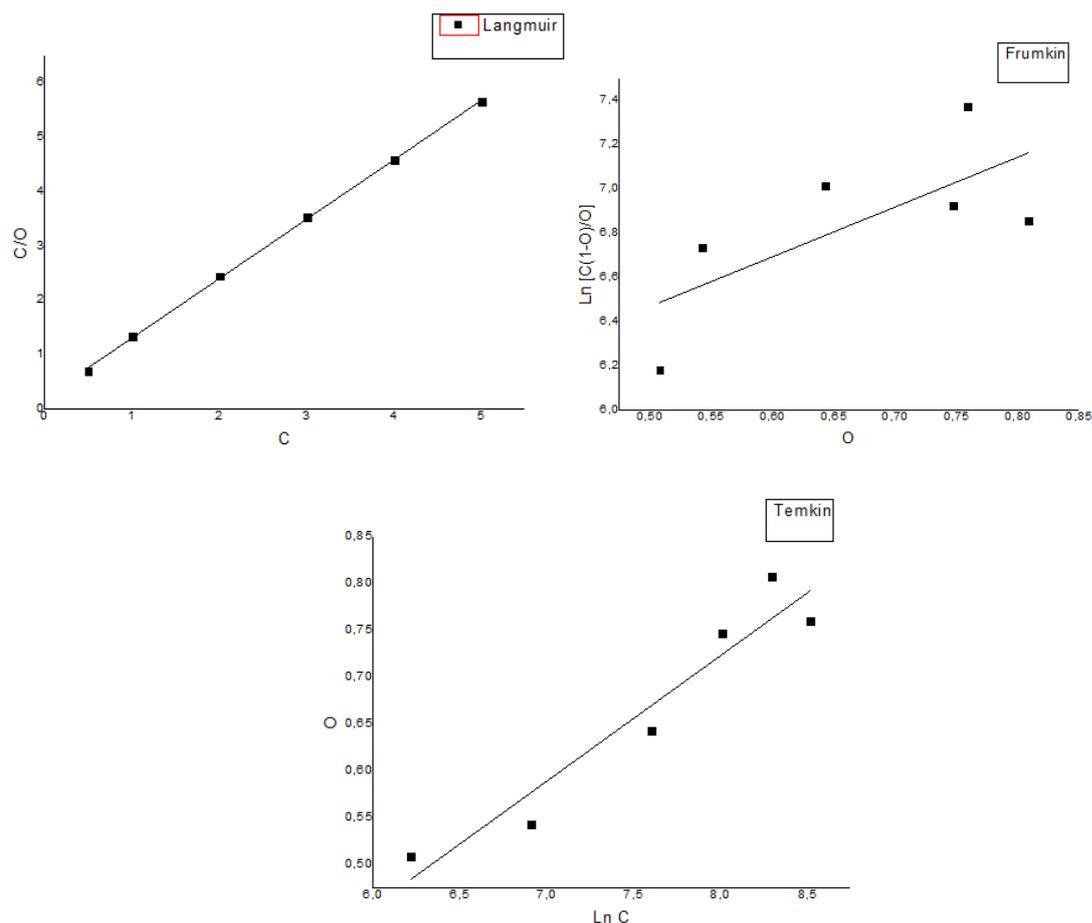


Figure V-10 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EA sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.

Tableau V-9 : Valeurs de θ pour différentes concentrations de l'extrait EE (cas de l'aluminium)

C (g/L)	0.1	0.3	0.5	0.7	1	2
θ	0.657	0.751	0.839	0.873	0.886	0.886

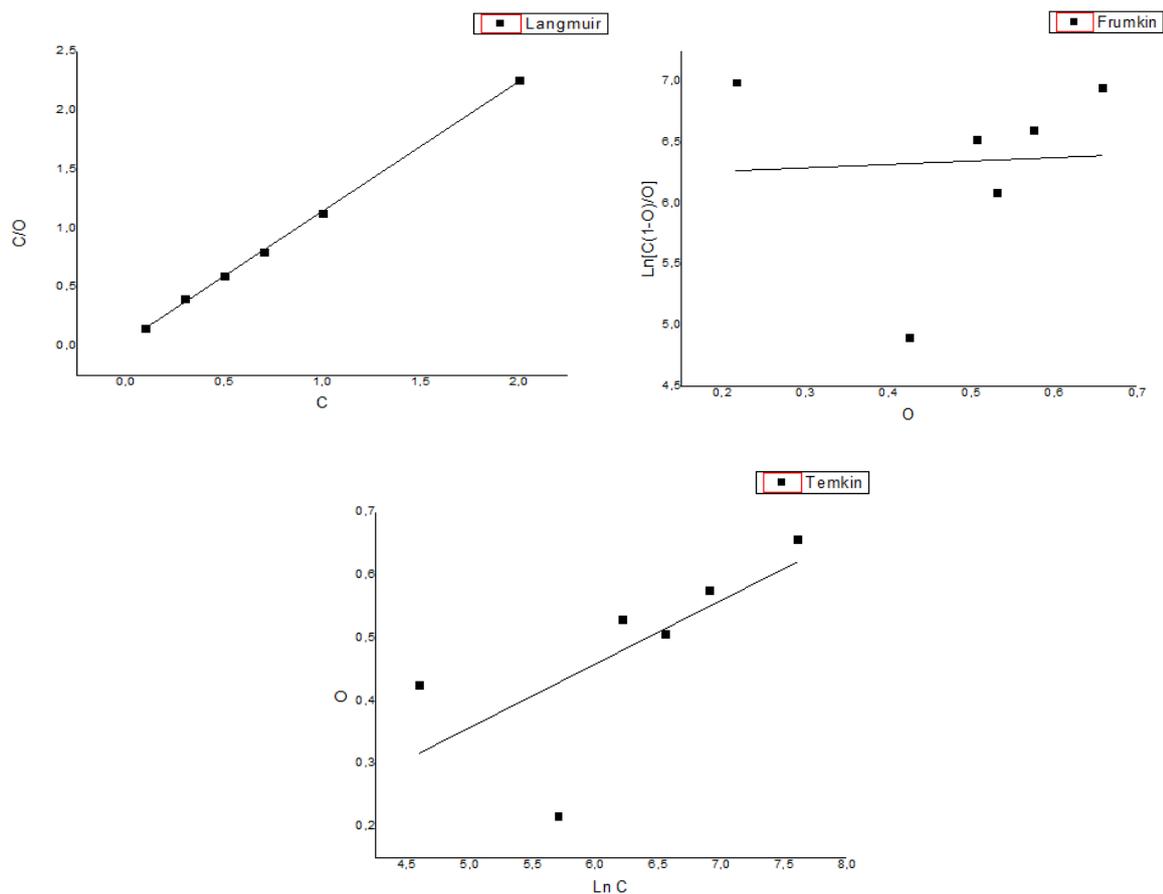


Figure V-11 : Isothermes d'adsorption de l'extrait EE sur la surface de l'aluminium dans HCl 1M à 25°C.

Le tableau V-10 regroupe les valeurs de R^2 déterminées pour les différentes isothermes.

Tableau V-10: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à 25°C.

Isotherme	R^2			
	Acier		Aluminium	
	EE	EA	EE	EA
Langmuir	0.99848	0.98990	0.99947	0.99945
Temkin	0.50499	0.90291	0.34026	0.90024
Frumkin	0.75070	0.73411	0.24627	0.38307

Les coefficients de corrélation linéaire R^2 déterminés à partir des tracés de Langmuir pour les extraits EA et EE sont voisins de 1. Cela suggère que l'adsorption des molécules actives des

Chapitre V: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuilles de *Pelargonium graveolens*.

extraits de *Pelargonium graveolens* sur la surface de l'acier et de l'aluminium obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Le tableau V-11 donne les valeurs de ΔG_{ads}° déterminés à partir de l'équation (III-9).

Tableau V-11: Valeurs de ΔG_{ads}° pour l'adsorption des extraits EE et EA de feuilles de *Pelargonium graveolens* sur la surface de l'acier et l'aluminium.

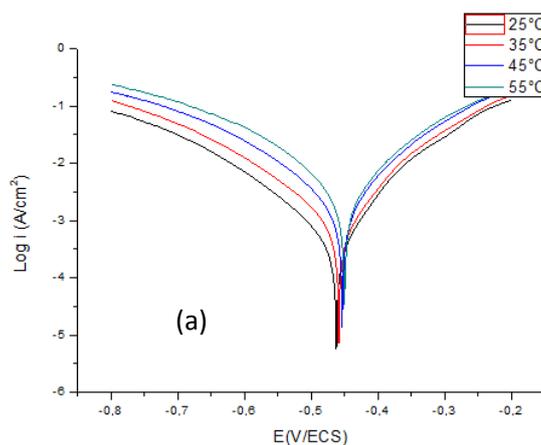
Métal	Acier		Aluminium	
Extrait	EA	EE	EA	EE
ΔG_{ads}° (kJ/mol)	-17.19	-20.21	-20.92	-19.08

Les valeurs de ΔG_{ads}° sont voisines de -20 KJ/mol. Cela implique que l'adsorption des molécules actives des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* sur la surface de l'acier et de l'aluminium résulte de la formation de liaisons physiques.

V.4. Effet de la température :

V.4.1. Etude potentiodynamique :

Les courbes de polarisation enregistrées pour l'acier et l'aluminium exposés au milieu HCl 1M en absence et en présence des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* à différentes températures sont représentées sur les figures V-12, V-13.



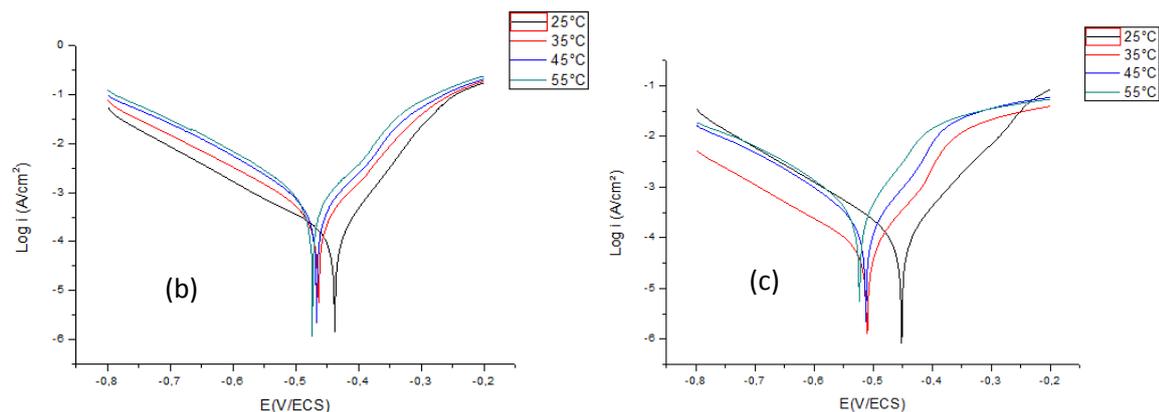


Figure V-12: Courbes de polarisation de l'acier à différentes températures dans: (a) HCl 1M, (b) HCl 1M +5g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +5g/L de l'extrait EE.

On remarque l'augmentation des courants anodique et cathodique au fur et à mesure que la température augmente.

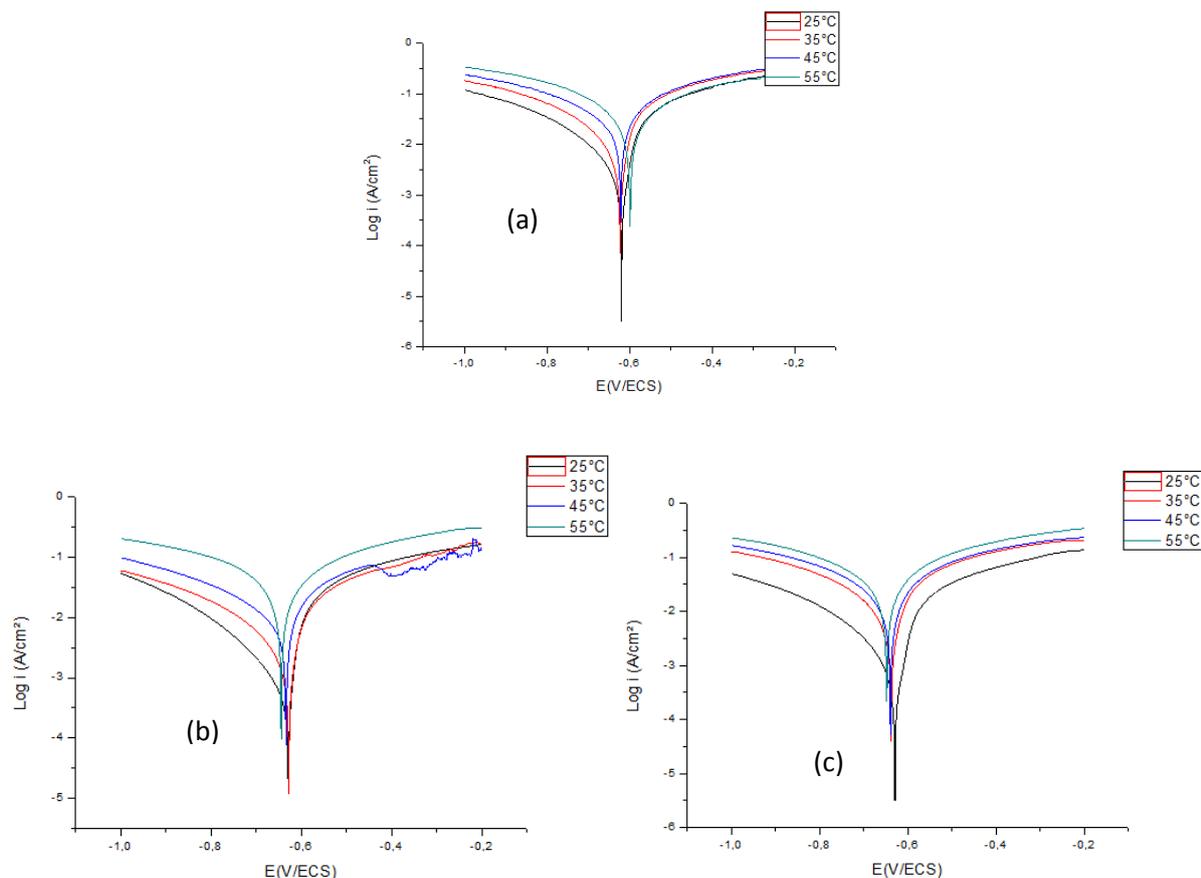
Les valeurs de la densité de courant de corrosion de l'acier déterminées à partir des courbes de tafel dans HCl 1M sans et avec addition des extraits EA et EE à différentes températures ainsi que les efficacités inhibitrices correspondantes sont données dans le tableau V-12.

Tableau V-12 : Densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de feuilles de *Pelargonium graveolens* et taux d'inhibition obtenus à différentes températures

Extrait	C (g/L)	T (°C)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E%
Blanc		25	419.4	-
		35	855.6	-
		45	1611.1	-
		55	2613.9	-
EE	5	25	57.7	86.2
		35	200.5	52.1
		45	291.6	30.4
		55	338.8	19.2
EA	5	25	150.7	63.1
		35	239.8	41.6
		45	375.0	19.7
		55	411.1	10.6

En analysant les données du tableau, nous remarquons qu'en absence et en présence des extraits EA et EE, la densité de courant de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, alors que l'efficacité inhibitrice diminue. Nous remarquons également que dans

le cas de l'acier, les extraits de *Pelargonium graveolens* perdent leur efficacité avec l'augmentation de la température.



FigureV-13: Courbes de polarisation de l'aluminium à différentes températures dans : (a) HCl 1M, (b) HCl 1M +5g/L de l'extrait EA, et (c) HCl 1M +2g/L de l'extrait EE

D'après la figure V-13, on remarque que l'accoisement de la température du milieu corrosif en présence des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* induit l'augmentation des courants anodique et cathodique, alors que pour le milieu non inhibé, seulement le courant cathodique est affecté.

Les valeurs des densités de courant de corrosion et celles des efficacités inhibitrices calculées à différentes température sont regroupées dans le tableauV-13.

TableauV-13: Densités de courant de corrosion de l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA de feuilles de *Pelargonium graveolens* et taux d'inhibition obtenus à différentes températures

Extrait	C (g/L)	T (°C)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E%
Blanc		25	1458	-
		35	4038	-
		45	2934.4	-
		55	14193.8	-
EE	2	25	110.2	88.6
		35	1500	73.9
		45	1562.5	46.7
		55	4187.5	37.4
EA	5	25	110.2	88.6
		35	145.9	63.8
		45	1168.6	59.1
		55	6078.7	40.2

Les données du tableau V-13 montrent qu'en augmentant la température de la solution corrosive sans et avec addition des extraits de *Pelargonium graveolens*, la densité de courant de corrosion de l'aluminium augmente. Les valeurs du taux d'inhibition calculées à hautes températures montrent que les extraits EA et EE deviennent moins efficaces.

V.4.2. Détermination des énergies d'activation :

Les tracés de $\text{Ln } I_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ pour les essais réalisés dans HCl 1M sans et avec addition des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* sont représentées sur la figure V-14.

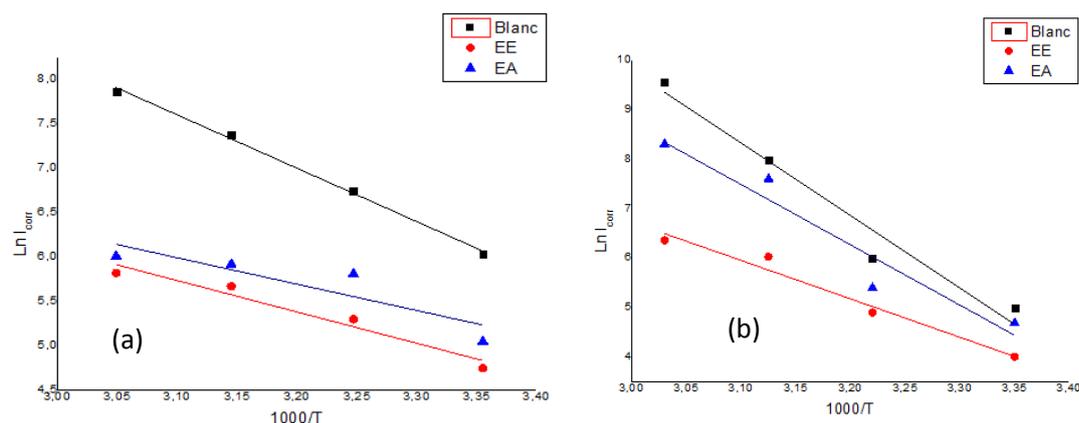


Figure V-14: Droites d'Arrhenius de (a) l'acier et de (b) l'aluminium dans HCl 1M en absence et en présence des extraits EE et EA

Les énergies d'activation (E_a) déterminées à partir des pentes des droites d'Arrhenius pour l'acier et l'aluminium sont rapportées dans le tableau V-13.

Tableau V-14: Energies d'activation pour l'acier et l'aluminium dans HCl 1 M en absence et en présence des extraits EE et EA

Métal	Ea (KJ/mol)		
	HCl (1M)	EE	EA
Aluminium	37.95	43.24	41.65
Acier	49.97	58.54	57.16

D'après les résultats du tableau, on note que pour l'acier et l'aluminium, les valeurs de l'énergie d'activation E_a observées en présence des extraits EA et EE de *Pelargonium graveolens* sont supérieures à celles observées en leur absence. Cela indique que l'adsorption des molécules actives des extraits de *Pelargonium graveolens* sur la surface métallique est de type physique.

V.5. Conclusion :

L'analyse des résultats présentés dans cette partie nous a permis de conclure que :

- Les feuilles de *Pelargonium graveolens* peuvent être considérées comme une source d'inhibiteur vert pour lutter contre la corrosion de l'acier et de l'aluminium dans le milieu acide chlorhydrique.
- Le taux d'inhibition des extraits EA et EE de feuilles de *Pelargonium graveolens* augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, et atteint une valeur

Chapitre V: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M par les extraits de feuilles de Pelargonium graveolens.

maximale de 88.6% avec l'aluminium en présence de 5g/L de l'extrait aqueux et 1 g/L de l'extrait éthanolique.

- Les extraits EA et EE de feuilles de *Pelargonium graveolens* agissent comme des inhibiteurs mixtes avec l'acier et l'aluminium.
- L'inhibition de la corrosion résulte de l'adsorption physique des molécules actives des extraits EA et EE sur la surface métallique, suivant le modèle de Langmuir.
- En augmentant la température du milieu corrosif, l'efficacité inhibitrice des extraits diminue. Dans le cas de l'acier, les extraits perdent complètement leur performance.

Conclusion Générale

Introduction générale

L'importance économique de la corrosion n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars [1].

Dans les procédés industriels, les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs [2,3]. Pour cette raison, l'emploi des inhibiteurs est nécessaire pour protéger les matériaux métalliques de l'agressivité de l'acide.

La majorité des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques et peuvent causer des dommages temporaires ou permanents pour l'être humain et l'environnement [4].

En raison de leur richesse en molécules organiques naturelles, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts [5]. La littérature a révélé que les extraits de certaines plantes sont très performants contre la corrosion des métaux en milieu acide [6,7].

Dans ce contexte, notre travail consiste à étudier l'effet des extraits de graines de *Nigella sativa L.*, de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et de feuilles de *Pelargonium graveolens* sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier et de l'aluminium en milieu HCl 1M en utilisant des méthodes électrochimiques.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres et une conclusion générale.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative à la corrosion ainsi qu'aux moyens de lutte contre ce problème, et plus particulièrement à l'utilisation des extraits de plantes dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux dans le milieu acide.
- Le second chapitre décrit les techniques électrochimiques, les techniques d'analyses, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce travail.
- Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'effet des extraits de graines de *Nigella sativa L.*, de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et de feuilles de *Pelargonium graveolens* sur la corrosion de l'acier et de l'aluminium dans le milieu acide chlorhydrique ainsi que leur discussion sont regroupés dans les chapitres III, IV et V, respectivement.

Introduction générale

- Enfin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail parachève cette étude.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] M.H. Hussin, M.J. Kassim, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 461.
- [2] O.K. Abiola, A.O. James, *Corrosion Science*, 52 (2010) 661.
- [3] M.H. Hussin, M.J. Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin, *Arabian Journal of Chemistry*, (2011) 561 .
- [4] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1935.
- [5] O.K. Abiola, Y. Tobun, *Chinese Chemical Letters*, 21 (2010) 1449.
- [6] A.N. Ibrahim, A.A. Ibrahim, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61 (2014) 261.
- [7] A. Al-moubaraki, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65 (2018) 53.
- [8] C. Vargol, *corrosion de l'aluminium*, Dound, paris (1999) 65.
- [9] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1935.
- [10] B. Hmamou, D. Salghi, R. Bazzi, L. Hammouti, B. Al-Deyab, S. Bammou, L. Bazzi, L. Bouyanzer, A., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1303.
- [11] L. Afia, R. Salghi, L. Bammou, El. Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, A. Bouyanzer, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (2014) 19.
- [12] H. Bensabra, “Cours de Corrosion et Protection des Métaux“, Option : Génie des Matériaux, Université de JIJEL (2016).
- [13] C. ANDRADE, L. SOLER, X.R. NOVOA « Advances in electrochemical impedance measurements in reinforced concrete », *Materials Science Forum, Electrochemical Methods in Corrosion Research, V – Part 2*, pp. 843 (1995) 855.
- [14] M. Pourbaix. Diagramme potentiel-pH de l'aluminium. In : *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Paris France : GAUTHIER VILLARS & Cie, pp. 169 (1963) 172.
- [15] A. Pernot-Gehin, *Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisés*, Thèse de l'université de Nancy (2007)
- [16] B. Cai, Y. Liu, X. Tian, F. Wang, H. Li, R. Ji, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3235.

Références Bibliographiques

- [17] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [18] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 33.
- [19] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Inhibiteurs de corrosion. dans : G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion*, Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [20] N. M'hiri, « Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange (Maltaise demi sanguine) et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone », Thèse de Doctorat, I.N.A de Tunis et l'Université de Lorraine (2015).
- [21] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981).
- [22] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [23] M. S. Vukasovich and D. R. Robitaille, *Journal of the Electrochemical Society*, 54 (1977) 437.
- [24] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [25] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [26] N. Hackerman, A.C. Makrides, *J. of Ind. And Eng. Chem.*, 46 (1954) 523.
- [27] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [28] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [29] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Br. Corros. J.*, 5 (1970) 270.
- [30] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, 20 (1978) 88.
- [31] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 138.
- [32] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe and corrosion*, (1968) 407.
- [33] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Electrochimica Metallorum*, 407 (1968) 407.

Références Bibliographiques

- [34] I.L.Rozenfeld, corrosion inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [35] J.I.Bregman , corrosion inhibitors , Macmillan, New York (1963).
- [36] G.Gardner, corrosion inhibitors, Ed.Byc.C.Nahan, NACE,Houston,(1973) 156.
- [37] C.Fiaud, Inhibiteurs de corrosion , Techniques de l'ingénieur , COR 1005.
- [38] K. Kubitzki, dans F. Albers, J.J.A. Van der Walt, The Families and Genera of Vascular Plants: Vol. IX: Flowering Plants - Eudicots, Springer-Verlag, (2006).
- [39] B.Skorupska, M.Studnicki, J.Leskiewicz, Ochr.Prized Koroz, 55 (1986) 231.
- [40] S.L.Granese, B.M.Rosales,Proc.10th International Congress on Mettalic corrosion Madras,India, 3 (1987) 2733.
- [41] N.Tsuji,K.Nozawa,Corros.Sci., 42 (2000) 1523.
- [42] A.Penche, D.Simov, N.Gadzhev, N.Balabanova, V.Anakieva, Khimiya Industriya, 59 (1987) 164.
- [43] A.Ouchrif, M.Zegmout, B.Hammoudi, A.Dafali, M.Benkaddour, A.Ramdani, S.Elkadiri, Prog.Org.Coat.,53 (2005) 292.
- [44] M.J.Sanghvi, S.K.Shukla, A.N.Misra, M.R.Padh, G.N.Mehta, Bul.Electrochem., 16 (2000) 337.
- [45] X.Xie, S.Cao,J.Liu, X.Gong, K.Peng,H.Tang, J.Qin, Zhongguo Ffushi Yu Fanghu Xuebao, 23 (2003) 107.
- [46] G.Schmitt, Brit.corr. J., 19 (1984) 165.
- [47] W.Machu, Proc.3rd EuropeanSymposium on corrosion inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez.V Suppl., 5 (1971) 107.
- [48] K.Shekhter, N.Lokhonya, V.kollot, E.Tamilets, T.Tallin,Politekh. Inst., 542 (1983) 95.
- [49] A.G.Alshkel, M.Hefny, A.R.Ismail, M.A.El-basiony, Gorros.Prev & Cont., 34 (1987) 155.
- [50] R.L.Every, O.L.Riggs Mat. Prot., 3 (1964) 46.

Références Bibliographiques

- [51] A.Balezin, S.M.Belen'kii, Yu. P.Aronson, N.M.Belen'kaya, *Zashchita Metallov*, 4 (1968) 385.
- [52] W.J.Settineri, W.W.Frenier, J.R.Oswal, *US.Patent*, 996 (1976) 147.
- [53] D.D.N Singh, B.Gaur, *corrosion*, 51 (1995) 593.
- [54] J.Shukla, K.S.Pitre, C.S.Goswami, *J.Electrochem .Soc.Ind.*,53 (2004) 13.
- [55] M.A.Quraishi, M.Wajid khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, S.Iyer Venkatakrishna, *Anti-corros.Met&mat.*, 43 (1996) 5.
- [56] K.D.Allabergenov,F.K.Kurbanov, A.B.Kuchkarov, S.A.Sarankina, *Dokl.Akad, Nauk Uzb.SSR*, 11 (1976) 41.
- [57] T.Dzhurakulov, A.B.Kuchkarov, F.K.Kurbanov, K.A.Agzamov, *Tr.Tashk.Politekh , Inst.*, 90 (1972) 51.
- [58] S.F.Kareav, Z.M.Tsalikova, N.I.Podobaev, I.A.Shikhiev, *Korroziya Zashchita Neftegazovoi promyshlennosti*, 10 (1974) 3.
- [59] S.Turgooze, *Proc.6th the European Symposium on corrosion Inhibitors*, *Ann.Univ.Ferrara, Italy, N.S., Sez.V,Suppl.*, 5 (1985) 1041.
- [60] A.D.Mercer, *Proc.5th the European Symposium on corrosion Inhibitors*, *Ann.Univ.Ferrara, Italy, N.S., Sez.V, Suppl.* 5 (1980) 563.
- [61] M.R.Alexander, G.Beamson,C.J.Blomfield, *J.Electron Spec.Rel.Phenom.*, 121 (2001) 19.
- [62] C.Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebère. *Inhibiteurs de corrosion*.In : G.Beranger, H.Mazille, *corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)* Hermès science publications, paris, (2002) 263.
- [63] S.Martinez, I.Stern, *App . Surf. Sci.*, 199 (2002) 83.
- [64] J.Mabrou, M.Akssira, M.Azzi, M.Zertoubi, N.Saib, A.Messaoudi, A.Albizzane, S.Tahini, *corros.sci.*,46 (2004) 1833.
- [65] F.Zucchi, G.Trabanelli, *Proc. 7th the European Symposium on corrosion Inhibitors*, *Ann.Univ.Ferrara, Italy, N.S., Sez.V,Suppl.* 5 (1990) 330.

Références Bibliographiques

- [66] P. C. Okafor, E. E Ebenso,, A. Y., El-Etre, and Quraishi, M. A., International Journal of Corrosion, 2012 (2012) 20.
- [67] M. Lebrini. «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille (2005).
- [68] M. Znini, M. Bouklah,L. Majidi,, S. Kharchouf, A. Aouniti, A.Bouyanzer, B.Hammouti, Costa, J., Al-Deyab, S.S., Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 691.
- [69] J. Bhawsar , et al., Alexandria Engineering Journal, 54 (2015) 769.
- [70] M.Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, A., Int. J. Electrochem. Sci., 5 (2010) 1060.
- [71] EE Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by Sansevieria trifasciata extract. Corros Sci, 49 (2007) 1527.
- [72] KF. Khaled, MM Al-Qahtani, Chemical, electrochemical and theoretical studies. Mater Chem Phys, 113 (2009) 150.
- [73] K Krishnaveni, J Ravichandran, Trans Nonferrous Met Soc China, 24 (2014) 2704.
- [74] MA Amin, Q Mohsen, OA Hazzazi, Mater Chem Phys, 114 (2009) 908.
- [75] HJW Lenderink, MVDLinden, De Wit JHW, Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. Electrochim Acta, 38 (1993) 1989.
- [76] S.Deng , LI. Xianghong , Corrosion Science, 64 (2012) 253.
- [77] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corros. Sci, 47 (2005) 385.
- [78] A.Y. El-Etre, Corros. Sci, 40 (1998) 1845.
- [79] A.M.A Al-Gaby, Nahrung, 42 (1998) 290.
- [80] M.B. Atta, Some characteristics of nigella (*Nigella sativa* L.) seed cultivated in Egypt and its lipid profile. Food Chemistry, 83 (2003) 63.
- [81] C. Toparlan, A propos de *Nigella sativa* L., Thèse, Université de Lorraine, (2012).

Références Bibliographiques

- [82] G. Andreas Heiss, M. Kropf, S. Sontag, A. Weber, S ; International Journal of Plant Sciences, 172 (2011) 267.
- [83] M. T. Sultan, Pakistan Journal of Botany, 41 (2009) 1321.
- [84] F. Orsi, La nigelle, une épice d'intérêt médicinal, Thèse, Faculté de pharmacie de Grenoble, (2005).
- [85] M. Burits, F. Bucar, Phytother Res., 14 (2000) .8
- [86] M.B. ATTA, K. IMAIZUMI, J. Jpn. Oil Chem. Soc., 47 (1998) 480.
- [87] A. Mutabagani, S.A.M. El-mahdy , Saudi Pharm. J., 5 (1997) 113.
- [88] S.E. El-Nemr, I.A Ismail., & M. Ragab, Fluessiges-obst. Fruit processing, 11 (1992) 162.
- [89] N.P. Seeram, L.S. Adams, S.M Henning, Y. Niu, Y. Zhang, M.G. Nair., D. Heber, J, Nutr. Biochem. 16 (2005) 360.
- [90] N.P. Seeram, W.J. Aronson., Y. Zhang., S.M. Henning, , A. Moro., Lee, R.P., M. Sartippour, D.M. Harris, M. Rettig, M.A Suchard, A.J. Pantuck, A. Belldegrün, D. Heber, J, Agric. Food Chem. 55 (2007) 7732.
- [91] N.P. Seeram, M.G.Nair, J. Agric. Food Chem. 19 (2002) 5308.
- [92] N.P. Seeram, R.N. Schulman, D. Heber, Pomegranates: Ancient Roots to Modern Medicine. Taylor and Francis CRC Press, Boca Raton, FL, USA (2006)
- [93] D.L. Seman, A.C. Borger, J.D. Meyer, P.A. Hall, A.L. Milkowsky, J. Food Prot., 65 (2002) 651.
- [94] E.P. Lansky, R.A. Newman, J. ethnopharm., 109 (2007) 177.
- [95] P. Fournier, Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France. Editeur Paul Lechevalier. Tome II. (1948) 286.
- [96] Y. Li.; C. Guo.; J. Yang.; J. Wei, J. Xu. ; S. Cheng, Chimie alimentaire . 59 (2006) 254.
- [97] A. Cariot , botanique élémentaire, descriptive et usuelle, Girard-Josserand (1865).
- [98] E. Lawrence, PlantZAfrica.com, South African National Biodiversity Institute, novembre (2002).

Références Bibliographiques

- [99] M. Diana Miller, dans Maria Lis-Balchin (ed.), *Geranium and Pelargonium, the genera Geranium and Pelargonium*, CRC Press,(2002)
- [100] JF Morton. *Purdue New Crops Profile*. 352 (1987) 5.
- [101] S.Y. Schubert, E.P. Lansky et I. Neeman, *Journal of ethnopharmacologie*, 66 (1999) 11.
- [102] A b Singh, RP; C. Murthy, KN; Jayaprakasha, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 81.
- [103] C. Ben Nasr, N. Ayed et M. Metche, *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 203 (1996) 374.
- [104] S.G. Deans, « (chap. 13) Antimicrobial properties of Pelargonium extracts contrasted with that of Geranium », dans Maria Lis-Balchin (ed.), *Geranium and Pelargonium, the genera Geranium and Pelargonium*, CRC Press, (2002).
- [105] S. Hart, M. Lis-Balchin, « (chap. 12) Pharmacology of Pelargonium essential oils and extracts in vitro and in vivo », dans Maria Lis-Balchin (ed.), *Geranium and Pelargonium, the genera Geranium and Pelargonium*, CRC Press, (2002).
- [106] N Maruyama, S Ishijima, S Abe, *Medical Mycology Journal*, 53(2006)7.
- [107] A.D.Mercer,Proc. 6th th European Symposuim on corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1985) 729.
- [108] A.C.Aprani, I.Eperlboin, P.Morel, H.Takenouti, Proc. 4th th European Symposuim on corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1975) 517.
- [109] S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki., *Corrosion des métaux et alliages:corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue)*, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, (1984).
- [110] M. Keddam, R. Oltra, C. Duret-thual, *Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes. Prévention et lutte contre la corrosion*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2004).
- [111] M. Keddam, J.P. Millet. *Caractérisation électrochimique de la corrosion, Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes*, Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, (2002).

Références Bibliographiques

- [112] C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, (2003).
- [113] S. Nakarin, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (2008).
- [114] P. Bommersbach, C. Alemany-dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 1076.
- [115] 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, Lyon: INSA de Lyon, (2006).
- [116] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [117] P. Griffiths et J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Blackwell, (2007).
- [118] Z.El Adnani; M. Mcharfi, M. Sfaira , M. Benzakour , A.T. Benjelloun ;M. Ebn Touhami; B. Hammouti,; M. Taleb.. *Electrochem .sci.*, 7 (2012) 6738.
- [119] A. Khalid, A.Mahmoud., A. Musa, K. Haruna and T. A. Saleh, *RSC Advances .RSC adv.*,11 (2021) 7078.
- [120] A. Popova, M. Christov, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3208.
- [121] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. De Sanchez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 845.
- [122] M.A. Veloz, I. González, *Electrochim Acta* 48 (2002) 135.
- [123] K.W. Tan, M.J. Kassim, C.W. Oo, *Corros. Sci.* 65 (2012) 152.
- [124] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2254
- [125] X. Li et al. / *Corrosion Science* 78 (2014) 29.
- [126] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.

Références Bibliographiques

- [127] G.N. Mu, X.H. Li, Q. Qu, J. Zhou, *Corros. Sci.* 48 (2006) 445.
- [128] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [129] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [130] T. William. Cooper, *Normal Phase Liquid Chromatography*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (2006).
- [131] L.R. Snyder, J.J. Kirkland., *Introduction to the Modern Chromatography*, 2nd ed., John Wiley and Sons, (1979).
- [132] J., Andrew R., Vitha, F.Mark , *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011) 559.
- [133] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.*, 249 (2005) 375.
- [134] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1073.
- [135] F. Cadet , D. Bertrand , P. Robert, J. Maillot , J. Dieudonne and C. Rouch , *Appl. Spectrosc.* 45 (1990) 166.
- [136] Y. Ozturk, K.H.C. Baser and S. Aydin, *Hepatoprotective (antihepatotoxic) plants in Turkey. Proceedings of the 9th symposium on plant drugs, Eskisehir*, (1991) 40.
- [137] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2915.
- [138] F. Cadet and M. de la Guardia, *Quantitative analysis, infrared* ,in: *Encyclopedia of analytical chemistry* , R.A. Meyers ed., Wiley, New York ,(2001).
- [139] F. Cadet, D. Bertrand, P. Robert, J. Maillot, J. Dieudonne and C. Rouch , *Appl. Spectrosc.* 45 (1990) 166.
- [140] A. Rohman and Y.B. Che Man , *Food Res. Int.* 43 (2010) 886.
- [141] J. L. Cuq, *La Chromatographie Liquide*, Université Montpellier 2 (2007) 13.
- [142] J. Zawadzki, Thrower, P.A., Ed., *Chemistry and Physics of Carbon*, 21 (1989) 147.

Références Bibliographiques

[143] O.K. Echendu, A.R. weerasinghe, D.G. Diso, F. Fauzi, I.M. Dharmadasa, J, Electronic Mater. 42 (2013) 692.

[144] M. Badertscher, P. B€uhlmann; E. Pretsch, Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data;Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, Germany, (2009).

Abstract:

The investigation of the corrosion inhibition of X60 steel and 2017A aluminium in 1 M hydrochloric acid medium by aqueous (EA) and ethanolic (EE) extracts of *Nigella sativa L.* seeds, *Punica granatum* fruit peel and *Pelargonium graveolens* leaves, was performed using electrochemical techniques, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results of the study showed that the inhibition efficiency E (%) increases with increasing extract concentration and decreases with temperature rise. The study of the influence of temperature allowed us to understand the mechanism of action of these inhibitors on the corrosion of steel and aluminium. We found that the active molecules of the studied extracts adsorb on the metal surface by forming physical bonds following the Langmuir adsorption isotherm. These extracts behave as mixed type inhibitors, with a cathodic predominance in the case of aluminium in the presence of EA and EE extracts of *Nigella sativa L.* seeds.

The ethanolic extract of *Nigella sativa L.* seeds exhibit the best inhibition efficiency (96.7%) on steel with 4g/L, while *Punica granatum* fruit peel provides maximum efficiency (78.9%) with aluminium for 7g/L of the ethanolic extract. The leaves of *Pelargonium graveolens* are more efficient with aluminium and give an inhibition efficiency of 88.6% for 1g/L of ethanolic extract and 5g/L of aqueous extract.

Keywords: Corrosion, Inhibition, Acid, Steel, Aluminium, Plant extracts, *Nigella sativa L.*, *Punica granatum*, *Pelargonium graveolens*.

Résumé :

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 et de l'aluminium 2017A dans le milieu acide chlorhydrique 1 M par les extraits aqueux (EA) et éthanoliques (EE) de graines de *Nigella sativa L.*, de l'écorce de fruit de *Punica granatum* et de feuilles de *Pelargonium graveolens*, a été réalisée en utilisant les méthodes électrochimiques, la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats de l'étude ont montré que l'efficacité inhibitrice E(%) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'accroissement de la température. L'étude de l'influence de la température nous a permis de comprendre le mécanisme d'action de ces inhibiteurs sur la corrosion de l'acier et de l'aluminium. Nous avons constaté que les molécules actives des extraits étudiées se fixent sur la surface métallique en formant des liaisons physiques suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ces extraits se comportent comme des inhibiteurs de type mixte, avec une prédominance cathodique dans le cas de l'aluminium en présence des extraits EA et EE de graines de *Nigella sativa L.*

L'extrait éthanolique de graines de *Nigella sativa L.* donne une meilleure efficacité inhibitrice (96.7%) avec l'acier pour une concentration égale à 4g/L, alors que l'écorce de fruit de *Punica granatum* donne une efficacité maximale (78.9%) avec l'aluminium pour 7g/L de l'extrait éthanolique. Les feuilles de *Pelargonium graveolens* sont plus performants avec l'aluminium et donnent une efficacité inhibitrice de 88.6% pour 1g/L de l'extrait éthanolique et 5g/L de l'extrait aqueux.

Mots Clés : Corrosion, Inhibition, Acide, Acier, Aluminium, Extraits de plantes, *Nigella sativa L.*, *Punica granatum*, *Pelargonium graveolens*.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو التحقيق في تثبيط تآكل الفولاذ والالمنيوم في محلول حمض الهيدروكلوريك واحد مولاري بواسطة المستخلصات المائية والإيثانولية لبذور حبة البركة. قشر فاكهة الرمان و اوراق نبات العطر. باستخدام التقنيات الكهروكيميائية، التحليل الكروماتوغرافي عالي الاداء، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والمسح المجهر الإلكتروني.

أظهرت نتائج الدراسة أن كفاءة التثبيط تزداد بزيادة تركيز المستخلص وتنخفض مع ارتفاع درجة الحرارة.

سمحت لنا دراسة تأثير درجة الحرارة بفهم آلية عمل هذه المثبطات على تآكل الفولاذ والالمنيوم. وجدنا أن الجزبيات النشطة الموجودة في المستخلصات المدروسة تثبت على سطح المعدن عن طريق تكوين روابط فيزيائية و تخضع الى متساوي درجة الحرارة للانغميور .

تصنف هذه المستخلصات كمثبطات من النوع المختلط ، ويغلب عليها الطابع الكاثودي في حالة الالمنيوم في وجود المستخلصين المائي والإيثانولي لبذور حبة البركة.

أظهرت بذور حبة البركة أفضل كفاءة تثبيط (96.7%) مع 4 غ / لتر من المستخلص الإيثانولي على الفولاذ ، بينما يوفر قشر فاكهة الرمان كفاءة مثلى (78.9%) مع الالومنيوم بوجود 7 غ / لتر من المستخلص الإيثانولي. . تعتبر أوراق نبات العطر أكثر كفاءة مع الالمنيوم وتعطي نسبة تثبيط تقدر ب 88.6 % في وجود 1 غ / لتر من المستخلص الإيثانولي و 5 غ / لتر من المستخلص المائي.

الكلمات المفتاحية: تآكل ، تثبيط ، حمض ، فولاذ ، ألومنيوم ، مستخلصات نباتية ، حبة البركة ، فاكهة الرمان ، نبات العطر.