République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid Echeikh Larbi Tebessi – Tebessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Science de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Thème :

Analyse des effets inhibiteurs des extraits végétaux sur la corrosion du fer pur et de l'acier dans des environnements acides

Présenté par :

BOUALI Achouak

Devant le jury :

BOUDIBA Sameh	Pr	Université de Tébessa	Présidente
BOUKHEDENA Wafia	MCA	Université de Tébessa	Rapporteuse
SOUDANI Kaouther	MAA	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 11/06/2025

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Echahid Echeikh Larbi Tebessi – Tebessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Science de la Matière

Mémoire de Master

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Thème :

Analyse des effets inhibiteurs des extraits végétaux sur la corrosion du fer pur et de l'acier dans des environnements acides

Présenté par :

BOUALI Achouak

Devant le jury :

BOUDIBA Sameh	Pr	Université de Tébessa	Présidente
BOUKHEDENA Wafia	MCA	Université de Tébessa	Rapporteuse
SOUDANI Kaouther	MAA	Université de Tébessa	Examinatrice

Date de soutenance : 11/06/2025



Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents

À ma rapporteuse Dr.Boukhdena Wafia

À ma sœur Fella et frères Ilyesse, Akrem, Sami et Hacene

À mes belles sœurs Amani et Ikram

À tous mes amis et collègues

À mon cher petit Rouaim

Remerciement

Tout d'abord, Je tiens à remercier Dieu le Tout-Puissant, qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à Madame Boukhedena Wafia maître de conférences à l'Université de Tébessa, qui a été une véritable bénédiction tout au long de mon parcours universitaire.

Bien plus qu'une encadrante de mémoire, vous avez été une source d'inspiration, de soutien et de motivation depuis mes premières années d'étude. Votre présence rassurante, vos conseils éclairés et votre sens de l'écoute ont fait toute la différence.

Vous avez toujours cru en moi, même dans les moments où moi-même je doutais. Votre bienveillance, alliée à votre rigueur, m'a permis de grandir, non seulement sur le plan académique, mais aussi sur le plan humain.

Je vous remercie du fond du cœur pour tout ce que vous avez donné, avec tant de générosité et de passion. Vous restez pour moi l'exemple même de ce que devrait être un enseignant : engagé, humain, et profondément inspirant.

Avec toute ma gratitude, mon respect, et mon affection.

Je suis consciente de l'honneur que m'a fait ***Pr. Boudiba Sameh*** *en acceptant la présidence du jury et* ***Dr. Soudani Kaouther*** *d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur des extraits végétaux *Dittrichia viscosa* (EBDV) et *Ephedra major* (EBEM) sur la corrosion du fer pur dans un milieu d'acide chlorhydrique 1 M, en utilisant diverses techniques expérimentales telles que la perte de masse, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration en inhibiteur améliore l'efficacité de la protection, avec une efficacité maximale atteinte à 400 ppm pour l'EBDV et 200 ppm pour l'EBEM. L'efficacité diminue avec l'élévation de la température, suggérant une adsorption physique des inhibiteurs sur la surface métallique selon le modèle isotherme de Langmuir. Les deux extraits sont des inhibiteurs mixtes, agissant sur les réactions anodiques et cathodiques. Une comparaison avec deux aciers au carbone (X2C30 et XC35) a montré une efficacité inhibitrice similaire, bien que des concentrations plus élevées jusqu'à 800 ppm soient nécessaires pour obtenir une protection équivalente à celle du fer pur. Ces résultats indiquent que l'efficacité d'un inhibiteur dépend non seulement de ses propriétés d'adsorption, mais aussi de la nature du matériau métallique et de la stabilité du film protecteur formé à sa surface.

Mots-clés : Inhibition de la corrosion, fer pur, aciers au carbone, extraits végétaux, EBDV, EBEM, méthodes électrochimiques, isothermes d'adsorption.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة التأثير المثبط لمستخلصي نبات Dittrichia viscosa (EBDV) و Ephedra major (EBEM)على تآكل الحديد النقي في وسط حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1 مولار، وذلك باستخدام تقنيات تجريبية متنوعة، مثل فقدان الكتلة، والاستقطاب الجهدي الديناميكي، ومطيافية المعاوقة الكهروكيميائية(EIS) ، والمجهر الإلكتروني الماسح .(SEM) أظهرت النتائج أن زيادة تركيز المثبط حسّن كفاءة الحماية، حيث بلغت أقصى كفاءة عند 400 جزء في المليون لـ EBDV و200 جزء في المليون لـ .EBEM انخفضت الكفاءة مع زيادة درجة الحرارة، مما يشير إلى الامتزاز الفيزيائي للمثبطات على سطح المعدن وفقًا لنموذج لانغمويز المتساوي الحرارة. وقد وُجد أن كلا المستخلصين مثبطان مختلطان، يؤثران على كل من التفاعلات الأنودية والكاثودية. وأظهرت المقارنة مع نوعين من الفولاذ الكربوني X2C30) و (XC35فعالية مثبطة مماثلة، على الرغم من أن التركيزات الأعلى، التي تصل إلى 800 جزء في المليون، كانت مطلوبة لتحقيق حماية تعادل حماية الحديد النقي. تشير هذه النتائج إلى أن فعالية المثبط لا تعتمد فقط على خصائصه الامتزازية، بل تعتمد أيضًا على طبيعة المادة المعدنية واستقرار الطبقة الواقية المتكونة على سطحه.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الحديد النقي، الفولاذ الكربوني، المستخلصات النباتية، EBDV، EBEM، الطرق الكهروكيميائية، متساويات درجة حرارة الامتزاز.

Abstract

In this study, we investigated the inhibitory effect of *Dittrichia viscosa* (EBDV) and *Ephedra major* (EBEM) plant extracts on the corrosion behavior of pure iron in 1 M hydrochloric acid using various experimental techniques, including weight loss measurements, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and surface analysis by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that increasing the inhibitor concentration significantly improved corrosion protection, with maximum efficiency achieved at 400 ppm for EBDV and 200 ppm for EBEM. However, increasing the temperature reduced the inhibition efficiency, indicating a physisorption mechanism following the Langmuir isotherm model. Both extracts acted as mixed-type inhibitors, affecting both anodic and cathodic reactions. A comparative study with two carbon steels (X2C30 and XC35) revealed similar inhibition behavior, although higher concentrations (up to 800 ppm) were required to achieve protection comparable to that observed for pure iron. These findings highlight that the effectiveness of a corrosion inhibitor depends not only on its adsorption characteristics but also on the physicochemical nature of the metallic substrate and the stability of the protective film formed on its surface.

Keywords: Corrosion inhibition, pure iron, carbon steel, plant extracts, EBDV, EBEM, electrochemical methods, adsorption isotherms.

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
t	Temps	Heure
s	Surface du fer pur	cm^2
m	Masse	mg
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm^2.h
EI	Efficacité inhibitrice	%
θ	Taux de recouvrement	/
I_{corr}	Densité du courant de corrosion	mA/cm^2
R_p	Résistance de polarisation	Ω. cm^2
K_{ads}	La constant d'équilibre du processus d'adsorption.	l/mg
C_{inh}	La concentration en inhibiteur	(mg /l) ou (ppm)
E_{corr}	Potentiel de corrosion	mV
Z	Impédance	Ω. $cm2$
T	Température	Kelvin
E	Potentiel	V
ΔG^0_{ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
ΔH_a	L'enthalpie d'activation	J/mol .K
ΔS_a	L'entropie d'activation	J /mol .K
ΔS^0_{ads}	L'entropie standard d'adsorption	J /mol .K
ΔS^0_a	L'entropie standard d'activation	J/mol .K
ΔH^0_a	L'enthalpie standard d'activation	KJ/mol
ΔH^0_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
E_a	Energie d'activation	KJ/mol
N_a	Nombre d'Avogadro	J /K
H	Constante de Planck	Atome/mol
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ohm.cm^2
C_{dl}	La capacité de la double couche	µ.F.cm^{-2}
Z	Partie imaginaire de l'impédance	Ohm.cm^2
βα	Coefficient de Tafel anodique	mV
βc	Coefficient de Tafel cathodique	mV
R	Le coefficient de corrélation	/
Z_{re}	Partie réelle de l'impédance	Ohm. cm^2
F	Fréquence	Hz
R	La constate des gaz parfaits	J/K.mol

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
HCl	Acide chlorhydrique
1.0 M	Une fois molaire
ER	Électrode de référence
ET	Électrode de travail
Hz	Hertz
CE	Contre Electrode
ESI	Spectroscopie d'impédance électrochimique
ECS	Electrode de Calomel Saturé
OCP	Open Circuit Potential
EBDV	Extrait butanolique Dittrichia viscosa
EBEM	Extrait butanolique de la plante Ephedra Major
$n-BuOH$	Butanol
DCM	Dichlorométhane
AcOEt	Acétate d'éthyle

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Composition chimique (% massique) des électrodes étudiées.	31
Tableau II.2 : Classification systématique et synonymes des deux espèces végétales.	33
Tableau III.1 : Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion du fer pur dans une solution de HCl 1 M en présence de l'inhibiteur EBDV.	40
Tableau III.2 : Influence de la concentration de l'EBDV sur l'efficacité inhibitrice.	41
Tableau III.3 : Paramètres de corrosion du fer pur dans une solution de HCl 1,0 M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait EBDV, à différentes températures, déterminés par la méthode de perte de poids.	43
Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBDV.	46
Tableau III.5 : Paramètres impédance- métriques du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBDV à différentes concentrations et à différentes températures.	48
Tableau III.6 : Densités de charge (Q_o) obtenues pour différentes concentrations d'EBDV dans une solution de HCl 1 M à diverses températures.	53
Tableau III.7: Paramètres d'activation (Ea, ΔHa et ΔSa) du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV.	57
Tableau III.8 : Les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures.	60
Tableau III.9 : Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures.	60
Tableau III.10 : Paramètre thermodynamique de l'EBDV en milieu HCl 1M pour différentes températures.	61
Tableau III.11 : Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion du fer pur dans une solution de HCl 1 M en présence de 300ppm de l'EBEM.	64
Tableau III.12 : Influence de la concentration de l'EBEM sur l'efficacité inhibitrice.	64
Tableau III.13 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM.	65
Tableau III.14 : Paramètres impédance- métriques du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM à différentes concentrations et à différentes températures.	67
Tableau III.15 : Densités de charge (Q_o) obtenues pour différentes concentrations d'EBEM dans une solution de HCl 1 M à diverses températures.	71
Tableau III.16: Paramètres d'activation (Ea, ΔH_a^0 , ΔS_a^0)du processus de corrosion du fer pur dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM.	73
Tableau III.17 : Constantes d'adsorption Kads à différentes températures.	74
Tableau III.18 : Paramètre thermodynamique de l'EBEM en milieu HCl 1M pour différentes températures.	75
Tableau IV.1. Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité de l'inhibition en fonction du temps d'immersion pour l'acier X2C30 et le fer pur en présence de l'EBDV.	81
Tableau IV.2. Influence de l'EBDV sur le comportement corrosif du fer pur et de l'acier X2C30 dans un milieu acide.	83
Tableau IV.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier X2C30 et du fer pur en milieu acide.	84

Tableau IV.4. Analyse comparative du comportement électrochimique du fer pur et de l'acier à travers les courbes de Tafel.	86
Tableau IV.5. Analyse comparative des paramètres EIS obtenus pour le fer pur et l'acier X2C30.	87
Tableau IV.6. Comparaison des paramètres thermodynamiques caractéristiques du fer pur et de l'acier X2C30.	88
Tableau IV.7. Comparaison des paramètres d'activation du fer pur et de l'acier X2C30.	88
Tableau IV.8. Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité de l'inhibition en fonction du temps d'immersion pour l'acier XC35 et le fer pur en présence de l'EBEM.	89
Tableau IV.9. Influence de l'EBEM sur le comportement corrosif du fer pur et de l'acier XC35 au carbone dans un milieu acide.	90
Tableau IV.10. Analyse comparative du comportement électrochimique du fer pur et de l'acier à travers les courbes de Tafel.	91
Tableau IV.11. Analyse comparative des paramètres EIS obtenus pour le fer pur et l'acier XC35.	91
TableauIV.12. Paramètre thermodynamique et l'énergie d'activation.	92
Tableau IV.13. Comparaison des paramètres d'activation caractéristiques du fer et de l'acier.	92

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Dégradation par corrosion électrochimique d'un tuyau métallique immergé dans un environnement marin.	7
Figure I.2. Illustration de la corrosion uniforme.	7
Figure I.3. Illustration de la corrosion galvanique.	8
Figure I.4. Photo de la corrosion caverneuse.	8
Figure I.5. Illustration de la corrosion par piqûres affectant différents matériaux métalliques.	9
Figure I.6. Illustration de la corrosion intergranulaire.	10
Figure I.7. Exemple de corrosion sélective.	10
Figure I.8. Exemple de corrosion-érosion sur un tuyau.	11
Figure I.9. Exemple typique de corrosion sous contrainte observée sur un alliage métallique.	11
Figure. II.1. Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).	24
Figure. II.2. Appareil conductimètre.	24
Figure. II.3. Courbe potentiel en fonction du temps.	25
Figure. II.4. Courbe de polarisation : principe de construction.	25
Figure. II.5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	26
Figure. II.6. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.	27
Figure II.7. Représentation d'impédance électrochimique.	28
Figure. II.8. Allure générale d'une courbe de voltampèromètrie cyclique réversible.	29
Figure.II.9. Plante Dittrichia viscosa.	32
Figure.II.10. Plante Ephedra major.	33
Figure.II.11. Schéma du dispositif expérimental électrochimique à trois électrodes.	34
Figure III.1. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en EBDV dans une solution de HCl 1M, à différentes températures.	42
Figure III.2. Evolution du potentiel en circuit ouvert du fer pur en présence en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV à 20 °C.	44
Figure III.3. Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives au fer pur dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EBDV et à différentes températures.	47
Figure III.4. Diagrammes de Nyquist du fer pur dans HCl 1M avant et après addition de l'EBDV à différentes concentrations et à différentes températures.	49
Figure III.5. Diagrammes de Bode du fer pur dans HCl 1M avant et après addition de l'EBDV à différentes concentrations et à différentes températures.	51
Figure III.6. Voltammogrammes cycliques du fer pur obtenus dans une solution de HCl 1M contenant différentes concentrations et à différentes températures.	52
Figure III.7. Évolution de la conductivité électrique d'une solution de HCl 1 M à 20 °C, en présence et en absence de 400 ppm d'EBDV, lors de l'immersion d'une lame de fer pur.	54
Figure III.8. La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBDV.	55
Figure III.9. Variation de ln (icorr/T) en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations de EBDV.	56

Figure III.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	58
Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Temkin du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	58
Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Frumkin du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	59
Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Freundlich du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.	59
Figure III.14. Evolution de ΔG_{ads}^{0}en fonction de la température.	61
Figure. III.15. Micrographies MEB de la surface du fer pur après 4 h d'immersion.	63
Figure III.16. Evolution du potentiel en circuit ouvert du fer pur en présence en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM à 20 °C	65
Figure III.17. Courbes de polarisation potentiodynamique du fer pur dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations d'EBEM à diverses températures.	66
Figure III.18. Diagrammes de Nyquist du fer pur dans HCl 1 M, avant et après l'ajout de l'EBEM, à différentes concentrations et températures.	68
Figure III.19. Diagrammes de Bode du fer pur dans HCl 1 M, avant et après ajout de l'EBDV, à différentes concentrations et températures.	69
Figure III.20. Voltammogrammes cycliques du fer pur dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations d'EBEM à diverses températures.	70
Figure III.21. Évolution de la conductivité de la solution de HCl 1 M en fonction du temps d'immersion du fer pur, avec et sans EBEM.	71
Figure III.22. Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBEM.	72
Figure III.23. Variation de ln $(\frac{i_{corr}}{T})$ en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations de EBEM.	72
Figure III.24. Modélisation de l'adsorption de l'EBEM sur le fer pur dans HCl 1 M selon différents isothermes.	74
Figure III.25. Evolution de ΔG_{ads}^{0}en fonction de la température.	74
Figure.III.26. Micrographies MEB de la surface du fer pur après 3 h d'immersion.	76
Figure IV.1. Évolution de l'efficacité de l'inhibition en fonction du temps pour l'acier X2C30 et le fer pur.	82
Figure IV.2. Variation de l'efficacité d'inhibition de l'acier X2C30 et du fer pur en fonction de la concentration en EBDV.	83
Figure IV.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X2C30 et du fer pur en milieu HCl 1 M en fonction de la température.	85
Figure IV.4. Variation de la résistance de polarisation de l'acier X2C30 et du fer pur en milieu HCl 1 M en fonction de la concentration en EBDV.	86
Figure IV.5. Variation de l'efficacité d'inhibition de l'acier XC35 et du fer pur en fonction de la concentration et du temps d'immersion en EBEM.	90

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Chapitre I : Corrosion et moyens de protection	
I.1.Introduction	5
I.2. Généralités sur la corrosion	5
I.2.1. Définition	5
I.2.2 Principes de la corrosion électrochimique et des réactions redox associées	5
I.2.3. Différentes formes de corrosion	7
I.2.4. Types corrosion	12
I.2.5. Paramètre influençant la vitesse de corrosion	13
I.3. Présentation des substrats métalliques : fer pur et acier au carbone	13
I.3.1. Fer pur	14
I.3.2 Acier	14
I.4. Inhibiteurs de corrosion	15
I.5. Conditions d'utilisation	15
I.5.1. Utilisation comme protection permanente	16
I.5.2. Utilisation comme protection temporaire	16
I.5.3. Utilisation combinée	16
I.6. Classes d'inhibiteurs de corrosion	16
I.6.1. Selon le domaine d'application	16
I.6.2. Selon le type de réaction électrochimique influencée	17
I.6.3. Selon le mécanisme de protection à l'interface métal/milieu	17
I.7. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle	17
I.8. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	18
Références bibliographiques	20
Chapitre II : Approche expérimentale et conditions opératoires	
II.1. Introduction	23
II.2. Méthodes d'étude	23
1.Méthode gravimétrie	23
2.Conductivité électrique	24
3.Potentiel en circuit ouvert (OCP)	25
4.Courbe de polarisation (CP)	25
5.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	26
6.Voltammétrie cyclique	28
II.3. Analyses de surface	30
II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
II.4. Conditions expérimentales	31
II.4.1. Préparations des solutions	31
II.4.2. Matériaux utilisés	31
II.4.3. Préparation des plaques	32
II.4.4. Matériel végétal et présentation générale des espèces Dittrichia viscosa et Ephedra major utilisées dans cette étude	32
II.4.5. Conditions expérimentales pour les mesures électrochimiques	34

II.4.5.1. Voltampérométrie cyclique	34
II.4.5.2. Courbes de polarisation	34
II.4.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	35
Références bibliographiques	36
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Introduction	39
Partie I	39
III.2.1 Étude gravimétrique (mesure de la perte de poids)	39
III.2.1.1 Influence du temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition	39
III.2.1.2 Influence de la concentration de l'EBDV sur son efficacité inhibitrice	41
III.2.1.3 Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'EBDV	41
III.2.2 Méthodes électrochimique	44
III.2.2.1 Evolution du potentiel de repos en fonction du temps (OCP)	44
III.2.2.2 Courbes de polarisation potentiodynamique	45
III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	47
III.2.2.4 Voltammétrie cyclique (VC)	51
III.2.2.5 Suivi conductimétrique de la dissolution du fer pur dans HCl 1 M avec et sans EBDV	54
III.2.3 Détermination des énergies d'activation	55
III.2.4 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption	57
III.2.5 Analyse topographique du fer pur par microscopie électronique à balayage en présence d'EBDV	62
Partie II	63
III.3.1 Étude gravimétrique	63
III.3.1.1 Influence du temps d'immersion	64
III.3.1.2 Influence de la concentration	64
III.3.2 Méthodes électrochimique	64
III.3.2.1 Évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP)	64
III.3.2.2 Courbes de polarisation potentiodynamique	65
III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	67
III.3.2.4 Voltammétrie cyclique (VC)	69
III.3.2.5 Suivi conductimétrique de la dissolution du fer pur dans HCl 1 M avec et sans EBEM	71
III.3.3 Détermination des énergies d'activation	72
III.3.4 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption	73
III.3.5 Analyse topographique du fer pur par microscopie électronique à balayage en présence d'EBEM	75
Références bibliographiques	77
Chapitre IV : Etude comparative	
IV.1. Introduction	81
IV.2. Inhibition de la corrosion du fer pur et de l'acier X2C30 par l'extrait végétal EBDV	81
IV.2.1 Étude comparative de la corrosion du fer pur et des aciers X2C30 et XC35 en milieu acide	81
IV.2.2. Effet de la température	84
IV.2.3 Etude électrochimie	85
IV.2.4. Paramètres thermodynamiques et énergie d'activation	87
IV.3. Inhibition de la corrosion du fer pur et de l'acier XC35 par l'extrait végétal EBEM	89
IV.3.1. Etude gravimétrie	91

IV.3.2. Etude électrochimie 92
IV.3.3. Paramètre thermodynamique et l'énergie d'activation 94
Références bibliographiques 95
Conclusion générale 96

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion des matériaux métalliques, en particulier du fer pur et de l'acier, représente une problématique majeure dans de nombreux secteurs industriels. Elle est à l'origine de pertes économiques considérables, de défaillances techniques et de risques pour la sécurité des infrastructures et des équipements **[1,2]**. Cette dégradation est d'autant plus accentuée dans les milieux acides, utilisés couramment dans des procédés tels que le décapage, le nettoyage chimique, le traitement de surface, ainsi que dans les industries pétrochimiques. Parmi les différentes approches développées pour lutter contre la corrosion, l'utilisation d'inhibiteurs constitue l'une des méthodes les plus efficaces et les plus répandues **[3]**. Ces substances agissent en réduisant la vitesse de corrosion, principalement par adsorption sur la surface du métal et formation d'un film protecteur. Toutefois, la majorité des inhibiteurs utilisés actuellement sont d'origine synthétique et présentent une toxicité non négligeable, tant pour l'homme que pour l'environnement **[4]**. Face à cette problématique, une attention croissante est portée sur la recherche d'alternatives écologiques et durables. Les extraits végétaux s'imposent comme des candidats prometteurs, grâce à leur richesse en composés organiques naturels tels que les flavonoïdes, les polyphénols, les tanins et les alcaloïdes, qui possèdent des propriétés d'adsorption et de complexation favorisant la protection des surfaces métalliques contre l'agression corrosive **[5-7]**. La présente étude s'inscrit dans cette dynamique de développement de solutions « vertes » pour la protection des matériaux métalliques. Elle vise à évaluer l'efficacité de certains extraits végétaux comme inhibiteurs de corrosion du fer pur et de l'acier dans des environnements acides, en mettant en œuvre des techniques d'analyse électrochimiques et physico-chimiques. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes d'inhibition en jeu et d'identifier des alternatives performantes, économiques et respectueuses de l'environnement aux inhibiteurs classiques.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet anticorrosion de l'extrait butanolique de deux plantes, utilisés comme inhibiteurs de corrosion du fer pur dans un milieu acide chlorhydrique à 1 M. Pour cela, nous avons utilisé des techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la voltammétrie cyclique, ainsi que la méthode gravimétrique basée sur la perte de masse. Ces méthodes nous ont permis d'évaluer l'efficacité des extraits végétaux et de mieux comprendre leur mode d'action sur la surface du métal.

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur le phénomène de la corrosion, ses mécanismes fondamentaux, ses différentes formes ainsi que les facteurs qui influencent son évolution.
- Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques, ainsi que les conditions expérimentales adoptées au cours de ce travail.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation, l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude du comportement corrosif du fer pur en milieu acide, en présence et en absence d'extraits végétaux *Dittrichia viscosa* (EBDV) et *Ephedra major* (EBEM) utilisés comme inhibiteurs.
- Enfin, le quatrième chapitre est consacré à une étude comparative du comportement à la corrosion du fer pur et deux aciers au carbone (XC35 et X2C30) dans un milieu acide chlorhydrique 1M. Cette partie vise à évaluer les différences de réactivité de ces deux matériaux face à l'agression acide, ainsi que l'efficacité des extraits végétaux testés (EBDV et EBEM) en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

Références bibliographiques

[1] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4ème edition, (2008).

[2] Iannuzzi, M., & Frankel, G. S. (2022). The carbon footprint of steel corrosion. npj Materials Degradation, 6(1), 101) .

[3] Sastri, V. S, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice, (2011).

[4] B. E. Amitha Rani and Bharathi Bai J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. International Journal of Corrosion, pp.1-15, (2012).

[5] Verma, C., Ebenso, E. E., Bahadur, I., & Quraishi, M. A, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. Journal of Molecular Liquids, 266, pp. 577–590, (2018).

[6] Popoola, L. T., Grema, A. S., Latinwo, G. K., Gutti, B., & Balogun, A. S, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, International Journal of Industrial Chemistry, 4, 35, (2013).

[7] Abdel-Gaber, A. M., & Abd-El-Nabey, B. A. (2020). Corrosion inhibition of carbon steel using eco-friendly natural plant extracts: An overview. Journal of Molecular Liquids, 301, 112370.https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112370.

CHAPITRE I

Corrosion et moyens de protection

I.1.Introduction

La corrosion représente l'une des causes majeures de défaillance des équipements et structures industrielles, engendrant des coûts économiques considérables et des risques pour la sécurité. Qu'elle se manifeste sous forme généralisée (corrosion uniforme) ou localisée (piqûres, fissurations, corrosion galvanique), son étude dans des environnements typiques tels que les atmosphères humides ou polluées, les milieux marins agressifs, les sols hétérogènes ou les fluides industriels (eaux de refroidissement, hydrocarbures, etc.) est cruciale pour évaluer la durabilité des matériaux. L'analyse systématique des données de corrosion permet non seulement de comprendre les mécanismes de dégradation (oxydation, réactions électrochimiques, effets de la température), mais aussi d'optimiser la sélection des matériaux (aciers inoxydables, alliages résistants, revêtements protecteurs) et de concevoir des stratégies de mitigation adaptées (protection cathodique, inhibiteurs, peintures anticorrosion). Ces approches proactives améliorent la fiabilité des installations, réduisent les temps d'arrêt imprévus et garantissent la conformité aux normes de sécurité, tout en prolongeant la durée de vie des actifs industriels. **[1-3]**.

I.2. Généralités sur la corrosion

I.2.1. Définition

La corrosion est un phénomène électrochimique irréversible résultant de l'interaction entre un métal et son environnement. Elle se manifeste par une dégradation progressive de la matière, impliquant soit la dissolution partielle ou totale du métal (par oxydation en ions métalliques), soit l'incorporation d'éléments corrosifs (comme l'oxygène, l'eau ou les ions chlorures) dans sa structure. Ce processus, souvent accéléré par des facteurs tels que l'humidité, la température, les contraintes mécaniques ou la présence d'agents chimiques agressifs, entraîne une altération des propriétés mécaniques, physiques et esthétiques des matériaux. Dans les cas extrêmes, il peut conduire à la rupture prématurée de composants critiques, avec des conséquences économiques et sécuritaires majeures **[4,5]**.

I.2.2 Principes de la corrosion électrochimique et des réactions redox associées

La corrosion métallique peut être assimilée au fonctionnement d'une pile électrochimique, dans laquelle deux réactions redox se produisent simultanément à l'interface métal/électrolyte. Dans ce système, le métal qui se corrode joue le rôle d'anode, tandis qu'une autre zone du métal ou une autre électrode joue le rôle de cathode.

- À l'anode, se produit une réaction d'oxydation : les atomes métalliques perdent des électrons et se transforment en cations. Cette zone est donc soumise à une dissolution électrochimique.

- ❖ À la cathode, a lieu une réaction de réduction : les électrons émis à l'anode sont consommés par des espèces oxydantes présentes dans le milieu, comme les ions H^+ ou le dioxygène (O_2). Cette zone n'est généralement pas attaquée.

Prenons l'exemple du fer, un métal fréquemment sujet à la corrosion. Lorsqu'il agit comme anode, sa dissolution peut être représentée par l'équation d'oxydation suivante :

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^- \quad \textbf{(I.1)}$$

Cette équation illustre la transformation des atomes de fer (Fe) en ions ferreux (Fe^{2+}), accompagnée de la libération de deux électrons. Ce processus marque une modification de l'état physique et chimique du métal, qui passe de l'état solide à l'état ionique dissous dans le milieu. Afin de maintenir l'électroneutralité du système, les électrons libérés doivent être consommés par une réaction de réduction à la cathode. Cette réaction dépend du pH du milieu :

- En milieu acide, les protons (H^+) acceptent les électrons pour former du dihydrogène :

$$2H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2 \quad \textbf{(I.2)}$$

- En milieu basique, le dioxygène dissous dans l'eau est réduit en ions hydroxyde :

$$O_2 + 2H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4OH^- \quad \textbf{(I.3)}$$

Ces réactions cathodiques sont essentielles au processus global de corrosion, car sans elles, la dissolution anodique ne pourrait pas se poursuivre. La corrosion électrochimique est donc un phénomène couplé, où les réactions d'oxydation et de réduction sont intimement liées.

La réaction I.2 ou I.3 dépend étroitement de la nature du milieu dans lequel le matériau est plongé. Cette réaction correspond à la réduction d'espèces présentes dans le milieu, autrement dit à la décomposition électrochimique de l'environnement, qui joue le rôle d'agent oxydant.

Ainsi, lors d'un processus de corrosion électrochimique, la surface du matériau devient le siège de deux réactions complémentaires :

- Une réaction d'oxydation (ou de dissolution) du métal, qui se produit à l'anode.
- Une réaction de réduction, qui correspond à la décomposition du milieu, localisée à la cathode.

Le phénomène de corrosion résulte donc d'une superposition de réactions anodiques et cathodiques, qui sont couplées par la circulation d'un courant électrique. Ce courant se manifeste par le déplacement des électrons à travers le métal (de l'anode vers la cathode), et des ions à travers l'électrolyte (dans le sens opposé), assurant ainsi la fermeture du circuit électrochimique.

Pour qu'un processus de corrosion électrochimique puisse se déclencher, deux conditions essentielles doivent être réunies (Figure I.1.) **[6]** :

- ✓ La présence d'une surface métallique comportant des zones anodiques et cathodiques, résultant de différences de potentiel localisées (hétérogénéités de composition, de contrainte, ou de structure cristalline).
- ✓ La présence d'un électrolyte (tel qu'un film d'eau, un sol humide ou une solution aqueuse), permettant le transport ionique nécessaire à la continuité du circuit électrique entre les deux zones de l'interface.



Figure I.1. Dégradation par corrosion électrochimique d'un tuyau métallique immergé dans un environnement marin.

I.2.3. Différentes formes de corrosion

a) Corrosion uniforme (ou corrosion généralisée)

Il s'agit de la forme de corrosion la plus courante. Elle se caractérise par une attaque homogène du métal sur l'ensemble de sa surface exposée. Cette corrosion se développe à une vitesse relativement constante, entraînant une dissolution uniforme du matériau sous l'effet de réactions chimiques ou électrochimiques.

Dans ce cas, les zones anodiques et cathodiques se déplacent continuellement à la surface du métal en contact avec l'agent corrosif, ce qui empêche la localisation du phénomène. La corrosion uniforme se manifeste généralement par une réduction progressive de l'épaisseur du matériau au fil du temps, ou par une perte de masse par unité de surface et par unité de temps, mesurable en laboratoire **[7]**.



Figure I.2. Illustration de la corrosion uniforme.

b) Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit lorsqu'un assemblage de deux métaux de nature différente est plongé dans un milieu aqueux (électrolyte). Dans ce couple métallique, le métal le plus actif (moins noble) joue le rôle d'anode et subit une dissolution, tandis que le métal plus noble (moins

réactif) agit comme cathode et reste globalement protégé de la corrosion. Ce mécanisme donne lieu à la formation d'un élément galvanique, analogue à une pile électrochimique.

La réaction cathodique se produit souvent par réduction d'espèces du milieu (par exemple l'oxygène dissous), tandis que la réaction anodique correspond à l'oxydation du métal actif. Il en résulte un courant de corrosion qui accélère la dégradation du métal anodique.

Pour chaque environnement, il est possible d'établir une série galvanique, dans laquelle les métaux et alliages sont classés selon leur potentiel de corrosion mesuré dans le milieu concerné. Cette série permet de prédire la direction de la corrosion galvanique : plus l'écart de potentiel entre deux métaux est grand, plus le risque de corrosion du métal le plus actif est élevé **[8]**.



Figure I.3. Illustration de la corrosion galvanique.

c) Corrosion caverneuse (ou corrosion par crevasse)

La corrosion caverneuse, également appelée corrosion par crevasse, résulte généralement de la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se développe dans les zones confinées, faiblement ventilées ou difficilement accessibles à l'oxygène dissous, comme les interstices, joints d'assemblage, recoins, ou zones sous dépôt. Dans ces zones, la concentration en oxygène diminue, entraînant une différence de potentiel électrochimique entre l'intérieur de la crevasse (pauvre en oxygène) et l'extérieur (riche en oxygène). Cette inégalité provoque la formation d'une pile locale : la région interne devient anodique et se corrode, tandis que la région externe agit comme cathode.

La corrosion caverneuse est souvent localisée mais très agressive. Son évolution peut aller d'une attaque quasi uniforme jusqu'à une corrosion localisée de type piqûre, selon la géométrie de la crevasse, la nature du métal, et les conditions du milieu **[8]**.



Figure I.4. Photo de la corrosion caverneuse.

d) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée et perforante qui affecte principalement les matériaux passivés, tels que les aciers inoxydables ou certains alliages d'aluminium. Elle résulte de la rupture locale du film passif protecteur, sous l'action combinée de certains anions agressifs (notamment Cl^-, Br^-, I^-) et d'un agent oxydant, comme l'oxygène dissous.

Cette rupture du film passif provoque la formation de petites cavités très localisées, appelées piqûres, qui pénètrent profondément dans le métal, tandis que le reste de la surface reste visuellement intact. Ce type de corrosion est particulièrement dangereux, car il peut évoluer de manière insidieuse, sans altération apparente de l'aspect extérieur du matériau.

Le nombre, la taille et la morphologie des piqûres varient en fonction de nombreux paramètres, tels que la composition du métal, la température, la concentration en ions agressifs, le pH, et la présence ou non de flux électrochimiques imposés **[8]**.



Figure I.5. Illustration de la corrosion par piqûres affectant différents matériaux métalliques.

e) Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une forme de corrosion structurale qui se propage le long des joints de grains d'un métal ou d'un alliage. Contrairement à la corrosion uniforme, elle affecte sélectivement la microstructure du matériau, en attaquant soit les joints eux-mêmes, soit les zones adjacentes à ces joints. Ce phénomène résulte de la différence d'électrochimie locale entre les joints de grains et l'intérieur des grains. En particulier, lorsque les joints de grains sont enrichis en phases anodiques continues (souvent dues à une ségrégation ou à une précipitation de composés comme les carbures de chrome dans les aciers inoxydables), ils deviennent électrochimiquement moins stables que le cœur du grain, qui agit alors comme cathode. Cette configuration crée une cellule de corrosion locale qui favorise la dissolution préférentielle des zones intergranulaires. La corrosion intergranulaire peut gravement compromettre la résistance mécanique du matériau, sans forcément modifier son apparence extérieure, ce qui la rend difficile à détecter sans examen métallographique **[8]**.

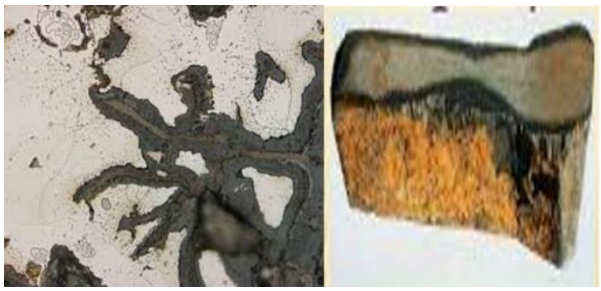


Figure I.6. Illustration de la corrosion intergranulaire.

f) Corrosion sélective

La corrosion sélective se manifeste dans les matériaux multiphasiques ou alliages hétérogènes, où certaines phases sont plus vulnérables à la corrosion que d'autres. Dans ce contexte, une réaction galvanique locale peut se développer entre les différentes phases métalliques, entraînant la dissolution préférentielle de l'une d'elles, tandis que les phases plus nobles demeurent intactes. Ce phénomène compromet fortement les propriétés mécaniques et l'intégrité structurale du matériau, car il modifie sa composition et sa microstructure. Un exemple typique de corrosion sélective est la corrosion feuilletante (ou exfoliative), qui se développe en couches parallèles à la direction du laminage ou du filage. Ce type d'attaque est fréquent dans les alliages d'aluminium fortement déformés ou mal traités thermiquement, notamment dans l'industrie aéronautique.

La corrosion feuilletante est particulièrement insidieuse, car elle progresse en profondeur tout en restant peu visible en surface, et peut provoquer la délamination du matériau sous contrainte **[8]**.



Figure I.7. Exemple de corrosion sélective.

g) Corrosion-érosion

La corrosion-érosion est un phénomène de dégradation accélérée d'un matériau résultant de l'action combinée de la corrosion chimique et de l'érosion mécanique due à un fluide en mouvement. Ce type de corrosion survient principalement dans des environnements où le fluide circule à grande vitesse, ou contient des particules solides en suspension (sable, oxydes, bulles de gaz, etc.). Le mécanisme repose sur l'élimination mécanique des produits de corrosion qui se forment à la surface du métal. Cette élimination empêche la formation d'un

film protecteur stable, exposant ainsi en permanence la surface métallique fraîche à l'environnement corrosif. L'alternance de ces processus favorise une attaque localisée rapide du matériau, particulièrement dans les zones de turbulence, de changement de direction du flux ou de rétrécissement des canalisations.

La corrosion-érosion affecte fréquemment les tuyauteries industrielles, pompes, turbines, ou échangeurs de chaleur, où des vitesses élevées de fluide sont observées **[6]**.

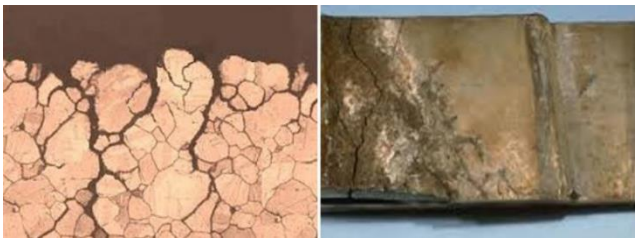


Figure I.8. Exemple de corrosion-érosion sur un tuyau.

h) Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte est une forme de dégradation résultant de l'action combinée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique, généralement de traction. Elle se manifeste par l'apparition et la propagation de fissures fines, pouvant évoluer rapidement vers une rupture fragile du matériau, même en l'absence de perte de masse significative.

Ce phénomène, appelé également fissuration sous contrainte corrosive (SCC – Stress Corrosion Cracking), survient lorsque le matériau est soumis à des contraintes de traction internes ou externes (résiduelles ou en service), dans un environnement chimiquement agressif. À l'inverse, les contraintes de compression tendent à inhiber ce type de corrosion, voire à jouer un rôle protecteur. La corrosion sous contrainte est particulièrement insidieuse car elle n'entraîne que peu ou pas de perte de poids, ce qui rend sa détection difficile par des méthodes classiques. Toutefois, les dommages mécaniques qu'elle provoque peuvent être catastrophiques, en particulier dans les secteurs sensibles comme l'aéronautique, le nucléaire, la pétrochimie ou la production d'énergie **[9]**.



Figure I.9. Exemple typique de corrosion sous contrainte observée sur un alliage métallique.

I.2.4. Types de corrosion

I.2.4.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique, aussi appelée corrosion sèche, est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse ou liquide non aqueuse. Elle se distingue de la corrosion électrochimique par l'absence d'électrolyte et donc de courant électrique circulant entre deux électrodes. Lorsque le réactif est gazeux (comme l'oxygène, le dioxyde de soufre ou des gaz halogénés), on parle de corrosion sèche. Cette forme de corrosion est souvent observée à haute température, notamment dans les fours, chaudières industrielles ou moteurs, où elle conduit à la formation de couches d'oxydes plus ou moins protectrices.

La corrosion chimique peut également se produire dans des environnements contenant des sels fondus, des métaux liquides ou des solvants non aqueux, comme certains milieux organiques ou acides concentrés. Dans ces cas, bien que le réactif soit liquide, l'absence d'un véritable courant électrique justifie sa classification dans les phénomènes de corrosion chimique. Ce type de corrosion est couramment rencontré dans les industries chimiques, les procédés de raffinage, ou la fabrication de métaux réfractaires, où les matériaux sont exposés à des agents oxydants puissants à haute température **[10]**.

I.2.4.2 Corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique correspond à un processus d'oxydation du métal, qui se dissout sous forme d'ions métalliques ou se transforme en oxydes. Ce phénomène implique une interaction directe entre le métal et une solution électrolytique conductrice (souvent aqueuse), à travers laquelle se produit un transfert d'électrons. La corrosion électrochimique s'apparente ainsi au fonctionnement d'une pile galvanique, où les réactions d'oxydoréduction se déroulent à la surface du matériau **[10]**.

Pour que cette forme de corrosion ait lieu, trois conditions sont nécessaires :

- un métal susceptible de s'oxyder (anode),
- un milieu électrolytique permettant la mobilité des ions,
- un agent oxydant (réducteur au sens chimique), tel que l'eau (H_2O), l'oxygène dissous (O_2) ou encore les ions hydrogène (H^+).

La réaction anodique, qui correspond à la dissolution du métal, ne peut avoir lieu que si elle est accompagnée d'une réaction cathodique, assurant la consommation des électrons libérés. Ces deux réactions sont étroitement couplées et se produisent simultanément à la surface du matériau.

La corrosion électrochimique est la forme de corrosion la plus couramment rencontrée dans les environnements naturels (eau, air humide) et dans de nombreux processus industriels.

I.2.4.3. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne, ou corrosion microbiologiquement influencée (MIC), est une forme particulière de corrosion électrochimique provoquée ou accélérée par l'activité de micro-organismes, notamment des bactéries anaérobies. Parmi les plus connues figurent les bactéries sulfato-réductrices (BSR), qui se développent dans des milieux humides pauvres en oxygène mais riches en sulfates (SO_4^{2-}). Ces micro-organismes utilisent les sulfates comme accepteurs d'électrons et produisent du sulfure d'hydrogène (H_2S), un composé très agressif vis-à-vis des métaux, en particulier des aciers. La présence locale de H_2S induit une accélération de la corrosion, notamment sous forme de piqûres ou de fissures **[10]**.

La MIC est souvent difficile à détecter précocement, car la perte de matière est généralement faible comparée à l'ampleur des dégradations mécaniques qu'elle peut engendrer (perforation, fragilisation structurelle…).

La prévention de cette forme de corrosion repose essentiellement sur :

- le traitement biocide des milieux (injection de bactéricides),
- le contrôle de l'environnement (pH, température, oxygène),
- la surveillance des réseaux industriels ou marins (canalisations, réservoirs…).

I.2.5. Paramètre influençant la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux principaux paramètres, la température et le pH.

I.2.5.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau **[11]**.

I.2.4.2. Effet de l'acidité

La sensibilité du matériau à la corrosion varie selon le pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente à mesure qu'on abaisse le pH du milieu **[11]**.

I.3. Présentation des substrats métalliques : fer pur et acier au carbone

Dans le cadre de cette étude, deux matériaux métalliques ont été sélectionnés pour évaluer leur comportement face à la corrosion : le fer pur et l'acier au carbone. Le choix de ces deux substrats repose sur leur large utilisation industrielle et leur sensibilité bien connue aux phénomènes de corrosion, en particulier en milieu acide.

I.3.1 Fer pur

Le fer pur est un métal de transition qui présente à température ambiante une structure cristalline cubique centrée (CC), ce qui influence ses propriétés physiques et électrochimiques **[12]**. Dans cette étude, le fer utilisé est de haute pureté (> 99,5 %), ce qui permet d'isoler les phénomènes électrochimiques propres au métal sans l'influence d'éléments d'alliage **[13]**. Le fer pur constitue ainsi un matériau de référence pour étudier les mécanismes fondamentaux de la corrosion. Sur le plan électrochimique, il est thermodynamiquement instable en milieu aqueux : en présence d'un électrolyte, il s'oxyde facilement en ions Fe^{2+}, puis éventuellement en Fe^{3+}, selon les conditions de pH et de potentiel **[14,15]**. Cette tendance à libérer des électrons rend le fer pur particulièrement adapté à l'étude de la cinétique de corrosion anodique **[16]**.

Le fer pur présente plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire différentes structures cristallines en fonction des conditions de température et de pression.

•À température ambiante et jusqu'à 912 °C, le fer adopte une structure cubique centrée (CC), appelée fer α (ferrite). Cette forme est ferromagnétique jusqu'au point de Curie (~770 °C).

•Entre 912 °C et 1394 °C, le fer prend une structure cubique à faces centrées (CFC), appelée fer γ (austénite). Cette phase est non magnétique mais plus compacte, ce qui permet une meilleure solubilité du carbone, essentielle dans la formation des aciers.

•Au-dessus de 1394 °C et jusqu'au point de fusion (~1538 °C), il revient à une forme cubique centrée, dite fer δ, qui a une structure identique à celle du fer α, mais à haute température.

•Enfin, sous haute pression le fer peut cristalliser dans une structure hexagonale compacte (he ou HCP), appelée parfois fer ε (epsilon). Cette phase est supposée être présente dans le noyau interne de la Terre, en raison des pressions extrêmes qui y règnent **[17]**.

I.3.2 Acier

L'acier est un alliage métallique principalement constitué de fer et de carbone, ce dernier étant présent en général à des teneurs inférieures à 2 % **[12]**. Selon les propriétés mécaniques, chimiques ou technologiques recherchées, d'autres éléments d'alliage tels que le manganèse, le silicium ou le chrome peuvent être incorporés **[18].** La présence de carbone dans l'acier influence non seulement la microstructure et les propriétés mécaniques (dureté, résistance, ténacité), mais modifie également son comportement face à la corrosion **[13]**. En effet, les hétérogénéités microstructurales telles que les précipités, les joints de grains ou les zones de contraintes internes peuvent favoriser la formation de micro-piles galvanique locales, ce qui conduit à une corrosion accélérée ou localisée **[16]**.

Cette étude vise à analyser l'influence de la composition chimique et de la structure métallurgique sur les mécanismes de corrosion, en présence d'inhibiteurs naturels, à travers la comparaison de trois matériaux : le fer pur, l'acier XC35 et l'acier X2C30.

I.3.2.1 Acier au carbone de type XC35

L'acier XC35 est un acier non allié à teneur moyenne en carbone (environ 0,35 %), appartenant à la catégorie des aciers pour traitements thermiques **[19]**. Sa composition chimique typique comprend majoritairement du fer, avec des teneurs variables en carbone, en manganèse, et des traces d'éléments résiduels tels que le soufre et le phosphore **[20]**. L'acier XC35 se distingue par sa bonne aptitude aux traitements thermiques tels que la trempe et le revenu, ce qui permet d'obtenir une combinaison équilibrée entre dureté et résistance mécanique **[12]**.

Sur le plan de la corrosion, l'acier XC35 est plus vulnérable que les aciers inoxydables, en raison de l'absence d'éléments d'alliage protecteurs tels que le chrome ou le nickel. Il est donc sensible à la corrosion uniforme et aux formes localisées (piqûres, fissures), notamment en milieux acides ou humides. Son comportement électrochimique est influencé par la distribution de phases métallurgiques, la rugosité de surface et l'homogénéité microstructurale.

I.3.2.2 Acier au carbone de type X2C30

L'acier X2C30 fait partie des aciers au carbone non alliés, avec une teneur en carbone légèrement inférieure (environ 0,30 %) par rapport au XC35, ce qui lui confère une meilleure homogénéité microstructurale **[20]**. La désignation "X2" indique un acier faiblement carburé, non allié, caractérisé par une plus grande malléabilité mais une dureté légèrement moindre que celle de l'acier XC35 **[19]**. Ce type d'acier est couramment utilisé pour la fabrication de pièces mécaniques soumises à des sollicitations modérées, où la ductilité et la ténacité sont des critères essentiels **[12]**.

Du point de vue de la corrosion, le X2C30 présente un comportement assez similaire à celui du XC35, bien qu'il puisse montrer une meilleure résistance dans certaines conditions grâce à une microstructure plus fine et régulière. En milieu électrolytique, sa réactivité dépend étroitement de sa finition de surface et des conditions environnementales. L'étude de son interaction avec des inhibiteurs naturels permet d'évaluer l'efficacité de ces derniers sur des substrats présentant une faible variation de composition mais des comportements électrochimiques distincts.

I.4. Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, lorsqu'il est ajouté en faible concentration à un milieu corrosif, a pour effet de ralentir significativement, voire d'arrêter, le processus de dégradation du métal exposé **[13]**. L'efficacité d'un inhibiteur dépend de plusieurs

facteurs, notamment de la nature du métal, du type d'électrolyte, de la température du milieu, du temps d'exposition, ainsi que de la concentration de l'inhibiteur **[16]**. Son mode d'action peut impliquer l'adsorption sur la surface métallique, la formation d'un film protecteur ou encore l'interférence avec les réactions anodiques ou cathodiques de corrosion. Pour qu'un inhibiteur soit considéré comme efficace, il doit répondre à plusieurs critères essentiels : une forte affinité avec la surface métallique, une stabilité dans les conditions du milieu, une non-toxicité (surtout dans le cas d'applications environnementales ou alimentaires), ainsi qu'une efficacité à faible concentration **[21]**.

I.5. Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être employés soit comme moyen principal de protection, soit en complément d'autres techniques anticorrosion, selon les exigences du système métallique à protéger **[22]**.

I.5.1. Utilisation comme protection permanente

Dans ce cas, l'inhibiteur permet l'utilisation de matériaux métalliques dans des environnements corrosifs tout en assurant une protection durable. C'est notamment le cas dans :

- Le traitement des eaux : que ce soit pour les eaux sanitaires, les eaux de procédés industriels ou les circuits de chaudières, les inhibiteurs permettent de limiter les attaques corrosives sur les surfaces métalliques.
- L'industrie pétrolière : à toutes les étapes, du forage à l'extraction, en passant par le raffinage, le transport et le stockage, l'usage d'inhibiteurs est indispensable pour préserver l'intégrité des installations métalliques soumises à des environnements agressifs (H_2S, CO_2, saumures, etc.).

I.5.2. Utilisation comme protection temporaire

Les inhibiteurs peuvent également être utilisés de façon transitoire, notamment dans les cas suivants :

- Lors du décapage acide ou du nettoyage d'installations métalliques, pour prévenir l'attaque corrosive durant ces traitements.
- Pendant les phases de stockage ou de transport de pièces métalliques, où des inhibiteurs volatils ou incorporés dans des huiles ou graisses de protection temporaire assurent une barrière efficace contre l'humidité ou les gaz corrosifs de l'atmosphère.

I.5.3. Utilisation combinée

Les inhibiteurs peuvent aussi être employés en synergie avec d'autres moyens de protection, notamment :

- Comme renfort de la résistance à la corrosion pour des alliages déjà performants.

- ❖ Dans l'industrie des revêtements, où ils sont incorporés à des peintures, huiles ou graisses, formant ainsi une couche protectrice à la surface des métaux pour renforcer leur protection anticorrosion.

I.6. Classes d'inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon plusieurs critères, en fonction de leur nature, de leur domaine d'application, ou encore de leur mécanisme d'action **[23]** :

I.6.1. Selon le domaine d'application

Ils peuvent être distingués par leur origine ou leur formulation chimique, notamment :

- Inhibiteurs organiques : souvent à base de composés contenant des hétéroatomes (N, O, S, P) capables de se fixer à la surface métallique par adsorption.
- Inhibiteurs minéraux : tels que les chromates, phosphates, silicates, utilisés dans certaines industries pour leur efficacité, bien que certains présentent des risques environnementaux ou sanitaires.

I.6.2. Selon le type de réaction électrochimique influencée

Ce classement repose sur leur action spécifique dans les processus anodiques ou cathodiques de la corrosion :

- Inhibiteurs anodiques : ils réduisent la vitesse de dissolution du métal.
- Inhibiteurs cathodiques : ils limitent la réaction de réduction, comme celle de l'oxygène dissous.
- Inhibiteurs mixtes : ils agissent à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques.

I.6.3. Selon le mécanisme de protection à l'interface métal/milieu

Certains inhibiteurs protègent la surface du métal par :

- Adsorption : formation d'une couche adsorbée à la surface métallique, agissant comme barrière physique.
- Formation de films protecteurs : précipitation ou réaction avec le métal ou les ions du milieu, formant un film passivant ou isolant.

I.7. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est une méthode largement répandue pour protéger les matériaux métalliques dans des environnements agressifs. Traditionnellement, ces inhibiteurs sont issus de la synthèse chimique à partir de matières premières peu coûteuses ou dérivés de composés organiques contenant des hétéroatomes (azote, soufre, phosphore, oxygène) intégrés dans des structures aromatiques ou linéaires. Bien que leur efficacité soit souvent élevée, ces substances présentent des risques importants pour la santé humaine et pour l'environnement **[24]**.

En effet, leur toxicité peut se manifester dès la phase de production, mais aussi durant leur manipulation et utilisation sur site. Par ailleurs, leur faible biodégradabilité favorise une accumulation progressive dans les milieux naturels, engendrant des problèmes de pollution persistante et de non-conformité aux réglementations environnementales de plus en plus strictes. Face à ces inconvénients, la recherche s'oriente aujourd'hui vers des alternatives durables, en particulier les inhibiteurs d'origine naturelle. Parmi eux, les extraits végétaux retiennent une attention croissante en raison de leurs nombreux atouts :

- Caractère biodégradable,
- Non-toxicité vis-à-vis de l'environnement et de la santé humaine,
- Faible coût,
- Disponibilité abondante et renouvelable dans la nature.

De nombreuses études expérimentales ont mis en évidence le potentiel inhibiteur de divers extraits de plantes sur la corrosion de métaux et d'alliages (fer, acier, cuivre, aluminium) dans des milieux variés (acides, salins, neutres ou basique) **[25-27]**.

Le mécanisme d'action principal repose généralement sur l'adsorption des molécules bioactives contenues dans ces extraits (alcaloïdes, flavonoïdes, tanins, etc.) sur la surface métallique. Cela aboutit à la formation d'un film protecteur qui isole le métal du milieu corrosif et freine ainsi les réactions électrochimiques responsables de la dégradation.

I.8. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dépend fortement de sa concentration dans le milieu corrosif. En effet, la quantité d'inhibiteur adsorbée à la surface du métal augmente généralement avec la concentration, jusqu'à atteindre une saturation de la surface métallique. Cette relation peut être décrite par des modèles d'isothermes d'adsorption, qui permettent de mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre l'inhibiteur et le substrat métallique.

Parmi les isothermes d'adsorption les plus couramment utilisées pour modéliser ces phénomènes, on distingue :

- **Isotherme de Langmuir**, qui suppose une adsorption monomoléculaire sur une surface homogène, sans interaction entre les molécules adsorbées.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \qquad \textbf{(I.4)}$$

- **Isotherme de Frumkin**, qui prend en compte les interactions latérales (attractives ou répulsives) entre les molécules adsorbées.

$$ln\left[\frac{C(1-\theta)}{\theta}\right] = lnK_{ads} + \alpha\theta \qquad \textbf{(I.5)}$$

- **Isotherme de Temkin**, qui considère une énergie d'adsorption qui diminue linéairement avec la couverture de surface, traduisant des interactions inhibiteur-surface variables.

$$\theta = \frac{1}{\alpha} lnK_{ads}\, C_{inh} \quad \textbf{(I.6)}$$

- **Isotherme de Freundlich,** est un modèle empirique qui décrit l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, ce qui est souvent le cas pour les surfaces métalliques corrodées ou rugueuses.

$$log\theta = logK_{ads} + \alpha logC \quad \textbf{(I.7)}$$

Où :

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

$\boldsymbol{K_{ads}}$: la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

$\boldsymbol{\theta}$: le taux de recouvrement de la surface.

$\boldsymbol{C_{inh}}$: la concentration de l'inhibiteur.

Ces modèles permettent d'évaluer la nature et la force des liaisons entre l'inhibiteur et la surface métallique, et d'optimiser les conditions d'utilisation pour maximiser la protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

[1] Chiter, M.F. Etude théorique d'inhibiteurs verts de corrosion : Adsorption de la 8-Hydroxyquinolene sur surfaces d'Aluminium. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Science et Génie des Matériaux, Toulouse, (2015).

[2] Azzedine, A. Etude du comportement a la corrosion de l'Aluminium dans différents milieux, Mémoire de Master, Université de Batna2, Département de Génie Mécanique, Algérie, (2017).

[3] S. Granese, B. Rosales, 10^{th} International Congress on Mettalic Corrosion, Madras, India, 3, 2733, (1987).

[4] Indolt, Dieter. Corrosion et chimie de surface des métaux. 1993, (1997).

[5] Amel, games. Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique des dérives du 4,4'-diaminobibebzyl et de leur complexe métallique. Sétif : université Ferhat Abbas, (2017).

[6] L. Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, Lausanne, (1993).

[7] Smith, C.A, The Corrosion Story, Zinc, Lead and Aluminium, Anti Corrosion

[8] Turgoose, S. (1988) Chemical Inhibitors for Corrosion Control and Organizers, the Royal Society of Chemistry- Industrial Division and UMIST, p. 107, (1977).

[9] Lamoureux, J. Précis de Corrosion, Edition Beau Chemin, Canada, (1994).

[10] Rouibah, K. Contribution à l'Etude du Comportement Electrochimique du Couple Galvanique Acier au Carbone/Anodes de Zinc dans l'Eau de Mer Naturelle. Mémoire de Magistère, USTHB, Alger, (2003).

[11] S. Payan, Thèse de doctorat, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module, Université de Bordeaux I, France, (2001)).

[12] CALLISTER W., Introduction à la science et au génie des matériaux, De Boeck, (2007).

[13] MARCUS P., Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, CRC Press, (2002).

[14] POURBAIX M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International, (1974).

[15] BARD A. J., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, (2001).

[16] JONES D. A., Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, (1996).

[17] Calliste, W. D., & Rethwisch, D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction (10 éd.). Wiley, (2018).

[18] ASHBY M. F., Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design, Elsevier, (2005).

[19] DEVILLE J., Les aciers : classification, désignation, propriétés, Éditions Techniques de l'Ingénieur, (2001).

[20] AFNOR, Norme NF EN 10083-2 : Aciers pour traitement thermique – Conditions techniques *de* livraison pour les aciers non alliés, Association Française de Normalisation, (2006).

[21] Hamani. H, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Université Ferhat Abbas – Setif-1, Thèse de doctorat, (2015).

[22] Bommersbach P., Dumont-Alemany C., Millet J.P., Normand B., Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochimica Acta 51, p.1076, (2005).

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

[24] P. B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media a review, Materials letters 62 (1), pp.113-116, (2008).

[25] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy M, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, Corrosion science 48 (9), pp. 2765-2779, (2006).

[26] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al–Mg alloy corrosion in chloride solution, Journal of applied electrochemistry 30 (7), pp. 823-830, (2000).

[27] M. Faustin, Thèse de doctorat, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, France, (2013).

CHAPITRE II

Approche expérimentale et conditions opératoires

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des méthodes expérimentales, électrochimiques et analytiques utilisées dans le cadre de cette étude. Il débute par la description des matériaux, de l'électrolyte ainsi que des dispositifs expérimentaux, permettant d'établir une démarche rigoureuse visant à assurer la reproductibilité et la fiabilité des résultats. Les techniques électrochimiques mises en œuvre sont ensuite détaillées, en soulignant leur apport dans l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Enfin, la méthode d'analyse de surface employée vient compléter les observations électrochimiques en fournissant des informations supplémentaires sur les mécanismes d'interaction à l'interface.

II.2. Méthodes d'étude

1. Méthode gravimétrie

Cette méthode, se distingue par sa simplicité de mise en œuvre et par l'absence de recours à un équipement technique complexe. Toutefois, elle ne permet pas d'accéder aux mécanismes électrochimiques impliqués dans le phénomène de corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon métallique de surface connue (S), après immersion pendant un temps déterminé (t) dans un milieu corrosif maintenu à température constante. La vitesse de corrosion est alors exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et de temps ($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$). Dans le cadre de cette étude, des essais gravimétriques ont été réalisés sur des lames carrés en fer-pur, de 1cm ×1cm et d'épaisseur 250µm. Sa composition chimique est présentée dans le tableau II.1.

$$\boldsymbol{V_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} = \frac{m_i - m_f}{t.S}} \qquad \textbf{(II.1)}$$

La variation de masse Δm (mg) correspond à la différence entre la masse initiale (m_i) et la masse finale (m_f) de l'échantillon après un temps d'immersion t fixé à 4 heures. La surface S représente l'aire de la partie métallique exposée à la solution corrosive (cm^2) (**Figure. II.1)**. La vitesse de corrosion V_{corr} est déterminée à partir de cette perte de masse et exprimée en $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$. Afin d'assurer la fiabilité des résultats, la valeur retenue pour chaque concentration correspond à la moyenne de trois essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. L'efficacité inhibitrice (EI) des extraits végétaux est ensuite calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\boldsymbol{EI(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \times 100} \qquad \textbf{(II.2)}$$

Où $\boldsymbol{V_{corr}}$, $\boldsymbol{V_{corr}^{inh}}$ représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.



Figure. II.1. Appareillage et préparation des solutions (méthode gravimétrique).

2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est une méthode électrochimique qui permet d'évaluer la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle repose sur la présence d'ions libres (cations et anions) capables de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Pour cela, une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes inertes immergées dans la solution, à l'aide d'un courant alternatif de faible intensité, afin d'éviter les réactions d'électrolyse aux électrodes.

Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné la relation entre le processus de corrosion du fer pur et l'évolution de la conductivité électrique de la solution, à une température constante de 25 °C, en présence et en absence d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu acide. Les mesures ont été effectuées de manière continue sur une durée de sept heures, à l'aide d'un conductimètre muni d'une cellule conductimétrique appropriée (**Figure. II.2)**. L'objectif de cette approche est de mettre en évidence l'impact de l'inhibiteur sur la libération d'espèces ioniques issues de la corrosion du fer, et donc sur la conductivité du milieu. Une augmentation de la conductivité traduit une intensification du phénomène de corrosion, tandis qu'une stabilisation ou une moindre augmentation en présence de l'inhibiteur suggère une efficacité inhibitrice par réduction de la dissolution métallique.

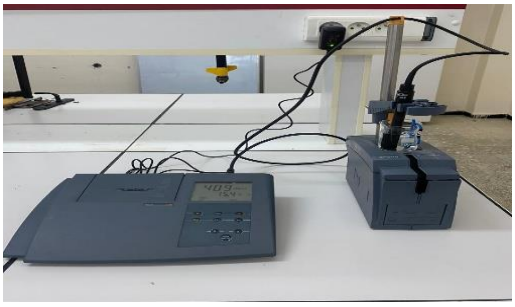


Figure. II.2. Appareil conductimètre.

3. Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel à courant nul, ou potentiel en circuit ouvert (OCP), également désigné comme potentiel spontané, de repos ou libre, constitue la grandeur électrochimique la plus accessible sans perturber le système étudié. Il est mesuré en fonction du temps d'immersion, par rapport à une électrode de référence, typiquement une électrode au calomel saturée, en utilisant un dispositif à deux électrodes. Ce suivi permet d'obtenir des informations préliminaires sur les mécanismes intervenant à l'interface métal/électrolyte, tels que la corrosion ou la passivation **[1]**. Cette mesure permet également de déterminer la durée d'immersion requise pour atteindre un régime stationnaire, condition préalable à l'application des autres techniques électrochimiques. L'équilibre du système est considéré comme établi lorsque le potentiel reste stable au cours du temps ((**Figure. II.3)**.

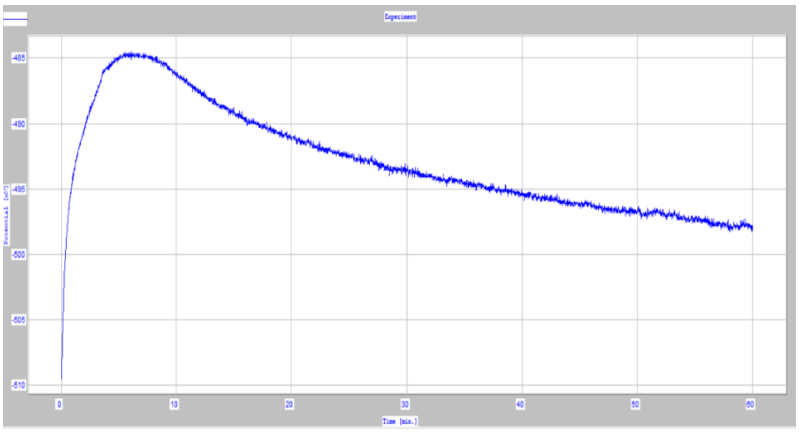


Figure. II.3. Courbe potentiel en fonction du temps.

4. Courbe de polarisation (CP)

La mesure de la courbe de polarisation consiste à faire varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (Figure. II.4).

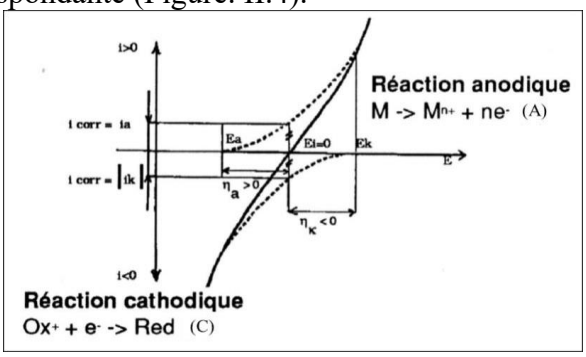


Figure. II.4 : Courbe de polarisation : principe de construction.

La mesure d'une courbe de polarisation électrochimique consiste à faire varier progressivement le potentiel appliqué à l'électrode de travail, depuis des valeurs cathodiques (potentiels négatifs) vers des valeurs anodiques (potentiels positifs), tout en enregistrant la densité de courant correspondante à chaque valeur de potentiel. Cette technique permet d'explorer le comportement électrochimique du matériau étudié sur un large intervalle de potentiel, mettant en évidence les réactions d'oxydation et de réduction à l'interface électrode/électrolyte.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (b_c et b_a) ainsi que la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique **[2]**. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, il est généralement préférable d'utiliser une représentation logarithmique de la densité de courant, car elle permet de mettre en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure. II.5.).

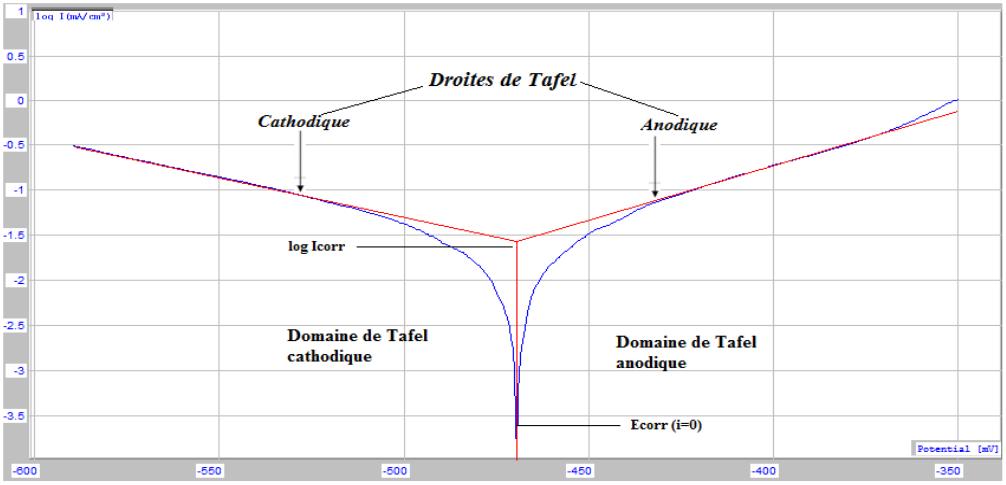


Figure. II.5. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

L'efficacité inhibitrice $EI_p\%$ est calculée en appliquant la relation :

$$\boldsymbol{EIp}\ (\%) = \frac{i^0_{corr} - i^{inh}_{corr}}{i^0_{corr}} \times \mathbf{100} \qquad \textbf{(II.3)}$$

Dans cette relation, $\boldsymbol{i^0_{corr}}$ et $\boldsymbol{i^{inh}_{corr}}$ sont respectivement les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est l'une des techniques les plus puissantes utilisées en électrochimie et dans l'étude des matériaux. Elle permet d'obtenir des

informations précieuses sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux, ainsi que sur les phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode/solution **[3]**. À l'interface métal/électrolyte, plusieurs processus électrochimiques peuvent être observés : le transfert de charge, considéré comme un phénomène rapide, se produit entre le métal et l'interface, tandis que le transport de matière entre l'interface et l'électrolyte est généralement plus lent. Cette interface constitue également une zone d'accumulation des produits de corrosion et de diverses réactions chimiques impliquant l'adsorption et la désorption de molécules (Figure. II.5).

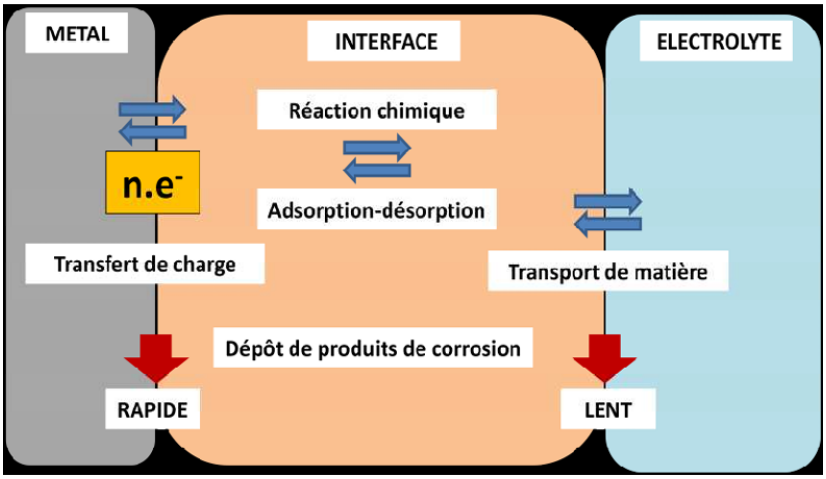


Figure. II.6. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

L'interface joue également un rôle crucial dans la formation et l'accumulation des produits de corrosion, ainsi que dans la survenue de réactions chimiques secondaires, telles que l'adsorption et la désorption de molécules ou d'ions. Ces phénomènes peuvent influencer la réactivité locale, modifier les propriétés de surface du métal et avoir un impact significatif sur l'évolution des mécanismes de corrosion ou de passivation.

Les données d'impédance sont généralement représentées sous deux formes principales : le diagramme de Bode et le diagramme de Nyquist (**Figure II.6)**. La représentation de Nyquist permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (Re), la résistance de transfert (R_{ct}) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

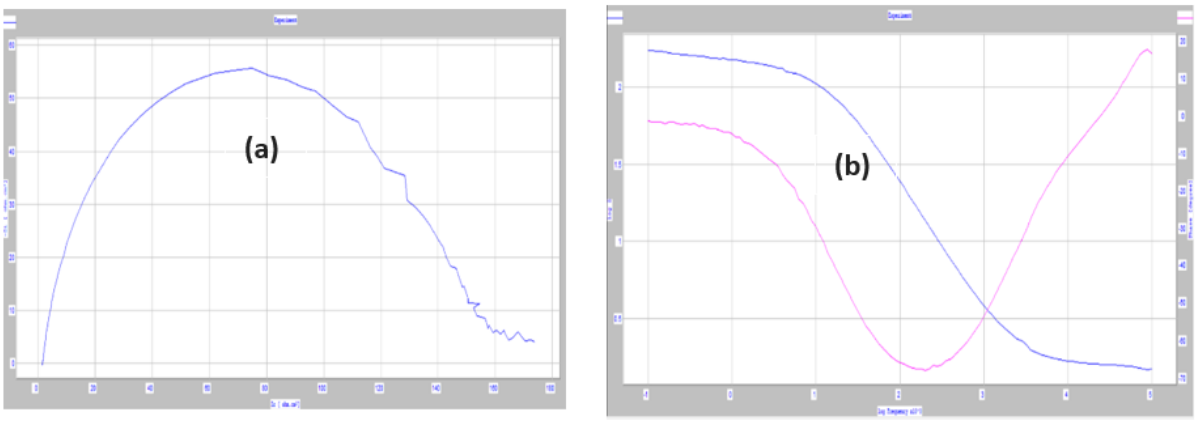


Figure II.7. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist et (b) : Bode

L'efficacité inhibitrice $EI_p\%$ est calculée en appliquant la relation :

$$EI_{Imp}(\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}^{corr}}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \qquad \textbf{(II.4)}$$

6. Voltammétrie cyclique

La **voltammétrie cyclique (VC)** est une technique électrochimique couramment utilisée pour étudier les réactions d'oxydoréduction des espèces chimiques. Elle permet d'analyser le comportement électrochimique d'un analyte en enregistrant le courant généré en réponse à une variation cyclique du potentiel appliqué.

L'utilisation la plus courante de cette méthode consiste à réaliser deux balayages linéaires successifs : un premier, dit « aller », au cours duquel le potentiel est appliqué de manière linéaire dans un sens donné, suivi d'un second balayage, dit « retour », effectué en sens inverse, permettant ainsi de revenir au potentiel de départ. Ce cycle complet constitue la base de la *voltamétrie cyclique*, appellation standard dans la littérature électrochimique. C'est dans cette configuration en aller-retour que la voltampérométrie révèle toute sa puissance analytique, en fournissant des informations détaillées sur la réversibilité des processus électrochimiques, la cinétique du transfert d'électrons, ainsi que la nature des phénomènes de transport (diffusion, adsorption) **[4]**.

Le principe de la voltamétrie cyclique repose sur l'application d'un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i, selon une fonction du type :

$$\mathbf{E}(\mathbf{t}) = E_i \pm \nu\, \mathbf{t} \qquad \textbf{(II.5)}$$

Où ν est la vitesse de balayage exprimée en $V \cdot s^{-1}$. Cette variation contrôlée du potentiel permet de sonder les réactions d'oxydoréduction d'un analyte en solution au niveau de l'électrode de travail, aussi bien lors de l'oxydation (phase aller) que lors de la réduction (phase retour).

L'allure générale de la courbe voltampérométrique est représentée sur la figure II.7. Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- I_{pa}, I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- E_{pc}, E_{pa} : potentiels de pic cathodique et anodique.

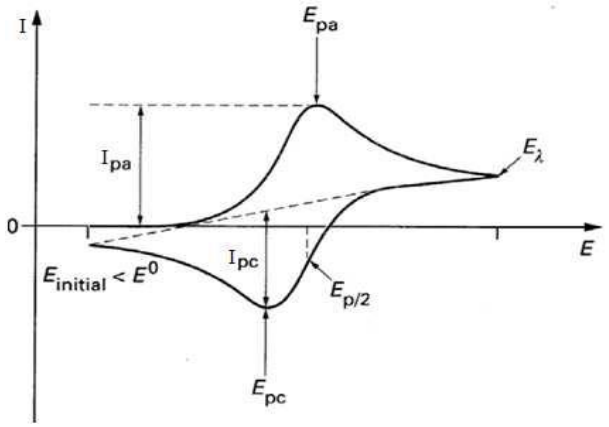


Figure. II.8. Allure générale d'une courbe de voltampèromètrie cyclique réversible.

Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic ont d'abord été établies pour un balayage en sens direct par Randles et Ševčik **[5,6]**, dans le cadre de systèmes à transfert d'électron rapide. Pour les systèmes à cinétique lente, c'est Delahay **[7]** qui a proposé les premiers modèles descriptifs. Par la suite, Matsuda et Ayabe **[8]** ont généralisé cette approche aux systèmes à cinétique intermédiaire, dits semi-rapides. Enfin, les travaux de Nicholson et Shain **[9]** ont permis d'élaborer des expressions théoriques détaillées décrivant les courbes caractéristiques observées en voltampérométrie cyclique.

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide :

$$OX + ne^- \rightleftarrows red \qquad \textbf{(II.6)}$$

Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 2{,}69 \,.\, 10^5 A.n^{\frac{3}{2}}.D^{\frac{1}{2}}.CV^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(II.7)}$$

Et le potentiel du pic par :

$$E_P = \frac{E_p}{2} + \frac{0{,}029}{n} \qquad \textbf{(II.8)}$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$Epa - Epc = \frac{0{,}059}{n} \qquad \text{à } 25°C \qquad \textbf{(II.9)}$$

Et le rapport des courants de pics :

$$\frac{Ip_{retour}}{Ip_{aller}} = 1 \qquad \textbf{(II.10)}$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par :

$$I_p = 2{,}69 \cdot 10^5 A. n^{\frac{3}{2}}. D^{\frac{1}{2}}. C K_S V^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{(II.11}$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = (2.99 \times 10^5)\ \alpha^{\frac{1}{2}}\ n^{\frac{3}{2}}\ A\ D^{\frac{1}{2}}\ v^{\frac{1}{2}}\ C \quad \textbf{(II.12)}$$

Avec :

Ip : courant de pic (A).

n : nombre d'électrons transférés.

A : surface de l'électrode (cm^2).

D : coefficient de diffusion de l'espèce (cm^2/s).

C : concentration de l'espèce en solution (mol/cm^3).

ν : vitesse de balayage (V/s).

II.3. Analyses de surface

II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour observer la morphologie des surfaces et la répartition des éléments chimiques. L'échantillon est placé dans une chambre sous vide et balayé par un faisceau d'électrons. Ces électrons interagissent avec l'échantillon et produisent différents signaux, qui donnent des informations sur sa surface. Les principaux signaux exploités sont :

- Les électrons secondaires (SE) : Ils fournissent des images avec un contraste topographique élevé, permettant d'observer la forme, la texture et la répartition des irrégularités de surface.
- Les électrons rétrodiffusés (BSE**)** : Ils sont utilisés pour obtenir un contraste chimique. En effet, les zones contenant des éléments à numéro atomique élevé (Z) apparaissent plus lumineuses, tandis que celles riches en éléments légers apparaissent plus sombres, facilitant ainsi la différenciation des phases.

Dans le cadre de cette étude, la morphologie de surface du fer pur ainsi que de deux aciers au carbone (XC35 et X2C30), en présence ou en absence de l'extrait butanolique de deux plantes, *Dittrichia viscosa* et *Ephedra major*, utilisé comme inhibiteur de corrosion, a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope de type JOEL-JSM 7001F-Japan. Cette analyse a permis d'évaluer l'effet protecteur des extraits végétaux sur la surface des matériaux exposés à un milieu corrosif.

II.4. Conditions expérimentales

II.4.1. Préparations des solutions

Le milieu corrosif utilisé dans cette étude est une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol·L^{-1}, préparée à partir de l'acide chlorhydrique concentré (37 %, Merck) dilué avec de l'eau distillée. Les essais ont été réalisés en présence de cette solution acide, à la fois en l'absence et en la présence de l'extrait n-butanolique issus de deux espèces végétales : *Dittrichia viscosa* et *Ephedra major*, à différentes concentrations.

II.4.2. Matériaux utilisés

Dans le cadre de cette étude, les matériaux utilisés sont le fer pur et deux aciers au carbone. Le fer pur est utilisé dans de nombreux domaines grâce à sa grande pureté, sa faible résistivité électrique et sa forte perméabilité magnétique. Il est principalement employé en électromagnétisme (noyaux de transformateurs, électroaimants), dans la production d'aciers spéciaux en métallurgie, ainsi que dans la fabrication d'objets décoratifs et de composants aéronautiques nécessitant un contrôle précis des propriétés magnétique **[10,11]**.

L'acier XC35 est un acier non allié à teneur moyenne en carbone, apprécié pour son bon équilibre entre résistance mécanique et usinabilité. Il est largement utilisé dans la fabrication de pièces mécaniques courantes (axes, arbres, bagues), de composants automobiles, ainsi que dans la boulonnerie et la forge **[11,12]**.

L'acier X2C30, à teneur plus modérée en carbone et faiblement allié au chrome et au molybdène, est couramment utilisé pour la fabrication d'outils manuels (clés, tournevis, marteaux), de pièces mécaniques sollicitées (arbres, engrenages), ainsi que dans les secteurs de l'automobile, de la mécanique générale et, dans certains cas, de l'aéronautique **[12–14]**.

Le tableau. II.1 présente la composition chimique des matériaux employés comme électrode de travail dans cette étude :

Tableau II.1 : Composition chimique (% massique) des électrodes étudiées

Élément (%) / **Matériaux**	**C**	**Cr**	**Mo**	**Si**	**Mn**	**S**	**P**	**Fe**
Fer-pur	/	/	/	/	/	/	/	99,9
XC35	0,35	/	/	0,25	0,65	0,035	0,035	balance
X2C30	0,3-0,35	0,9-1,2	0,15-0,3	0,1-0,4	0,5-0,8	0,035	0,035	balance

II.4.3. Préparation des plaques

Avant toute analyse gravimétrique ou électrochimique, les échantillons ont subi un prétraitement de surface adapté à leur nature. Le fer pur a été poli mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs (granulométries 1000 et 2000) pour obtenir une surface plane, lisse et

homogène, puis nettoyé successivement à l'acétone et à l'eau distillée avant séchage à l'étuve. En revanche, les aciers au carbone (XC35 et X2C30) n'ont pas nécessité de traitement supplémentaire, leurs données ayant préalablement été caractérisées par des travaux antérieurs **[15,16]**.

II.4.4. Matériel végétal et présentation générale des espèces *Dittrichia viscosa* et *Ephedra major* utilisées dans cette étude

Dans cette section, les procédés d'extraction, les étapes de macération ainsi que la caractérisation botanique des espèces *Dittrichia viscosa* et *Ephedra major* ne seront pas abordés en détail, ces aspects ayant déjà été traités de manière approfondie dans des travaux antérieurs **[15,16]**. Nous nous concentrerons ici sur une présentation générale des deux espèces végétales, dans le but de contextualiser leur utilisation comme inhibiteurs naturels de corrosion dans le cadre de la présente étude.

- ***Dittrichia viscosa***, également connue sous le nom d'Inule visqueuse, est une plante herbacée appartenant à la famille des *Asteraceae*, largement répandue dans les régions méditerranéennes (Figure.II.8). Elle est particulièrement riche en composés bioactifs tels que les flavonoïdes, les acides phénoliques et les terpènes, auxquels sont attribuées des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et anti-inflammatoires. Plusieurs études ont également mis en évidence son efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion, en raison de sa capacité à adsorber ses composés sur les surfaces métalliques, formant ainsi une barrière protectrice contre les attaques acides **[17,18]**.



Figure.II.9. Plante *Dittrichia viscosa* ***[22]***

❖ ***Ephedra major***, quant à elle, est une plante arbustive de la famille des *Ephedraceae*, présente principalement dans les régions arides et semi-arides (Figure.II.9.). Elle est connue pour sa richesse en alcaloïdes, notamment l'éphédrine, ainsi qu'en composés phénoliques aux propriétés pharmacologiques diverses. Des travaux récents ont montré que ses extraits peuvent également jouer un rôle efficace dans la protection contre la corrosion des métaux, en formant un film passivant sur les surfaces métalliques exposées à des environnements acides **[19-21]**.



Figure.II.10. Plante *Ephedra major* ***[22]***

La classification systématique et les synonymes des espèces végétales analysées dans cette étude sont récapitulés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Classification systématique et synonymes des deux espèces végétales

	Dittrichia viscosa	***Ephedra major***
Ordre	Asterales	Ephedrales
Famille	Asteraceae	Ephedraceae
Genre	*Dittrichia*	*Ephedra*
Espèce	*Dittrichia viscosa*	*Ephedra major*
Floraison	Septembre à octobre	Mais
Fructification		Aout
Synonymes	*Cupularia viscosa* (L.) Godr. & Gren. *Inula viscosa* (L.) Aiton *Jacobaea viscosa* (L.) Merino *Pulicaria viscosa* (L.) W.D. J. Koch *Solidago viscosa* (L.) Lam. *Conyza major* Bubani *Paniopsis viscosum* Raf. *Senecio littoralis* Scop.	*Ephedra equisetiformis* subsp. *nebrodensis* (Tineo) Bonnier & Layens *Ephedra major* subsp. *villarsii* (Godr. & Gren.) P.Fourn. *Ephedra atlantica* Andr. *Ephedra clusii* Dufour *Ephedra equisetiformis* Webb *Ephedra fragilis* Moris *Ephedra major* sensu auct. *Ephedra scoparia* Lange

II.4.5. Conditions expérimentales pour les mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule cylindrique équipée d'un montage classique à trois électrodes. L'électrode de travail (ET) est constituée de fer pur, découpée sous forme carrée, et fixée à un fil conducteur en cuivre. L'ensemble est ensuite enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et de durcisseur, versé dans un moule en plastique. L'enrobage est laissé à l'air libre pendant 24 heures afin d'assurer une polymérisation complète de la résine. Après durcissement, seule une surface active de 1 cm^2 est exposée à la solution électrolytique. L'électrode auxiliaire (CE) est en platine et présente une surface équivalente (1 cm^2), tandis que l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), de type $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé. L'ensemble de la cellule est placé dans un bain thermostaté permettant de maintenir une température constante durant les mesures.



Figure.II.11. Schéma du dispositif expérimental électrochimique à trois électrodes.

Le tracé des voltampéromètres cycliques, la réalisation des courbes de polarisation ainsi que les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un système Voltalab 40. Ce dispositif est équipé d'un potentiostat PGZ 301, qui est piloté par un ordinateur via le logiciel Voltamaster 4 (Figure II.11).

II.4.5.1. Voltampérométrie cyclique

L'étude électrochimique des composés a été réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M (HCl 1 M). Les enregistrements ont été effectués dans une fenêtre de potentiel comprise entre –750 mV et -200 mV par rapport à l'électrode calomel saturée (ECS), avec une vitesse de balayage fixée à 5 mV/s.

II.4.5.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation consiste à appliquer un balayage de potentiel dans un domaine de ±250 mV autour du potentiel en circuit ouvert (OCP), à une vitesse de balayage de 1 mV/s. Avant l'enregistrement des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel

de corrosion (également appelé potentiel d'abandon) pendant 40 minutes, afin de stabiliser le système.

II.4.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel d'abandon, après immersion dans des solutions de différentes concentrations et à diverses températures. Les mesures ont été réalisées dans une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 100 mHz, avec une amplitude de perturbation de 10 mV.

Références bibliographiques

[1] M. Faustin, Thèse de doctorat, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, France, (2013).

[2] A. Bard, L. Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Application, Masson, Paris, (1983).

[3] B. Messaoudi, Thèse de Doctorat, Étude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques, Université de Sétif, (2003).

[4] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson. Paris (2005).

[5] J. Rindles, Trans. Faraday. Soc 44, p.327, (1948).

[6] A. Sevick. Chem. Com 13, p. 349, (1948).

[7] P. Delahay. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953).

[8] H. Matsuda, Y. Ayabe. Electrochem. 59, 494 (1955).

[9] R. Nicholson, I. Schain. Anal. Chem. 36 (1964) 706.

[10] Ashby, M. F., & Jones, D. R. H , Engineering materials 1: An introduction to properties, applications and design 4e edition, (2012).

[11] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G., Materials science and engineering: An introduction 10e edition, (2018).

[12] AFNOR. *NF EN 10083-3 :* Aciers pour traitement thermique – Conditions techniques de livraison pour les aciers alliés (2019).

[13] Totten, G. E., & Mackenzie, D. S., Handbook of mechanical alloy design. (2003).

[14] Hermite, P et al, Métallurgie et applications industrielles des aciers, *(*2004).

[15] Bouchoucha,W., Salhi.O., Étude expérimentale et statistiques de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide par un inhibiteur vert, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Mémoire de fin d'étude (Master) (2022).

[16] Dakhli.A., Douichine.A., Étude de l'efficacité inhibitrice de la plante Ephédra major utilisée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide, Université Larbi Tébessi-Tébessa. Mémoire de fin d'étude (Master), (2020).

[17] Rosa, A. et al. Chemical composition and antioxidant profile of *Dittrichia viscosa L. Greuter* essential oil. Natural Product Research, 21(9), pp. 877–882, (2007).

[18] Giovanelli, F. et al. *Dittrichia viscosa* as a source of bioactive compounds: Antioxidant and antimicrobial potential. Industrial Crops and Products, 155, pp.112-790. (2020).

[19] Zhou, J., & Chen, P. *Ephedra alkaloids:* Pharmacological effects and toxicological risks. Chinese Journal of Natural Medicines, 6(3), pp.161–169. (2008).

[20] Shah, A. et al. Pharmacological and phytochemical review of *genus Ephedra*. International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research, 4(3), pp.1–8. (2013).

[21] Wafia Boukhedena, Samir Deghboudj, Merzoug Benahmed, Hocine Laouer, Experimental Study and Modeling of the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M HCl with Novel Friendly Butanolic Extract of *Ephedra Major*, Journal of the Mexican Chemical Society, 66 (2), pp. 248-27, (2022).

[22] Site-web, https://www.gbif.org/species/3128601. 23/05/2025.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de deux extraits butanolique issus de plantes différentes sur la corrosion du fer pur en milieu acide.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont issus de plusieurs techniques complémentaires. Les essais électrochimiques, notamment la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la voltamétrie cyclique (VC), ont permis de caractériser le comportement électrochimique du fer pur en présence et en absence des extraits testés. La méthode gravimétrique a fourni des informations sur la perte de masse du métal au cours de l'exposition, tandis que la mesure de la conductivité a permis de suivre les modifications physico-chimiques du milieu en lien avec l'adsorption des composés actifs.

Ces résultats seront d'abord présentés sous forme de figures, tableaux et observations, avant de faire l'objet d'une discussion critique visant à interpréter les effets inhibiteurs observés.

Partie I

III.2. Étude de l'activité anticorrosive de l'extrait butanolique de *Dittrichia viscosa* dans une solution agressive de HCl 1 M à 20 °C

III.2.1 Étude gravimétrique (mesure de la perte de poids)

La mesure de la perte de poids constitue l'une des approches expérimentales les plus couramment utilisées pour évaluer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion. Cette méthode gravimétrique est généralement adoptée comme première étape dans l'étude du comportement corrosif d'un métal en milieu électrolytique. Elle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, tout en ne nécessitant aucun appareillage complexe ou coûteux.

Dans ce travail, des échantillons de fer pur, de dimensions 1 cm × 1 cm × 250 µm, ont été utilisés. Ces échantillons sont soigneusement polis, nettoyés, puis immergés dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, à température ambiante, en l'absence (solution témoin) et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur étudié, noté EBDV. La perte de masse est mesurée après un temps d'immersion déterminé, ce qui permet de calculer la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice de l'EBDV.

III.2.1.1 Influence du temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition

L'influence du temps d'immersion, dans l'intervalle de 1 à 5 heures, a été étudiée par la méthode de la perte de masse. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.1. Pour une concentration fixe de l'inhibiteur EBDV à 500 ppm dans une solution de HCl 1M, l'efficacité d'inhibition augmente progressivement, atteignant une valeur maximale de 84,62 %

après 4 heures d'immersion (contre 65,71 % à 1 heure). Cette amélioration peut être attribuée à une adsorption croissante des composés actifs de l'extrait sur la surface du fer pur, conduisant à la formation d'une couche protectrice plus dense et homogène à l'interface métal/solution.
Cependant, au-delà de 4 heures, une diminution de l'efficacité d'inhibition est observée avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution peut être due à l'absence de la couche inactive sur la surface du fer pur avec l'augmentation du temps d'immersion **[1]**. Une immersion prolongée pourrait également provoquer une désorption thermique ou chimique des molécules inhibitrices de la surface du fer pur **[1,2]**.
Shriver et al ont expliqué aussi que la diminution de l'inhibition, après une longue période d'immersion, peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand **[3-5]**.

La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

$$IE_G(\%) = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \times 100 \qquad \textbf{(III.1)}$$

Dans cette relation, V_{corrG} et V_{inhG} : sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur en mg/cm².h.

Tableau III.1 : Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion du fer pur dans une solution de HCl 1 M en présence de l'inhibiteur EBDV

Temps (h)	Δm_{corrG} (mg)	V_{corrG} (mg .cm^{-2}.h^{-1})	Δm_{inhG} (mg)	V_{inhG} (mg .cm^{-2}.h^{-1})	EI_G (%)
1	0,8750	0,4375	0,3000	0,1500	65,71
2	0,9750	0,2438	0,2500	0,0625	74,36
3	1,7000	0,2833	0,2900	0,0483	82,35
4	2,6000	0,3250	0,4000	0,0500	84,62
5	3,1500	0,3150	0,5600	0,0560	82,22

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

L'inhibition de la corrosion est restée stable tout au long de la période d'étude, soit jusqu'à 240 minutes d'immersion. Ce comportement suggère que la couche protectrice formée à la surface du fer pur est non seulement stable dans le temps, mais également bien adhérente, assurant ainsi une protection efficace contre l'attaque acide. La persistance de cette efficacité inhibitrice au fil du temps témoigne d'une forte interaction entre les constituants actifs de l'inhibiteur EBDV et la surface métallique. Ces résultats permettent de conclure que l'extrait EBDV possède d'excellentes propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion du fer pur dans un milieu acide chlorhydrique à 1M.

III.2.1.2 Influence de la concentration de l'EBDV sur son efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice a été évaluée après 4 heures d'immersion à 20 °C, en conditions atmosphériques. Les valeurs de la vitesse de corrosion V (en $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) ainsi que les pourcentages d'efficacité inhibitrice EI_G (%) sont regroupés dans le Tableau III.2. L'analyse des résultats révèle que l'efficacité inhibitrice EI_G augmente de manière significative avec l'élévation de la concentration en EBDV, tandis que la vitesse de corrosion V diminue corrélativement. Une efficacité maximale de 86,54 % est atteinte à la concentration critique de 400 ppm. Ce comportement s'explique par une adsorption accrue des molécules actives de l'extrait EBDV sur la surface du fer pur, conduisant à la formation d'une couche protectrice plus dense et stable **[6–9]**.

Tableau III.2 : Influence de la concentration de l'EBDV sur l'efficacité inhibitrice

C (ppm)	$\Delta m/S$ (mg .cm^{-2})	V_{inhG} (mg .cm^{-2}.h^{-1})	V_{corrG} (mg .cm^{-2}.h^{-1})	EI_G (%)
100	1,750	0,0938	0,3250	71,15
200	0,700	0,0875	0,3250	73,08
300	0,625	0,0781	0,3250	75,96
400	0,350	0,0438	0,3250	86,54
500	0,400	0,0500	0,3250	84,62
600	0,700	0,0882	0,3250	72,86

Au-delà de la concentration critique, une diminution de l'efficacité inhibitrice est observée. Cette baisse peut s'expliquer par une saturation de la surface métallique en molécules inhibitrices. Un excès de ces molécules dans le milieu peut entraîner leur dispersion désordonnée, réduisant ainsi la probabilité d'adsorption efficace sur les sites actifs du métal. Ce phénomène limite la formation d'une couche protectrice homogène et stable, nécessaire à la passivation de la surface. En conséquence, certains sites restent exposés à la solution agressive, ce qui accroît la réactivité du métal et diminue l'efficacité globale de l'inhibition **[1–10]**.

III.2.1.3 Influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'EBDV

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur. L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion du métal **[11].**

Afin d'évaluer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'EBDV, des essais ont été réalisés à différentes températures comprises entre 20 °C et 50 °C, pour une durée

d'immersion fixe de 4 heures, en présence et en absence de l'inhibiteur à diverses concentrations. Ces essais ont été menés sur des échantillons de fer pur dans un milieu acide de HCl 1M. L'augmentation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) avec la température est généralement attribuée à une dissolution plus rapide du métal. Elle peut également résulter d'une augmentation de la solubilité des films protecteurs formés à la surface, réduisant ainsi leur efficacité **[12]** (Figure III.1).

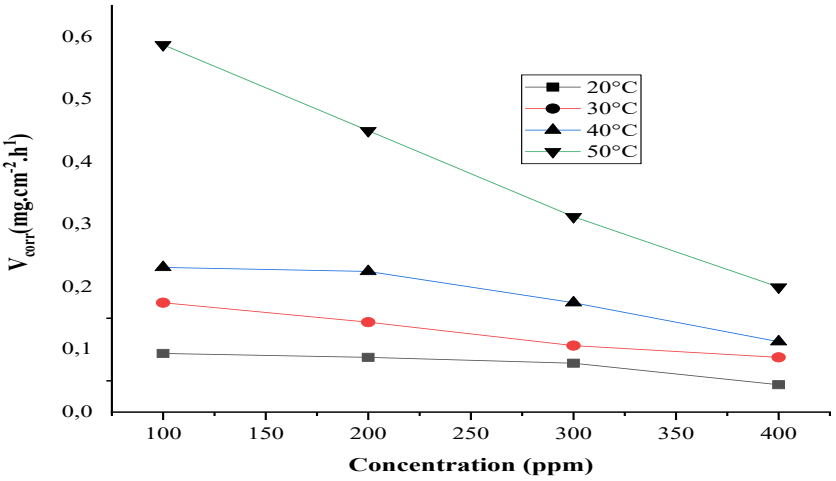


Figure III.1. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en EBDV dans une solution de HCl 1M, à différentes températures.

Tableau III.3 : Paramètres de corrosion du fer pur dans une solution de HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait EBDV, à différentes températures, déterminés par la méthode de perte de poids.

T(°C)	C (ppm)	Δm (mg)	V_{corr} (mg/cm^2.h)	θ	EI_G (%)
20	blanc	2.6	0.3250	/	/
	100	0.75	0.0938	0.7115	71.15
	200	0.70	0.0875	0.7308	73.08
	300	0.625	0.0781	0.7596	75.96
	400	0.35	0.0438	0.8654	86.54
30	blanc	14.26	0.5325	/	/
	100	1.4	0.1750	0.6714	67.14
	200	1.15	0.1438	0.7301	73.01
	300	0.85	0.1063	0.8005	80.05
	400	0.7	0.0875	0.8357	83.57
40	blanc	17.45	2.1813	/	/
	100	1.85	0.2313	0.8940	89.40
	200	1.80	0.2250	0.8969	89.69
	300	1.40	0.1750	0.9198	91.98
	400	0.90	0.1125	0.9484	94.84
50	blanc	45.2	5.6500	/	/
	100	4.70	0.5875	0.8960	89.60
	200	3.60	0.4500	0.9204	92.04
	300	2.50	0.3125	0.9447	94.47
	400	1.60	0.2000	0.9646	96.46

D'après le Tableau III.3, on remarque que :

- ✓ L'augmentation de la température provoque la diminution de l'efficacité inhibitrice montrant un phénomène de désorption, c'est-à-dire la couche protectrice formée sur la surface de l'acier par adsorption de l'extrait de la plante est détruite et n'est pas résistante. D'après Ammar et al. **[13, 14]**, ce phénomène a été expliqué par la forte sensibilité des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur.
- ✓ L'efficacité inhibitrice diminue tandis que la vitesse de corrosion augmente avec la température dans l'intervalle de 20 °C à 30 °C, pour toutes les concentrations testées. Cependant, dans la plage de 40 °C à 50 °C, on observe une augmentation significative de l'efficacité inhibitrice, bien que la vitesse de corrosion continue également d'augmenter avec la température, aussi bien en présence qu'en absence de l'extrait d'EBDV.
- ✓ Pour toutes les concentrations de l'extrait EBDV, la vitesse de corrosion augmente avec la température, mais reste inférieure à celle mesurée dans la solution acide sans inhibiteur.

Cette hausse de l'efficacité inhibitrice à haute température peut s'expliquer par une accélération plus marquée de la corrosion en absence d'inhibiteur. L'extrait agit alors comme une barrière plus efficace, accentuant l'écart entre les deux situations (avec et sans inhibiteur), ce qui se traduit par une efficacité inhibitrice apparente plus élevée.

- ✓ Dans tous les cas, il y'a une augmentation avec la perte de masse en fonction de la température. L'évolution de la perte de masse dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- ✓ L'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion du fer pur avec ce paramètre.

III.2.2 Méthodes électrochimique

III.2.2.1 Evolution du potentiel de repos en fonction du temps (OCP)

Les courbes présentées dans la figure III.2 illustrent l'évolution du potentiel en fonction du temps. Il ressort de ces courbes qu'en présence d'un inhibiteur, le potentiel se déplace vers des valeurs plus nobles par rapport à celui enregistré pour l'échantillon témoin (sans inhibiteur). Par ailleurs, le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint une valeur stable après un temps d'attente de 60 minutes, ce qui indique que le système a atteint un état d'équilibre électrochimique, permettant ainsi d'entamer les mesures dans des conditions fiables.

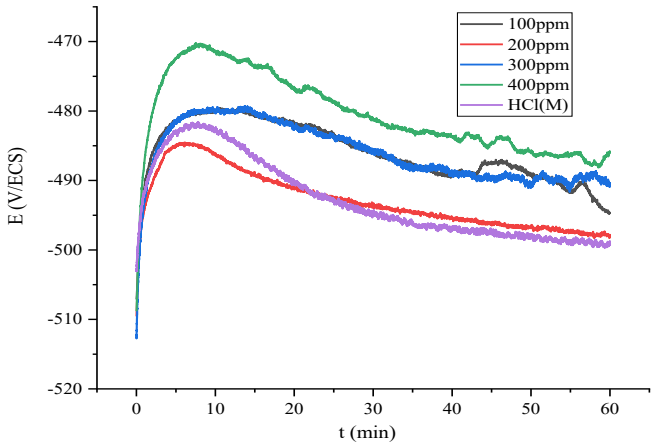


Figure III.2. Evolution du potentiel en circuit ouvert du fer pur en présence en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV à 20 °C.

III.2.2.2 Courbes de polarisation potentiodynamique

Le comportement électrochimique de l'électrode dans le milieu étudié a été évalué à l'aide des courbes intensité-potentiel (i=f(E)), enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV·s^{-1}. Le balayage débute au potentiel de corrosion et se poursuit vers des potentiels de plus en plus négatifs pour les courbes cathodiques, et vers des potentiels de plus en plus positifs pour les courbes anodiques.

Les mesures ont été effectuées sur une électrode en fer pur immergée dans un milieu corrosif aéré constitué d'une solution de HCl 1M, en l'absence et en présence de l'inhibiteur EBDV. Les courbes de polarisation anodique et cathodique correspondantes sont présentées à la figure III.3. L'analyse des résultats montre clairement que l'ajout du composé EBDV entraîne une diminution significative des densités de courant, tant anodiques que cathodiques, indiquant une action inhibitrice sur les deux processus de corrosion.

Les valeurs des principaux paramètres électrochimiques densité de courant de corrosion (i_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), pentes anodique (βa) et cathodique (βc) ainsi que les pourcentages d'efficacité de l'inhibiteur (EI_p (%)) pour différentes concentrations de EBDV sont regroupés dans le Tableau III.4.

$$EI_p(\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \qquad \textbf{(III.2)}$$

Dans cette relation, i_{corr}^{0} et i_{corr}^{inh} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion du fer pur, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodiques de Tafel, après immersion du matériau pendant 40 minutes en milieu acide respectivement en absence et en présence de l'EBDV.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBDV

T (°C)	C (ppm)	$-E_{corr}$(mV)	R_p (Ω.cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI_p (%)
20	blanc	458.5	126.84	0.1908	56.8	149.4	/
	100	455.9	169.69	0.0887	50.2	153.1	53.51
	200	439.9	219.01	0.0687	49.6	202.6	63.99
	300	445.6	347.36	0.0389	53.7	169.2	79.61
	400	467.8	1030	0.0184	71.8	114.7	90.36
30	blanc	474.4	70.04	0.3607	69.3	128.4	/
	100	459.8	130.76	0.1923	58.2	138.3	46.69
	200	464.2	116.30	0.1646	55.9	133.6	54.37
	300	464.9	158.76	0.0970	65.1	93.2	73.37
	400	452.7	310.63	0.0743	64.5	101.9	79.40
40	blanc	460.8	36.42	0.7773	63.1	128.6	/
	100	492.9	54.15	0.4734	84.3	144.8	39.10
	200	471.2	66.81	0.3765	70.2	129.3	51.56
	300	472.8	75.43	0.2971	72.4	127.6	61.78
	400	463.8	94.17	0.2206	61.8	118.8	71.62
50	blanc	474.3	22.03	0.9386	60.3	118.8	/
	100	477.1	40.57	0.4544	64.1	111.9	51.59
	200	452.9	63.42	0.2540	48.5	123.0	72.94
	300	455.5	87.11	0.2500	52.0	125.9	73.36
	400	457.1	92.28	0.2088	53.4	120.8	77.82

D'après les données du tableau III.4, il est observé qu'en présence de l'inhibiteur :

- La densité de courant de corrosion diminue, tandis que la résistance de polarisation augmente progressivement avec l'élévation de la concentration en EBDV, atteignant un maximum à 400 ppm.
- L'effet de l'inhibiteur se manifeste par une diminution des courants partiels anodiques et cathodiques, associés respectivement à la dissolution du métal via la réaction d'oxydation du fer et à la réduction des protons H^+ **[15]**.
- Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiels de corrosion sont modifiés, d'où, l'EBDV peut être classé comme inhibiteur mixtes en milieu acide **[16,17]**.
- L'efficacité inhibitrice (EI_p) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'EBDV, cette augmentation s'accompagne avec une diminution de la densité du courant qui est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait **[14]**, en formant une couche protectrice.

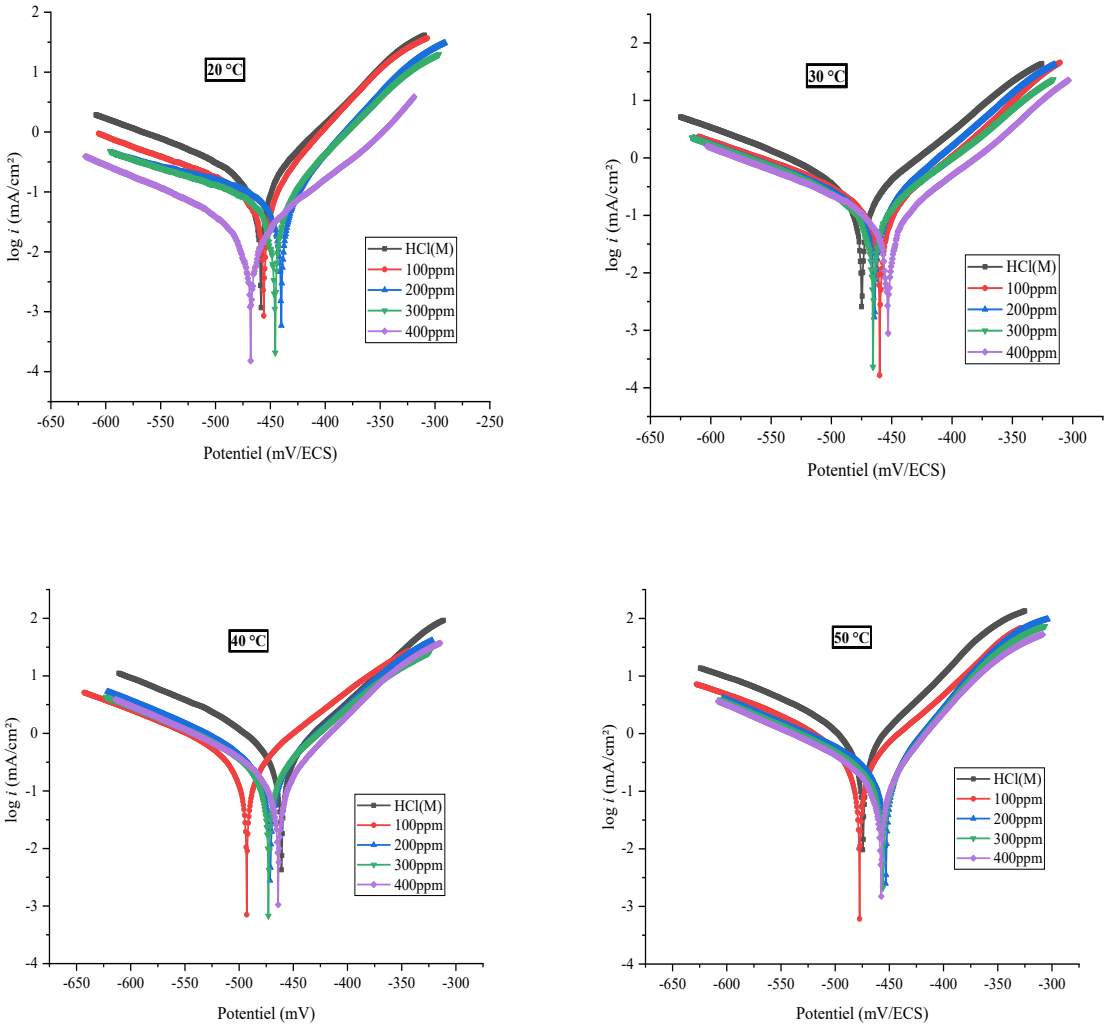


Figure III.3. Courbes de polarisation potentiodynamique relatives au fer pur dans HCl 1M à différentes concentrations de l'EBDV et à différentes températures.

III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) a été réalisée pour différentes concentrations d'inhibiteur, dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition du fer pur en milieu HCl 1 M.

Les diagrammes de Nyquist ainsi que les représentations de Bode du fer pur immergé dans la solution acide, avant et après l'ajout de différentes concentrations de l'inhibiteur EBDV, à diverses températures, ont été enregistrés après stabilisation du système en circuit ouvert pendant 40 minutes. Ces résultats sont présentés aux figures III.4 et III.5.

Tableau III.5 : Paramètres impédance- métriques du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBDV à différentes concentrations et à différentes températures.

T (°C)	C (ppm)	R_s (Ω.cm²)	R_{ct} (Ω.cm²)	C_{dl} (µF.cm²)	EI_{Imp}
20	blanc	1.891	39.40	127.6	/
	100	1.252	84.12	119.5	53.16
	200	1.085	114.2	99.19	65.50
	300	1.093	167.0	89.19	76.41
	400	0.9005	401.4	55.50	90.18
30	blanc	1.823	16.27	154.4	/
	100	1.377	33.78	148.8	51.84
	200	1.304	36.89	172.5	55.90
	300	1.583	63.74	124.8	74.47
	400	1.563	124.6	90.93	86.94
40	blanc	1.242	7.727	259.5	/
	100	1.937	13.45	149.0	42.55
	200	1.319	16.66	191.0	53.62
	300	1.767	23.03	193.4	66.45
	400	1.480	34.68	144.9	77.72
50	blanc	0.9601	3.508	286.6	/
	100	1.038	10.37	214.7	66.17
	200	1.084	12.76	174.5	72.51
	300	1.002	13.10	191.8	73.22
	400	1.081	28.54	176.1	87.71

D'après ce tableau III.5, nous constatons que :

- ✓ L'addition d'EBDV fait diminuer la valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) et augmente celle de la résistance de transfert de charges (R_{ct}). La diminution de la valeur de C_{dl} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface fer/électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice **[18, 19]**.
- ✓ Parmi les différentes concentrations d'EBDV étudiées, celle de 400 ppm se distingue par son efficacité supérieure, traduisant une couverture optimale de la surface métallique. Ainsi, cette concentration apparaît comme la concentration optimale, confirmant son rôle crucial dans la protection contre la corrosion du fer pur dans le milieu acide.
- ✓ La morphologie, la texture et l'épaisseur de ce film varient en fonction de la concentration de l'inhibiteur. En effet, à mesure que la concentration en EBDV augmente, l'adsorption devient plus marquée, ce qui se traduit par une diminution progressive de la capacité de la double couche **[20, 21]**. Ce comportement confirme

l'efficacité croissante de l'inhibiteur avec la concentration, en lien avec la formation d'une barrière plus compacte et plus isolante contre la corrosion.

Les diagrammes de Nyquist du fer pur immergé dans la solution acide sans et avec addition de différentes concentrations de l'EBDV sont présentés sur la figure III.4. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz à 10 mHz. Il ressort clairement de cette figure que chaque spectre de Nyquist se présente sous forme d'une boucle capacitive unique confirmant que la corrosion du fer pur dans HCl 1M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert, et généralement liée au comportement de la double couche **[22]**. En outre, ces diagrammes ont une forme similaire pour toutes les concentrations testées, indiquant qu'il n'y a pas de changement dans tout le mécanisme de la corrosion **[23]**. En présence de l'EBDV, le diamètre des demi cercles est plus grand que celui observé dans la solution à blanc HCl 1M et augmente avec la concentration en inhibiteur,

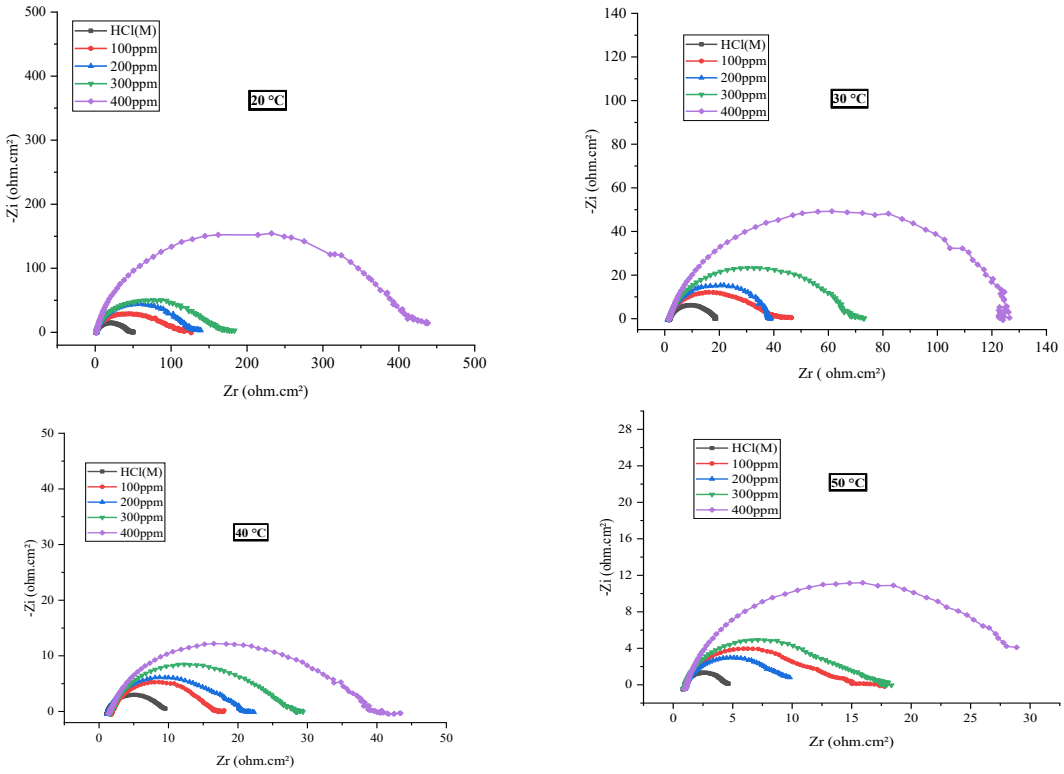
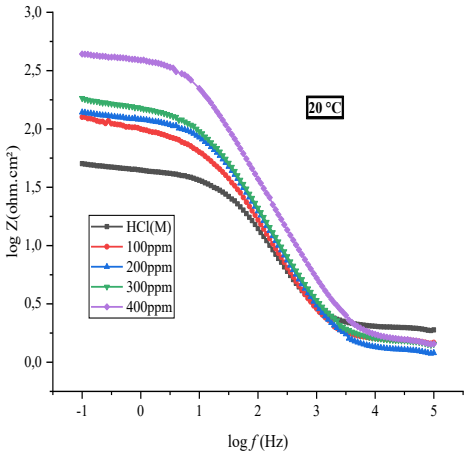
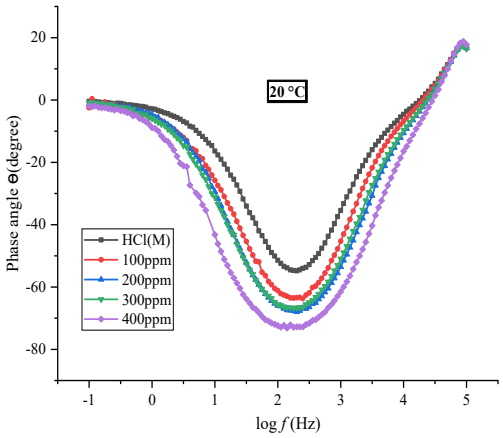


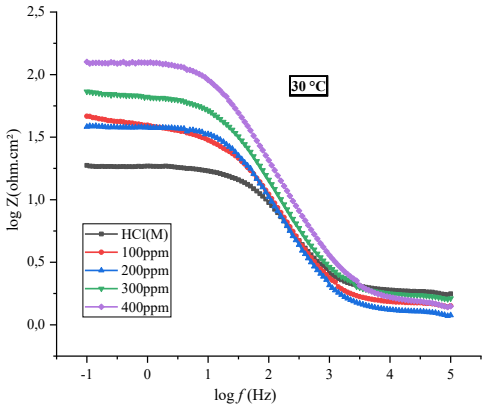
Figure III.4. Diagrammes de Nyquist du fer pur dans HCl 1M avant et après addition de l'EBDV à différentes concentrations et à différentes températures.

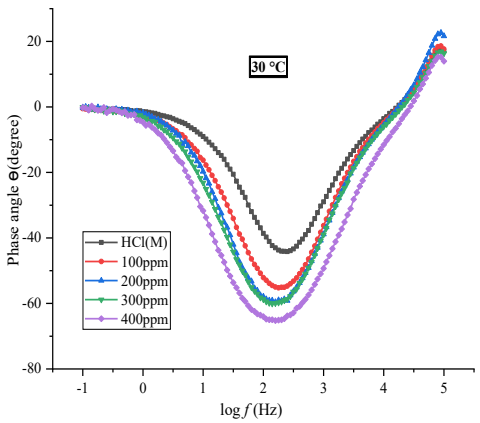
qui peut être lié à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface du fer pur par les molécules inhibitrices.

Les spectres de Bode obtenus pour le fer pur après 40 min d'immersion dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur sont présentés sur la figure III.5. D'après ces diagrammes, l'augmentation de l'impédance à basses fréquences absolues confirme la protection plus élevée avec l'élévation de la concentration en inhibiteur **[24]**. Selon les diagrammes d'angle de phase, l'augmentation de la concentration de L'EBDV dans HCl 1M provoque un déplacement de l'angle de phase vers des valeurs plus négatives, en raison de la croissance des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface du fer pur à des concentrations plus élevées. Cette adsorption conduisant à la formation d'un film mince protecteur qui inhibe la dissolution du fer pur milieu HCl 1M. Les valeurs de l'angle de phase pour l'EBDV utilisé étaient toujours supérieures à celles du blanc mais inférieures à -90°, indiquant un condensateur non idéal **[1]**. Toutes les phases présentent presque un seul sommet vers 67° au centre du domaine de fréquence, montrant qu'il y'a une seule constante de temps pour l'EBDV liée à la formation de la double couche électrique à l'interface surface/solution **[25,26]**.









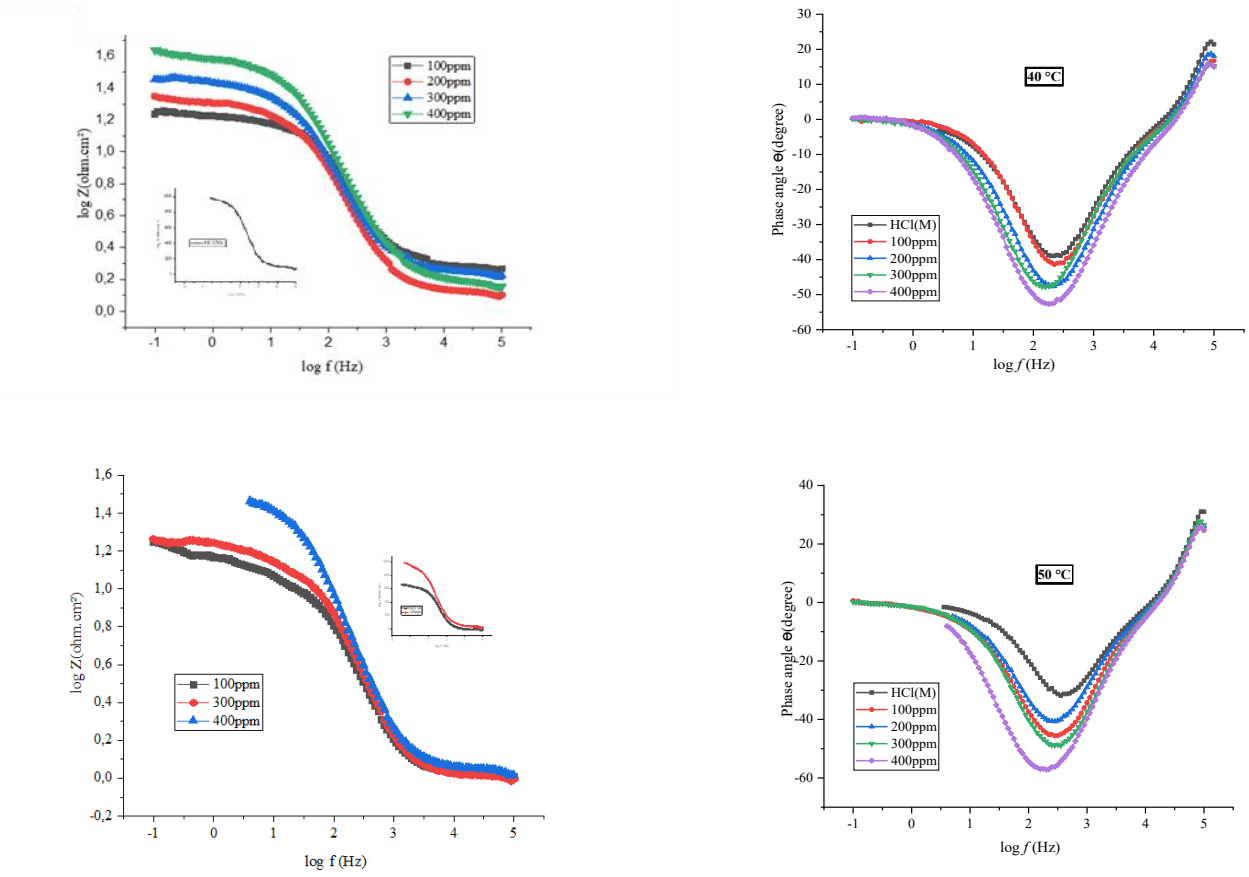


Figure III.5. Diagrammes de Bode du fer pur dans HCl 1M avant et après addition de l'EBDV à différentes concentrations et à différentes températures.

III.2.2.4 Voltammétrie cyclique (VC)

La figure III.6 présente les courbes de polarisation anodique et cathodique du fer pur immergé dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, en l'absence et en présence de l'EBDV à différentes concentrations. L'analyse de ces voltammogramme met en évidence une forte influence de l'inhibiteur sur la cinétique des réactions électrochimiques, aussi bien en zone anodique que cathodique :

- En absence d'inhibiteur, la densité de courant est nettement plus élevée, traduisant une corrosion active du fer en milieu acide.
- L'ajout progressif de l'EBDV entraîne une réduction significative des densités de courant anodique et cathodique, ce qui indique une inhibition simultanée des deux processus : la dissolution anodique du fer et la réduction cathodique des protons. Notons également que le courant diminue en présence de l'EBDV en formant un pic anodique large. La formation d'un tel pic pourrait être attribuée à l'adsorption de l'EBDV sur la

surface du fer pur **[27,28]**. Les valeurs de densité de charge ont été calculées pour les différentes solutions et à différentes températures.

- La figure III.6 montre qu'à la concentration de 400 ppm et à une température de 20 °C, l'inhibiteur EBDV entraîne la plus faible densité de courant sur l'ensemble de la plage de potentiels étudiée. Cette observation traduit une efficacité inhibitrice maximale à cette concentration. Elle suggère également une adsorption optimale des molécules inhibitrices à la surface du fer, limitant efficacement les processus d'oxydation anodique et de réduction cathodique, et assurant ainsi une protection renforcée contre la corrosion en milieu acide.
- Le décalage du potentiel de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus positives en présence de l'EBDV suggère une interaction préférentielle avec les sites anodiques, bien que l'effet global indique une inhibition mixte **[27,28]**.

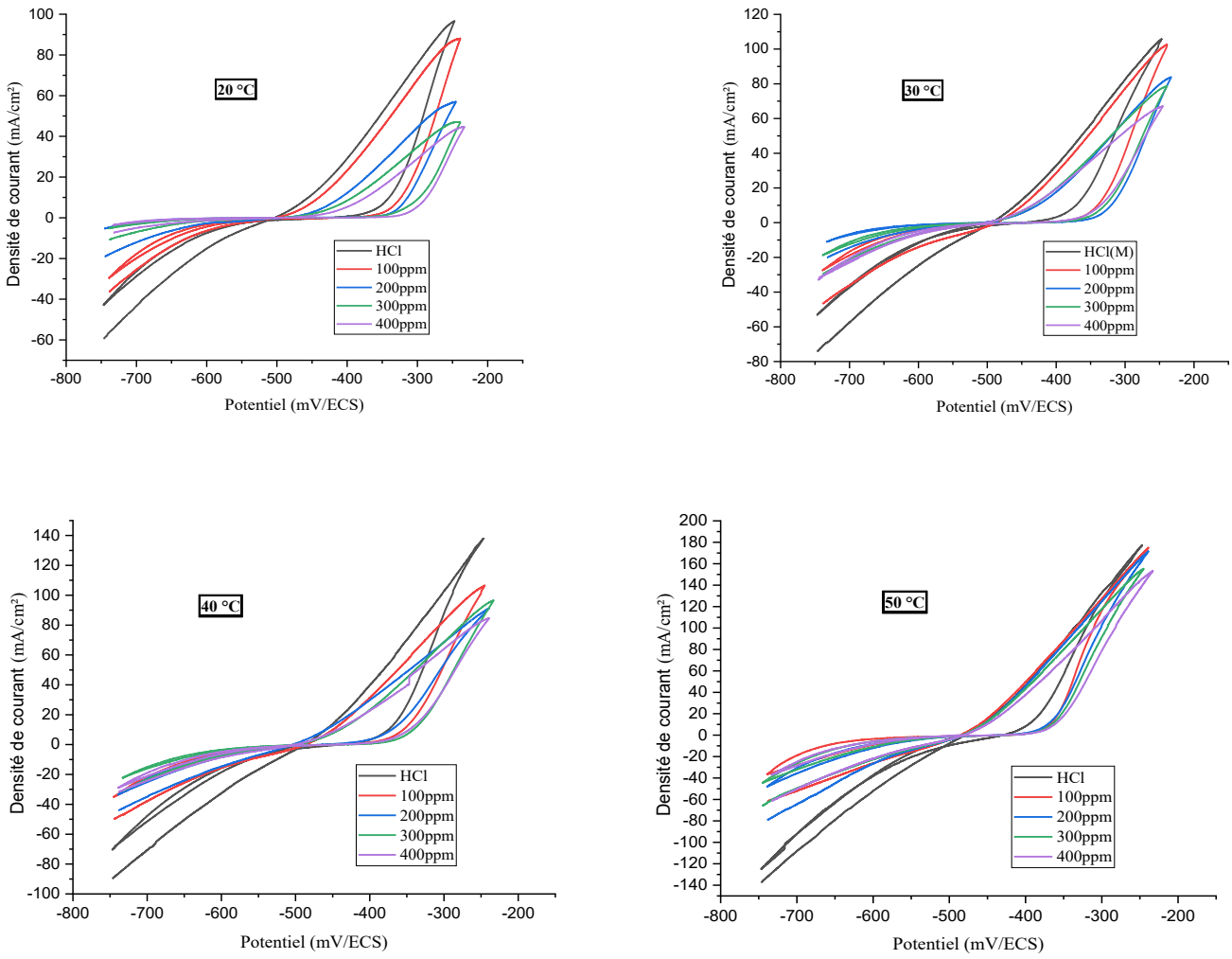


Figure III.6. Voltammogrammes cycliques du fer pur obtenus dans une solution de HCl 1M contenant différentes concentrations et à différentes températures.

Le tableau III.6 regroupe les valeurs de la densité de charge (Q_0) obtenues pour les différentes solutions testées. Il est observé que, à température ambiante, la densité de charge diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur EBDV. Cette diminution traduit l'adsorption croissante des molécules d'inhibiteur à la surface du fer pur, conduisant à la formation d'une barrière physique qui freine le transfert de charge entre l'électrode et le milieu corrosif **[2-4]**.

En revanche, lors de l'élévation de la température, on constate que la densité de charge Q_0 tend à augmenter avec la concentration de l'inhibiteur, tout en restant inférieure aux valeurs mesurées en absence d'EBDV. Ce comportement peut être attribué à une diminution partielle de l'efficacité d'adsorption de l'inhibiteur à haute température, sans toutefois entraîner une désorption complète. Ainsi, bien qu'atténuée, l'action protectrice de l'EBDV demeure perceptible, confirmant la résilience partielle de son pouvoir inhibiteur face à l'élévation thermique **[2-4]**.

Tableau III.6 : Densités de charge (Q_0) obtenues pour différentes concentrations d'EBDV dans une solution de HCl 1 M à diverses températures

T (°C)	C (ppm)	Densité de charge (Q_0) (C)
20	HCl	96,46
	100	87,64
	200	56,64
	300	46,51
	400	44,52
30	HCl	104,38
	100	102,31
	200	82,14
	300	77,78
	400	66,63
40	HCl	136,63
	100	106,75
	200	89,79
	300	95,45
	400	83,45
50	HCl	176,00
	100	174,00
	200	169,00
	300	154,00
	400	152,00

III.2.2.5 Suivi conductimétrique de la dissolution du fer pur dans HCl 1 M avec et sans EBDV

Dans le cadre de l'étude de la corrosion métallique, la conductivité joue un rôle clé en influençant la vitesse des réactions électrochimiques à l'interface métal/solution. Ainsi, elle peut être utilisée comme indicateur indirect de l'état de corrosion ou de l'efficacité d'un inhibiteur.

La figure.III.7 illustre l'évolution de la conductivité électrique d'une solution de HCl 1M, en fonction du temps d'immersion d'un échantillon de fer pur, en présence et en absence de l'inhibiteur EBDV à une concentration de 400 ppm.

En présence de l'EBDV, la conductivité débute à une valeur modérée, puis diminue progressivement au cours du temps. Cette diminution traduit une réduction effective de la corrosion du fer, due à la formation d'une couche inhibitrice à la surface métallique. En limitant la dissolution du fer en ions Fe^{2+}, l'inhibiteur réduit la concentration d'espèces ioniques dans la solution, ce qui se manifeste par une baisse mesurable de la conductivité. Cette tendance décroissante suggère soit une adsorption croissante de l'inhibiteur, soit une stabilisation de la couche protectrice formée.

En revanche, en absence d'inhibiteur, la conductivité demeure pratiquement constante durant toute la période d'immersion. Cette stabilité indique un équilibre ionique maintenu par une corrosion continue du fer, responsable d'un apport régulier en ions Fe^{2+} dans le milieu. L'absence de toute barrière protectrice permet au processus de corrosion de se dérouler librement.

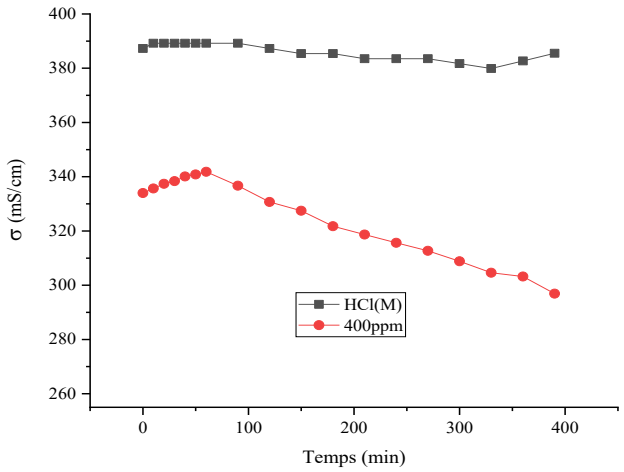


Figure III.7. Évolution de la conductivité électrique d'une solution de HCl 1 M à 20 °C, en présence et en absence de 400 ppm d'EBDV, lors de l'immersion d'une lame de fer pur.

III.2.3 Détermination des énergies d'activation

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur. En effet, l'énergie d'activation (Ea) été déterminée en utilisant les valeurs de la densité de courant (i_{corr}) obtenues à partir des courbes de polarisation **[29]**.

$$ln\, i_{corr} = ln\, A - \frac{E_a}{RT} \qquad \textbf{(III.3)}$$

Dans cette relation, "***Ea» représente*** l'énergie d'activation, "$\boldsymbol{i_{corr}}$" la vitesse de corrosion obtenue à partir des mesures de polarisation, *"A"* le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, "R" la constante des gaz parfaits et "T" la température.

La variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ($ln\, i_{corr}$ = f (1/T)) est représentée sur la figure III. 8. Cette variation est une droite pour les différentes concentrations sans et en présence de l'EBDV. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation en absence et en présence de l'EBDV à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs de l'énergie d'activation en absence et en présence de l'EBDV sont représentées dans le tableau III.7.

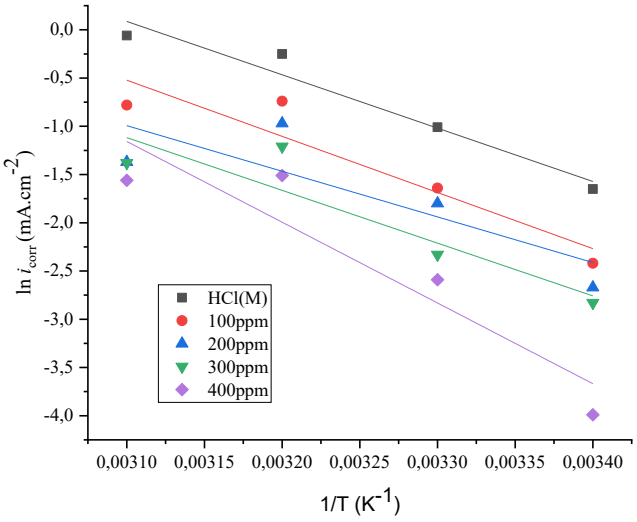


Figure III.8. La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBDV.

Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence de l'EBDV qu'en leur absence. A partir de ces résultats, il est évident que l'ajout d'un inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente. En 1965, Radovici **[30]** proposa un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_{ainh}). Il distingua :

- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ainh} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ainh} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ainh} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

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

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad \textbf{(III.4)}$$

Dans cette relation, $\boldsymbol{h}$ est la constante de Planck, $\boldsymbol{N}$ le nombre d'Avogadro, $\boldsymbol{\Delta H_a^0}$ l'enthalpie d'activation et $\boldsymbol{\Delta S_a^0}$ l'entropie d'activation.

La variation de $ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (figure III.9), avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)$ et une ordonnée égale à $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R}\right]$ à l'origine. Les valeurs de $\boldsymbol{\Delta H_a^0}$ et $\boldsymbol{\Delta S_a^0}$ ont été calculées et énumérées dans le tableau III.7.

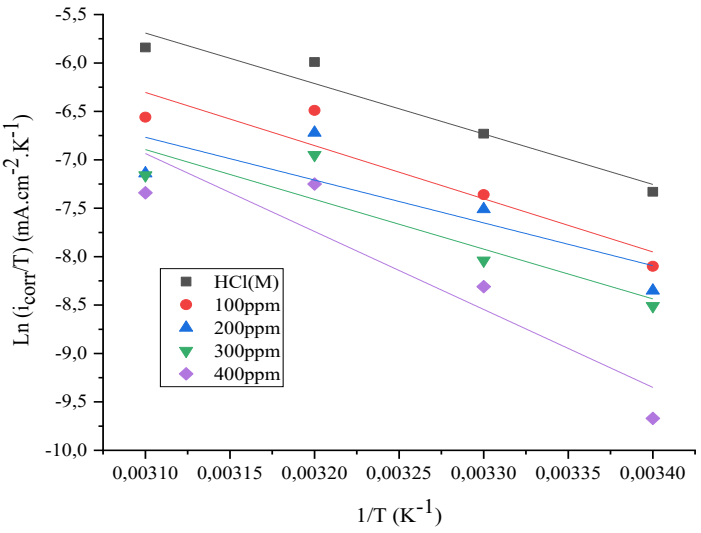


Figure III.9. Variation de ln $(\frac{icorr}{T})$ en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations de EBDV.

Tableau III.7: Paramètres d'activation (E_a, ΔH_a et ΔS_a) du processus de corrosion du fer pur dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBDV

Concentration (ppm)	E_a (Kj.mol $^{-1}$)	$\Delta H°_a$ (kj.mol^{-1})	$\Delta S°_a$ (J.mol^{-1})
blanc	53,474	50,957	-84,858
100	63,768	61,251	-56,098
200	64,850	62,333	-54,298
300	77,393	74,877	-16,570
400	94,793	92,276	272,050

D'après le tableau III.7, on peut constater que :

En présence d'inhibiteurs, $\Delta H_a{}^0$ montre des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de la solution non inhibée. Les signes positifs des enthalpies ($\Delta H_a{}^0$) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du fer pur **[31,32]**. En ce qui concerne l'entropie d'activation, les valeurs négatives d'EBDV révèle que l'étape déterminant le taux d'activation représente une association plutôt qu'une dissociation, démontrant ainsi une réduction du désordre **[33]**.

III.2.4 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est généralement attribuée à leur capacité à s'adsorber sur la surface métallique. Dans ce contexte, l'étude des isothermes d'adsorption constitue un outil complémentaire essentiel permettant de mieux comprendre le mécanisme électrochimique sous-jacent à cette adsorption.

Afin d'identifier le modèle d'adsorption le plus adapté à notre système, plusieurs isothermes classiques ont été testés : Langmuir, Temkin, Frendlich et Frumkin. Les figures III.10, III.11, III.12 et III.13 illustrent les courbes correspondantes, établies à 20 °C à partir des valeurs d'efficacité inhibitrice obtenues à partir des courbes de polarisation.

Ces représentations permettent d'évaluer la nature des interactions entre les molécules d'inhibiteur (EBDV) et la surface du fer pur, ainsi que le mode de recouvrement de cette dernière (monocouche ou multicouche, interactions attractives ou répulsives, etc..).

La valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{inh}}{i_{corr}} \qquad \textbf{(III.5)}$$

Selon les isothermes d'adsorption étudiés, le taux de recouvrement de la surface métallique par l'inhibiteur, noté θ, est relié à la concentration de l'inhibiteur (C_{inh}) par des équations spécifiques à chaque modèle. Ces relations mathématiques, qui permettent de tester

la validité des différents types d'isothermes (Langmuir, Temkin, Frendlich, Frumkin.), ont été présentées et discutées en détail dans le Chapitre I.

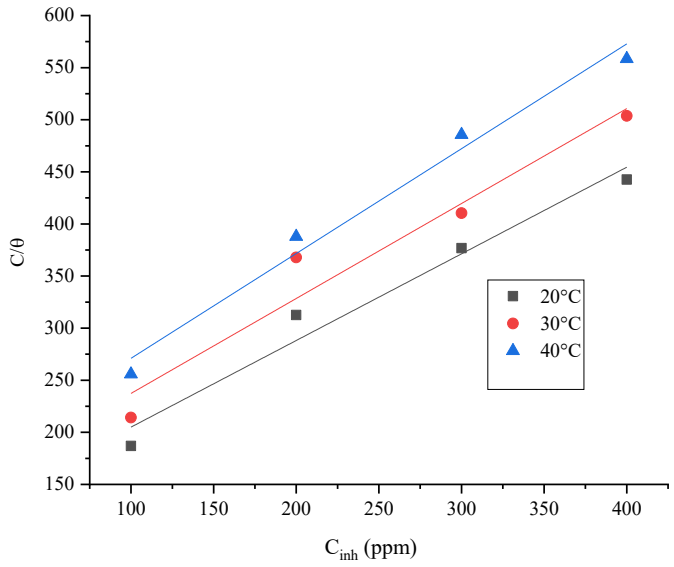


Figure III.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.

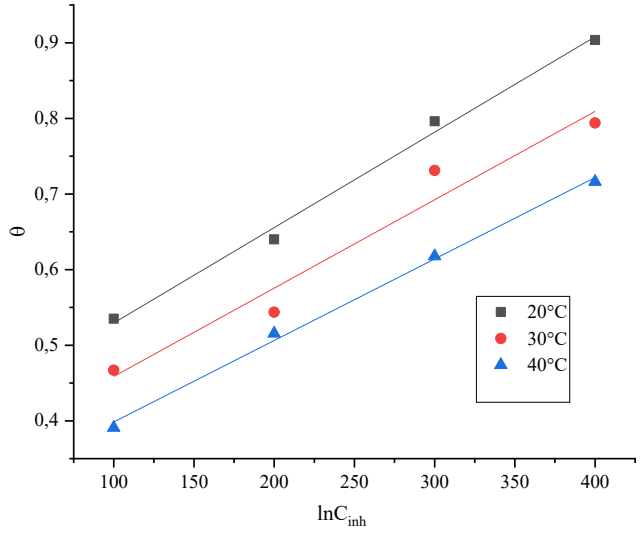


Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Temkin du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.

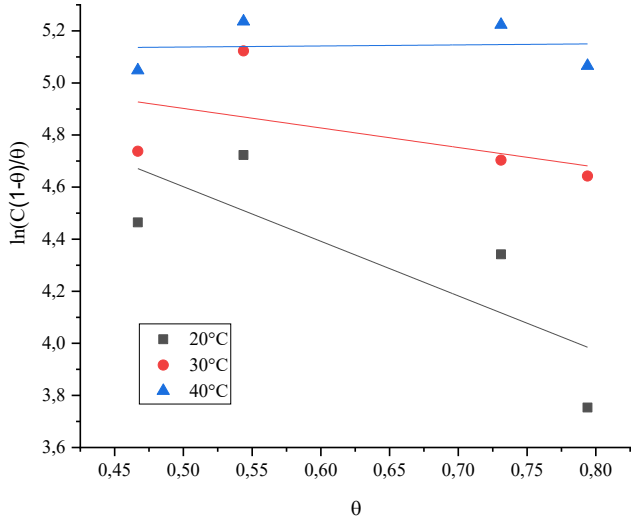


Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Frumkin du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.

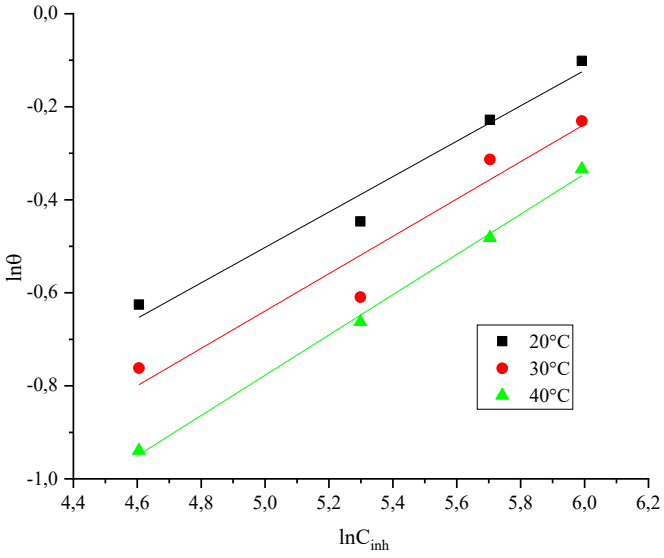


Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Freundlich du fer pur dans HCl 1M en présence de l'EBDV à différentes températures.

Les coefficients de corrélation (R^2) ont été utilisés pour choisir l'isotherme la plus représentative (Tableau III.8).

Tableau III.8 : Les valeurs de coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin à différentes températures.

T (°C)	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Freundlich R^2	Isotherme de Frumkin R^2
20	0.9473	0.9894	0.9712	0.6192
30	0.9187	0.9492	0.9388	0.2813
40	0.9797	0.9829	0.9972	0.0039

Après avoir tracé les différentes isothermes à plusieurs températures, il ressort que le modèle d'isotherme de Langmuir fournit le meilleur ajustement aux données expérimentales. En effet, les coefficients de corrélation (R^2) obtenus dans ce cas sont les plus proches de l'unité, ce qui indique une meilleure adéquation entre le modèle théorique et le comportement d'adsorption observé. Ce résultat suggère que l'adsorption de l'inhibiteur EBDV sur la surface du fer pur suit une interaction modérée entre les molécules adsorbées, comme le prédit le modèle de Langmuir.

Selon l'isotherme de Langmuir, $\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right)$ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \textbf{(III.5)}$$

Les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) qui sont portées sur le tableau III.9 ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC_{inh} \quad \textbf{(III.6)}$$

Tableau III.9 : Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures

Température (K)	K_{ads} (l.mg^{-1})
293	$6{,}827\times10^{-3}$
303	$6{,}233\times10^{-3}$
313	$5{,}902\times10^{-3}$

Nous remarquons que les valeurs de K diminuent en fonction de la température (Tableau III.9). La constante d'équilibre K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{C_s} exp \frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT} \quad \textbf{(III.7)}$$

R : est la constante des gaz parfaits = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}

T : est la température en Kelvin.

Cs : est la concentration de l'eau dans la solution (10^6 mg. L^{-1}).

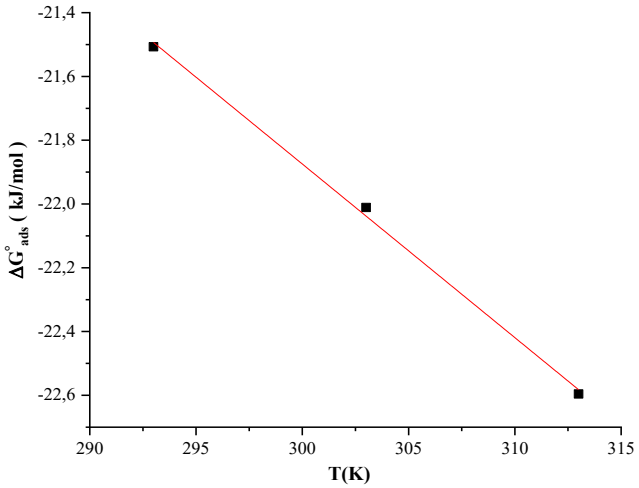


Figure III.14. Evolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température.

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure III.14) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption $\boldsymbol{\Delta H^0_{ads}}$ et l'entropie standard d'adsorption $\boldsymbol{\Delta S^0_{ads}}$ en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmoltz.

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \qquad \textbf{(III.8)}$$

L'évolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour l'EBDV, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Paramètre thermodynamique de l'EBDV en milieu HCl 1M pour différentes températures

Température (K)	K_{ads} (l.mg^{-1})	ΔG^0_{ads}(kJ.mol^{-1})	ΔH^0_{ads} (kJ.mol^{-1})	ΔS^0_{ads} (kJ.mol^{-1}.K^{-1})
293	6,827×10^{-3}	-21,507	-5,540	0,0545
303	6,233×10^{-3}	-22,011		
313	5,902×10^{-3}	-22,596		

D'après le Tableau III.10, dans les mêmes conditions on constate que : Les valeurs de K_{ads} de l'EBDV diminuent avec l'augmentation de la température. Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Habituellement, les valeurs de ΔG^0_{ads}, voisines de -20 kJ/mol ou inférieures sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargés (adsorption physique) tandis que celles proches plus négatives que –40 kJ/ mol impliquent un transfert de charges entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin

de forme rune liaison de coordination (chimisorption) **[34,35]**. Dans notre cas les valeurs de ΔG_{ads}^{0}calculées varient entre -21,507 et -22,596 kJ/mol (Tableau. III. 10). Ce qui suggère que l'adsorption de cet extrait sur la surface du fer pur est de type physique à différentes températures.

En plus, la valeur ΔH_{ads}^{0} donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. La valeur négative de ΔH_{ads}^{0} indique que le processus d'adsorption est exothermique. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{0}>$ 0) est attribué explicitement à la chimisorption **[36]**, tandis que la réaction exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{0}<$ 0) peut impliquer une physisorption ou une chimisorption ou bien encore au mélange des deux **[37]**. Dans notre cas, La valeur de l'enthalpie calculée à partir de l'équation de Gibbs Helmoltz est de l'ordre de -5,540 kJ/mol, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ce dernier sur la surface du fer pur confirmant la physisorption. Cela peut être aussi expliqué par la diminution de l'efficacité inhibitrice en augmentant la température. Nous remarquons que ΔS_{ads}^{0} en présence de l'EBDV est positive. Cela signifie qu'il y a une augmentation de désordre qui accompagne l'adsorption des molécules d'inhibiteur, venant de la solution, sur la surface du métal **[38].**

III.2.5 Analyse topographique du fer pur par microscopie électronique à balayage en présence d'EBDV

Les figures III.15a, III.15b et III.15c présentent la morphologie de surface de lames de fer pur à 20 °C, observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

- La figure III.15a montre la surface du fer pur à l'état brut, immédiatement après polissage, avant toute immersion dans un milieu corrosif. On y observe une surface lisse, marquée par des stries régulières issues du polissage, sans signe apparent de dégradation.
- La figure III.15b illustre la surface après 4 heures d'immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl 1 M) à 20 °C. On remarque une surface fortement altérée, présentant des zones d'attaque marquées, caractéristiques d'un phénomène de corrosion active en l'absence d'inhibiteur.
- En revanche, la figure III.15c correspond à la surface d'un échantillon similaire immergé pendant 4 heures à 20 °C dans une solution d'HCl 1 M contenant 400 ppm d'extrait d'EBDV. La surface apparaît nettement plus lisse, avec une altération beaucoup moins prononcée, ce qui suggère une protection efficace contre la corrosion.

Ces observations confirment que l'extrait d'EBDV joue un rôle inhibiteur en formant un film organique adsorbé, stable, adhérent et insoluble, qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface métallique, réduisant ainsi significativement la corrosion.

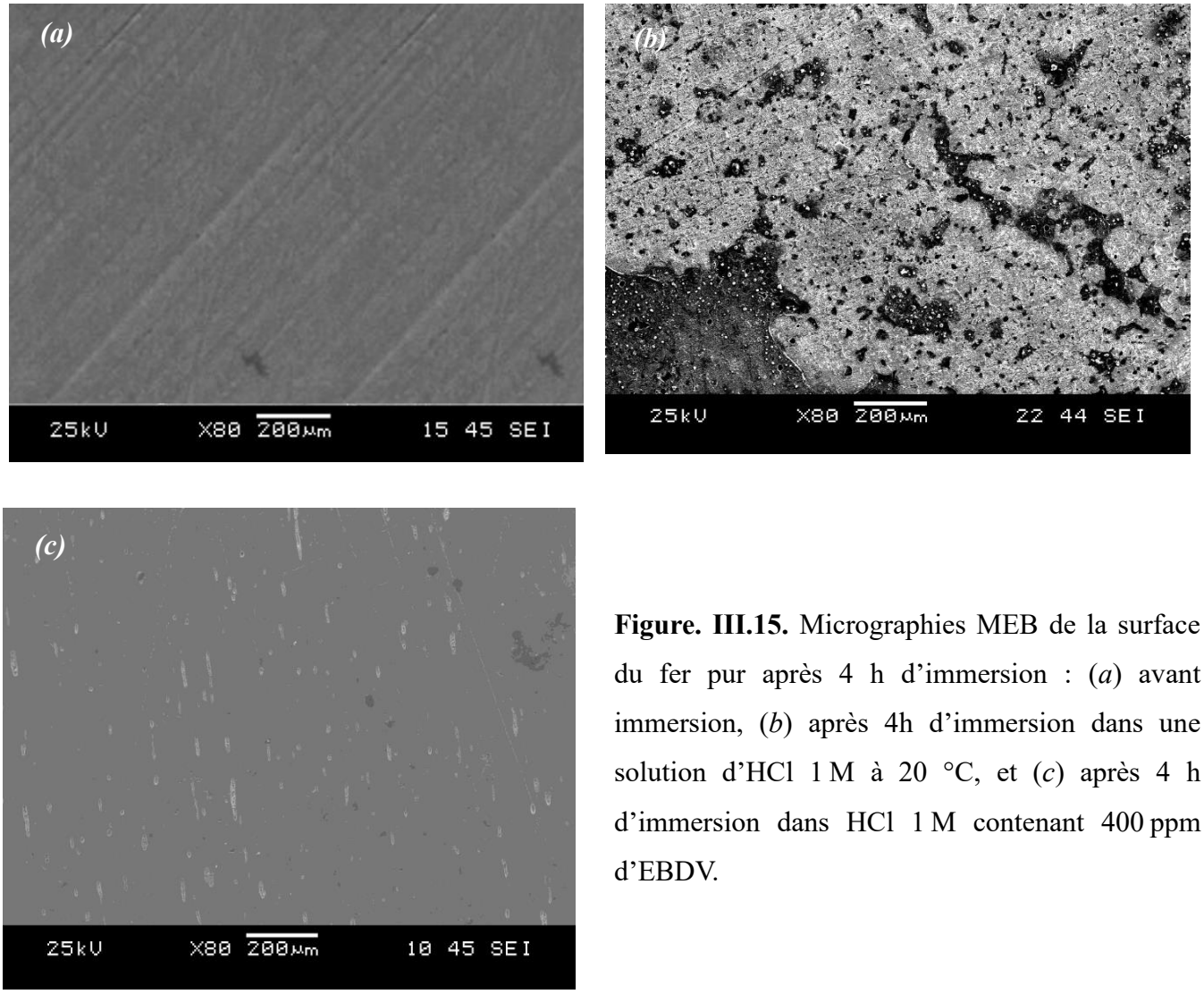


Figure. III.15. Micrographies MEB de la surface du fer pur après 4 h d'immersion : (*a*) avant immersion, (*b*) après 4h d'immersion dans une solution d'HCl 1 M à 20 °C, et (*c*) après 4 h d'immersion dans HCl 1 M contenant 400 ppm d'EBDV.

Partie II

III.3. Évaluation des propriétés inhibitrices de corrosion de l'extrait butanolique de *Ephédra major* en milieu acide HCl 1 M

En reprenant les conditions expérimentales appliquées à l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait butanolique de *Dittrichia viscosa*, nous avons évalué son efficacité anticorrosive sur le fer pur.

III.3.1 Étude gravimétrique

III.3.1.1 Influence du temps d'immersion

Le tableau III.11 présente l'évolution de la vitesse de corrosion ainsi que de l'efficacité inhibitrice de l'EBEM en fonction du temps d'immersion (1 à 5 heures) du fer pur dans une solution de HCl 1 M contenant l'inhibiteur.

Tableau III.11 : Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion du fer pur dans une solution de HCl 1 M en présence de 300ppm de l'EBEM.

Temps (h)	Δm_{corrG} (mg)	V_{corrG} (mg .cm^{-2}.h^{-1})	Δm_{inhG} (mg)	V_{inhG} (mg .cm^{-2}.h^{-1})	EI_G (%)
1	0,8750	0,4375	0,2000	0.2000	54.29
2	0,9750	0,2438	0,4000	0.1000	58.98
3	1,7000	0,2833	0,2000	0.0330	88.35
4	2,6000	0,3250	0,3300	0.0413	87.29
5	3,1500	0,3150	0,4500	0.0450	85.71

Les résultats du tableau III .11 indiquent que l'efficacité inhibitrice de l'EBEM reste stable jusqu'à 180 minutes d'immersion, traduisant la formation d'un film protecteur durable et adhérent sur le fer pur. Cette performance confirme la forte interaction entre les composés actifs de l'extrait et la surface métallique, et souligne le potentiel de l'EBEM comme inhibiteur efficace en milieu HCl 1 M.

III.3.1.2 Influence de la concentration

Après 3 heures d'immersion à 20 °C, l'efficacité inhibitrice de l'EBEM augmente avec la concentration, atteignant 91,18 % à 200 ppm, grâce à une adsorption efficace sur la surface du fer pur (Tableau.III.12). Au-delà de cette concentration, l'efficacité diminue, probablement en raison d'une saturation de la surface et d'une adsorption désordonnée, limitant la formation d'un film homogène.

Tableau III.12 : Influence de la concentration de l'EBEM sur l'efficacité inhibitrice

C(ppm)	Δm/S (mg.cm^{-2})	V_{inhG} (mg.cm^{-2}.h^{-1})	V_{corrG} (mg.cm^{-2}.h^{-1})	EI$_G$ (%)
100	0.3667	0.0611	0.2833	78.43
200	0.1500	0.0250	0.2833	91.18
300	0.2000	0.0330	0.2833	88.35

III.3.2 Méthodes électrochimique

III.3.2.1 Évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP)

La figure III.16 montre qu'en présence de l'inhibiteur, le potentiel à circuit ouvert se déplace vers des valeurs plus nobles par rapport à celui enregistré en absence d'inhibiteur. Ce déplacement traduit une réduction de l'activité corrosive. Par ailleurs, la stabilisation du

potentiel de l'électrode de travail après environ 30 minutes indique l'établissement d'un équilibre électrochimique, condition nécessaire à des mesures fiables.

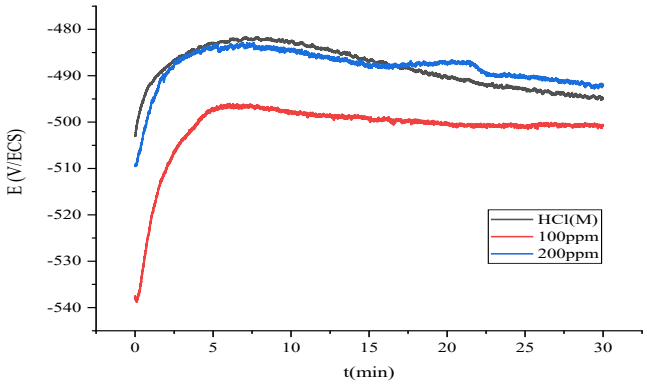


Figure III.16. Evolution du potentiel en circuit ouvert du fer pur en présence en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM à 20 °C.

III.3.2.2 Courbes de polarisation potentiodynamique

Le comportement électrochimique de l'électrode a été analysé par des courbes intensité-potentiel, enregistrées à une vitesse de balayage de 1 mV/s. Ces courbes montrent que l'ajout de l'extrait EBEM entraîne une réduction notable des densités de courant anodique et cathodique, traduisant un effet inhibiteur efficace sur les processus de corrosion. Les paramètres électrochimiques obtenus (E_{corr}, i_{corr}, βa, βc) et les pourcentages d'efficacité (EI_P%) sont résumés dans le tableau III.13, mettant en évidence l'efficacité croissante de l'EBEM avec la concentration.

Tableau III.13 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM

T(°C)	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	R_p (Ω.cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	β_a(mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI_P (%)
20	blanc	458.5	126.84	0.1908	56.8	149.4	/
	100	432.9	207.71	0.0601	48.9	97.7	68.50
	200	424.0	312.15	0.0481	66.8	130.6	74.79
30	blanc	474.4	70.04	0.3607	69.3	128.4	/
	100	439.7	91.13	0.1127	45.5	118.8	68.76
	200	440.7	112.58	0.1071	44.3	90.3	70.31
40	blanc	460.8	36.42	0.7773	63.1	128.6	/
	100	472.7	58.39	0.3370	67.0	125.2	56.64
	200	483.4	45.85	0.2863	71.0	86.2	63.16
50	blanc	474.3	22.03	0.9386	60.3	118.8	/
	100	478.9	27.97	0.4656	75.4	88.7	50.39
	200	470.4	27.75	0.4397	75.9	85.4	53.15

D'après les données du tableau III.13, il est observé qu'en présence de l'inhibiteur :

- L'ajout de l'inhibiteur EBEM réduit significativement la densité de courant de corrosion, indiquant une bonne protection du fer pur.
- La résistance de polarisation augmente avec la concentration en EBEM, atteignant un maximum à 200 ppm.
- EBEM agit comme un inhibiteur mixte, en diminuant les courants anodiques et cathodiques.
- L'efficacité inhibitrice (EI_P) augmente avec la concentration de l'extrait, grâce à une adsorption renforcée des molécules sur la surface métallique.
- Un film protecteur se forme, limitant l'accès des agents corrosifs et assurant une bonne passivation du métal **[39]**.

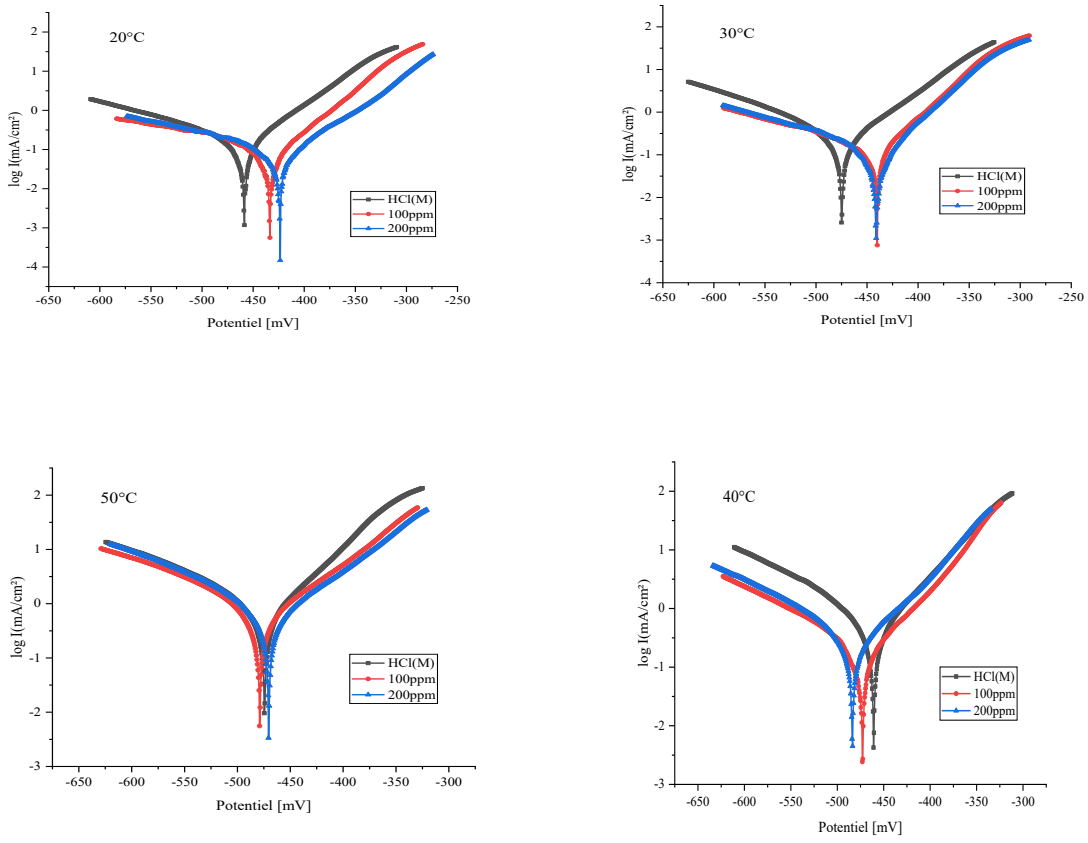


Figure III.17. Courbes de polarisation potentiodynamique du fer pur dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations d'EBEM à diverses températures.

III.2.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

L'impédance électrochimique au potentiel de corrosion a été étudiée pour différentes concentrations de l'inhibiteur EBEM, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de corrosion et d'inhibition du fer pur en milieu HCl 1 M. Les diagrammes de Nyquist et de Bode

ont été enregistrés à différentes températures, avant et après l'ajout de l'inhibiteur, après stabilisation du système à circuit ouvert pendant 15 minutes. Les résultats sont présentés dans les figures III.18 et III.19.

Tableau III.14 : Paramètres impédance- métriques du fer pur dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de l'EBEM à différentes concentrations et à différentes températures

T (°C)	C(ppm)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$C_{dl}(\mu F.cm^2)$	EI_{Imp} (%)
20	blanc	1.891	39.40	127.6	/
	100	1.252	105.6	75.3	62.69
	200	1.027	194.6	91.59	79.75
30	blanc	1.823	16.37	154.4	/
	100	1.659	41.87	120	61.14
	200	0.7631	84.95	104.9	80.85
40	blanc	1.242	7.727	259.5	/
	100	0.9988	13.74	231.6	43.76
	200	1.049	18.16	175.2	57.45
50	blanc	0.9061	3.508	286.6	/
	100	1.103	6.125	259.8	42.73
	200	1.283	7.763	258.3	54.81

D'après ce tableau III.14, nous constatons que :

- L'addition de l'inhibiteur EBEM réduit la capacité de la double couche (C_{dl}) et augmente la résistance au transfert de charge (R_{ct}), ce qui témoigne de l'adsorption des molécules d'EBEM à l'interface fer/électrolyte.
- Cette adsorption conduit à la formation d'un film protecteur qui freine le processus de corrosion.
- La concentration de 200 ppm d'EBEM montre la meilleure performance inhibitrice, suggérant une couverture quasi complète de la surface du métal.
- L'augmentation de la concentration en EBEM améliore l'efficacité inhibitrice, grâce à la formation d'un film plus dense et isolant.
- Les diagrammes de Nyquist (figure III.18) présentent une seule boucle capacitive, indiquant un mécanisme de corrosion dominé par le transfert de charge.
- Les formes similaires des courbes pour toutes les concentrations testées montrent qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de corrosion.
- Le diamètre des demi-cercles augmente avec la concentration en EBEM, traduisant une résistance accrue à la corrosion.

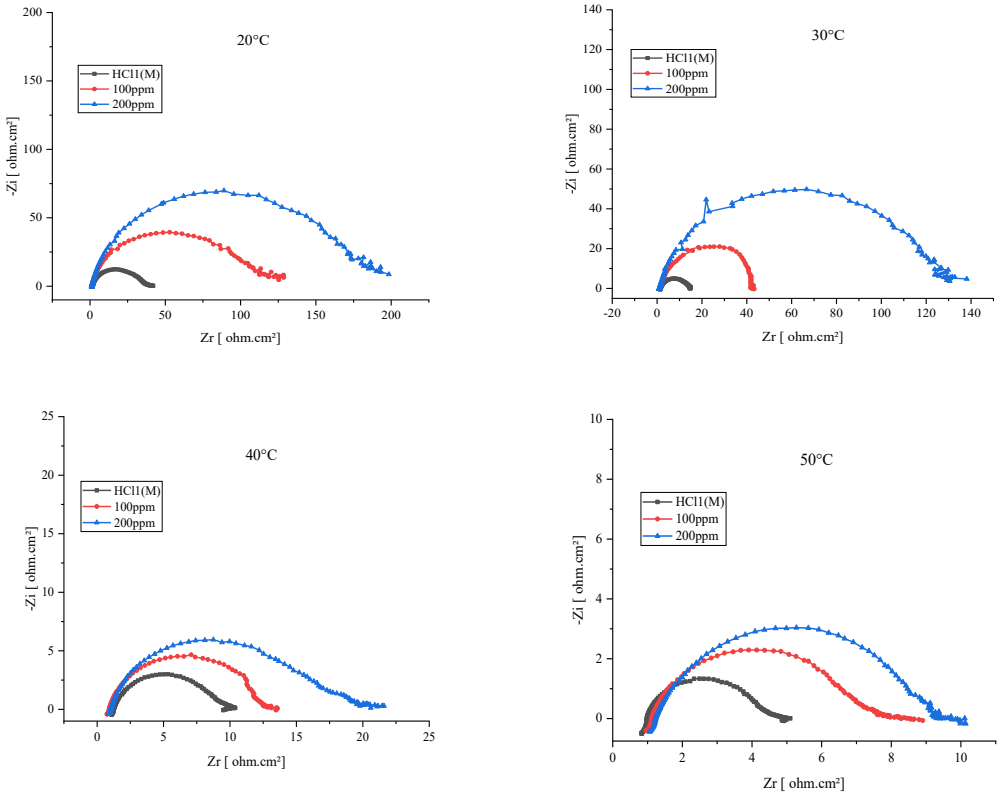
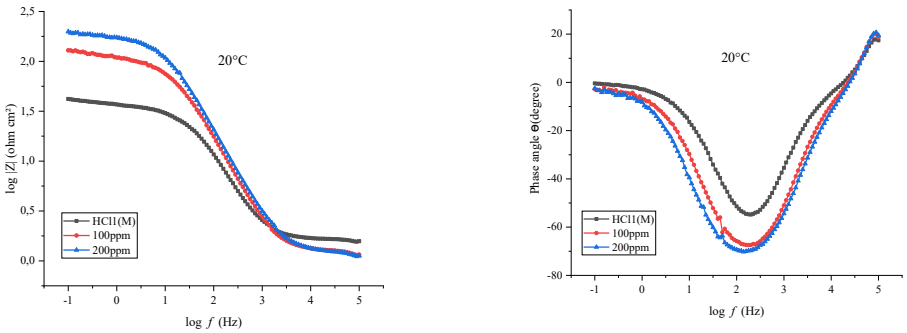


Figure III.18. Diagrammes de Nyquist du fer pur dans HCl 1 M, avant et après l'ajout de l'EBEM, à différentes concentrations et températures.

Les spectres de Bode (figure III.19) révèlent une augmentation de l'impédance aux basses fréquences et un déplacement de l'angle de phase vers des valeurs plus négatives avec la concentration en EBEM, traduisant une adsorption accrue sur la surface du fer. Ce comportement capacitif reflète la formation d'un film protecteur limitant la corrosion en milieu acide.



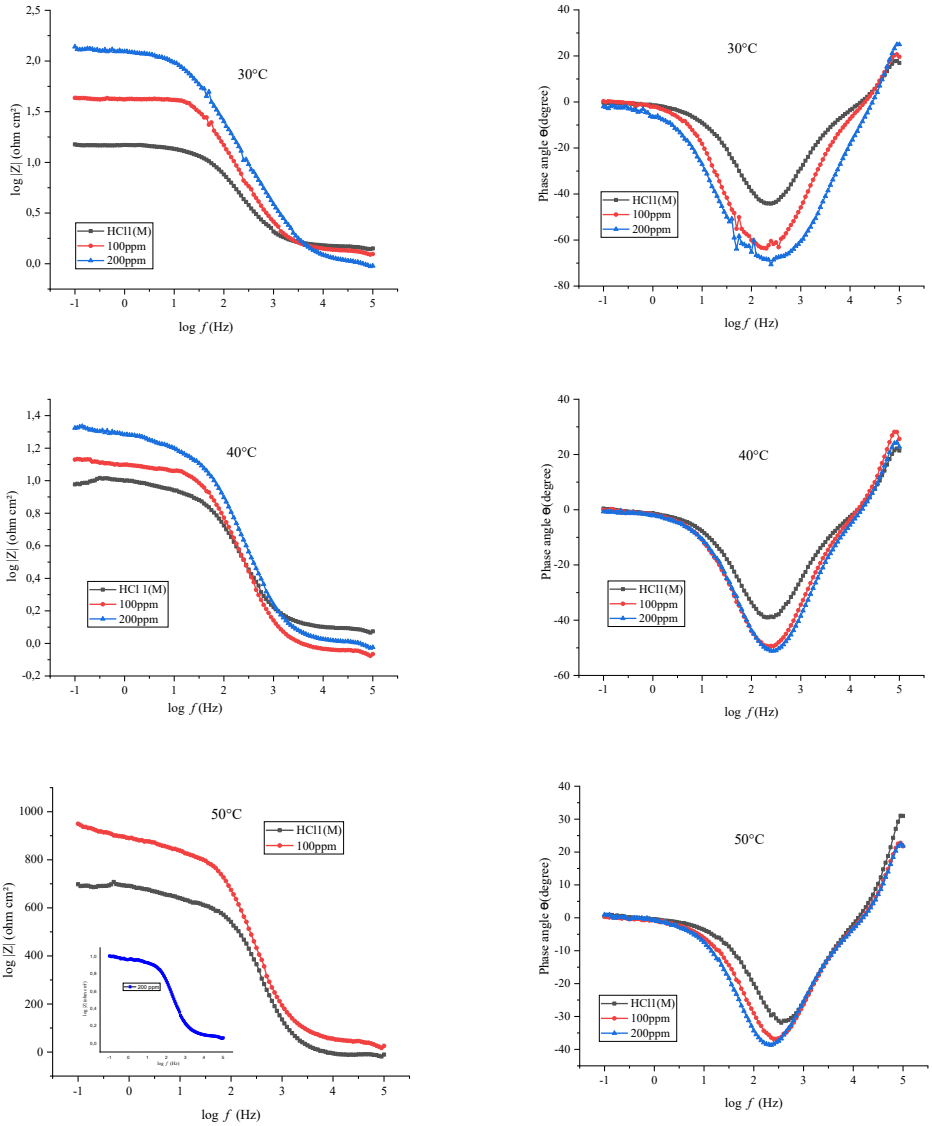


Figure III.19. Diagrammes de Bode du fer pur dans HCl 1 M, avant et après ajout de l'EBEM, à différentes concentrations et températures.

III.3.2.4 Voltammétrie cyclique (VC)

La figure III.20 présente les courbes de polarisation anodique et cathodique du fer pur dans HCl 1 M, avec et sans EBEM. En absence d'inhibiteur, une densité de courant élevée traduit une corrosion active. L'ajout d'EBEM réduit significativement les densités de courant anodique et cathodique, indiquant une inhibition mixte. Un large pic anodique suggère une adsorption de l'inhibiteur sur le métal. À 200 ppm et 20 °C, l'inhibition est maximale, confirmant la formation d'un film protecteur efficace. Le léger décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives reflète une action dominante sur la réaction anodique.

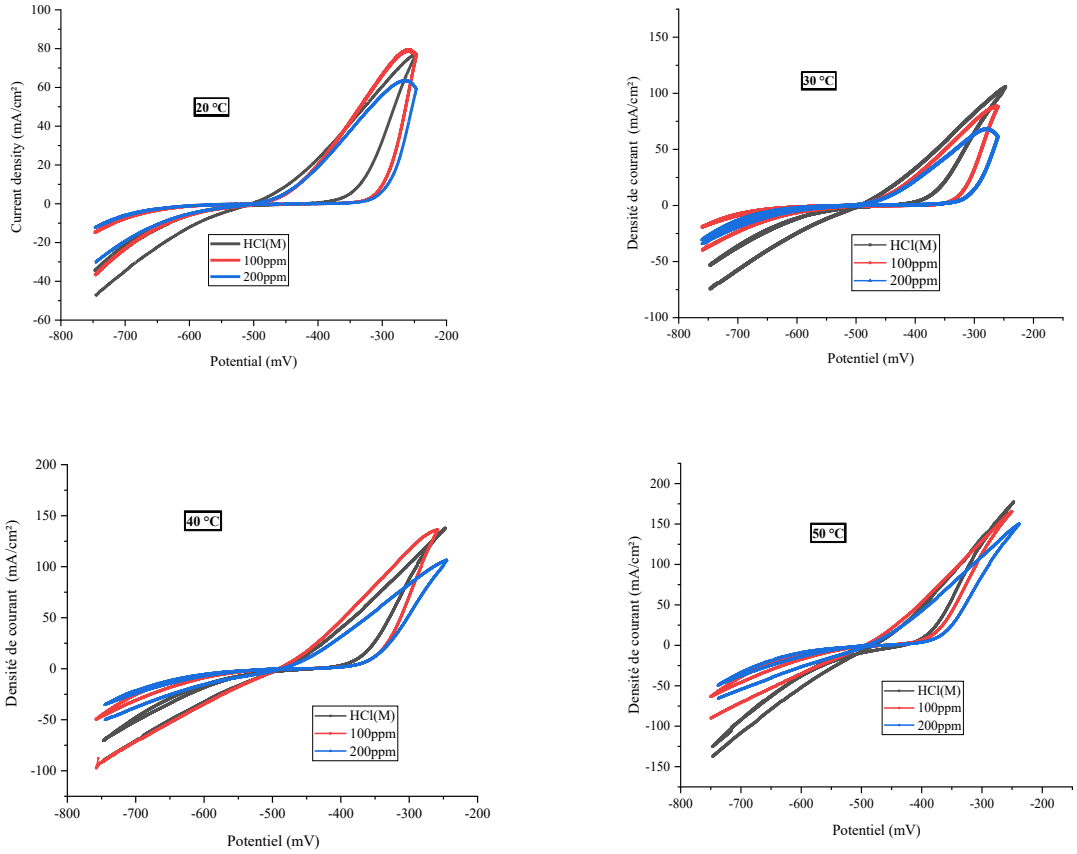


Figure III.20. Voltammogrammes cycliques du fer pur dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations d'EBEM à diverses températures.

Le tableau III.15 montre une diminution de la densité de charge Q_o avec l'augmentation de la concentration en EBEM à température ambiante, traduisant une adsorption efficace. À température élevée, Q_o augmente légèrement tout en restant inférieure à celle du blanc, indiquant une adsorption partielle mais toujours active, confirmant la persistance de l'effet inhibiteur.

Tableau III.15 : Densités de charge (Q_0) obtenues pour différentes concentrations d'EBEM dans une solution de HCl 1 M à diverses températures

T (°C)	C (ppm)	Densités de charge (Q_0) (C)
20	HCl	96,46
	100	78,65
	200	59,05
30	HCl	104,38
	100	88,27
	200	63,03
40	HCl	136,63
	100	132,31
	200	106,50
50	HCl	176,00
	100	165,00
	200	145,00

III.3.2.5 Suivi conductimétrique de la dissolution du fer pur dans HCl 1 M avec et sans EBEM

La figure III.21 montre que la conductivité de la solution de HCl 1 M augmente initialement avec le temps d'immersion du fer pur, en raison de la libération d'ions Fe^{2+} dans le milieu. En présence d'EBEM (200 ppm), cette augmentation est plus marquée au début, traduisant une interaction initiale avec la surface métallique. Toutefois, la conductivité diminue ensuite plus rapidement qu'en absence d'inhibiteur, suggérant la formation d'un film protecteur limitant la dissolution du fer. L'EBEM freine ainsi la libération continue d'ions métalliques, confirmant son effet inhibiteur sur la corrosion.

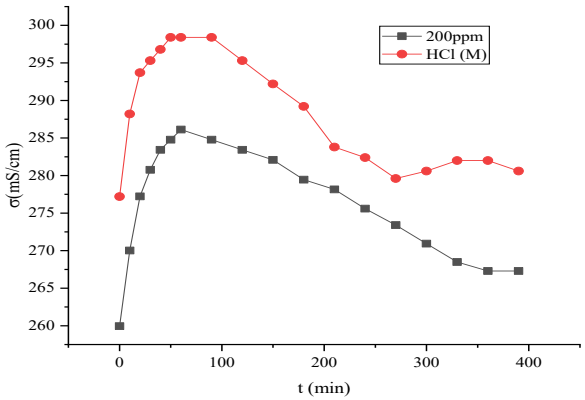


Figure III.21. Évolution de la conductivité de la solution de HCl 1 M en fonction du temps d'immersion du fer pur, avec et sans EBEM.

III.3.3 Détermination des énergies d'activation

La méthode utilisée pour le calcul de l'énergie d'activation a été décrite en détail dans la première partie de ce travail.

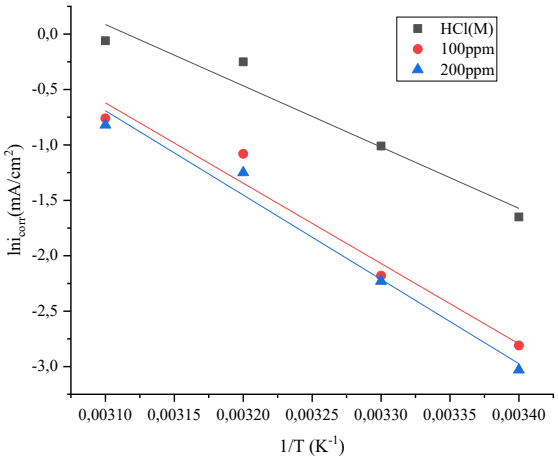


Figure III.22. Variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations de l'EBEM.

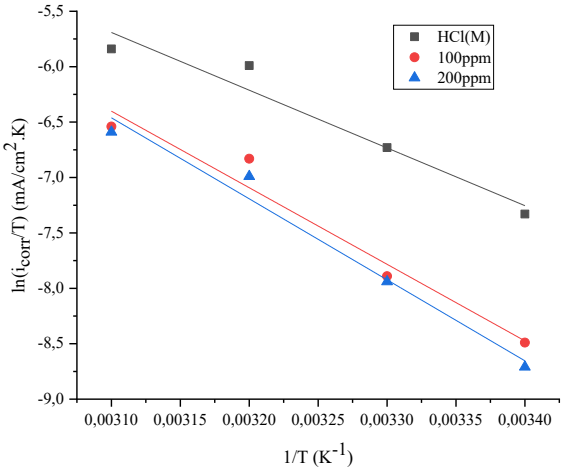


Figure III.23. Variation de ln ($\frac{i_{corr}}{T}$) en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations de EBEM.

Tableau III.16: Paramètres d'activation (Ea, ΔH_a^0 et ΔS_a^0) du processus de corrosion du fer pur dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EBEM

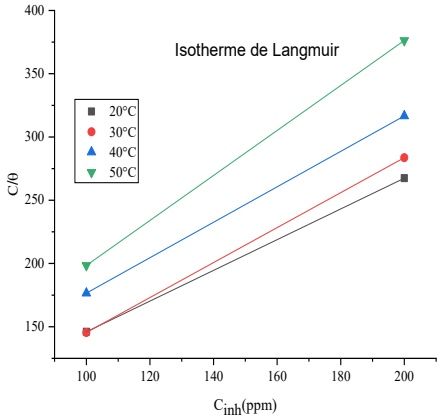
C(ppm)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a^0 (kJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol)
blanc	43.315	45.976	-8.65
100	57.449	60.276	-4.025
200	60.775	63.269	-2.98

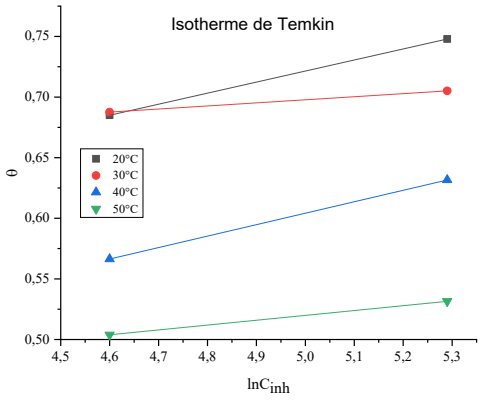
D'après le tableau III.16, on peut constater que :

- ✓ L'augmentation de l'énergie d'activation en présence des inhibiteurs EBEM peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques.
- ✓ Les signes positifs des enthalpies ΔH_a^0 reflètent la nature endothermique du processus de dissolution du fer pur. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- ✓ Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a^0 signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution **[40]**.

III.3.4 Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les courbes correspondant aux isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich ont été tracées à différentes températures. Les coefficients de corrélation obtenus pour l'isotherme de Langmuir sont les plus proches de l'unité (Tableau III.17), indiquant que l'adsorption des extraits testés suit préférentiellement ce modèle. Cela suggère une adsorption monomoléculaire homogène sur des sites actifs équivalents dans la gamme de concentrations et de températures étudiée.





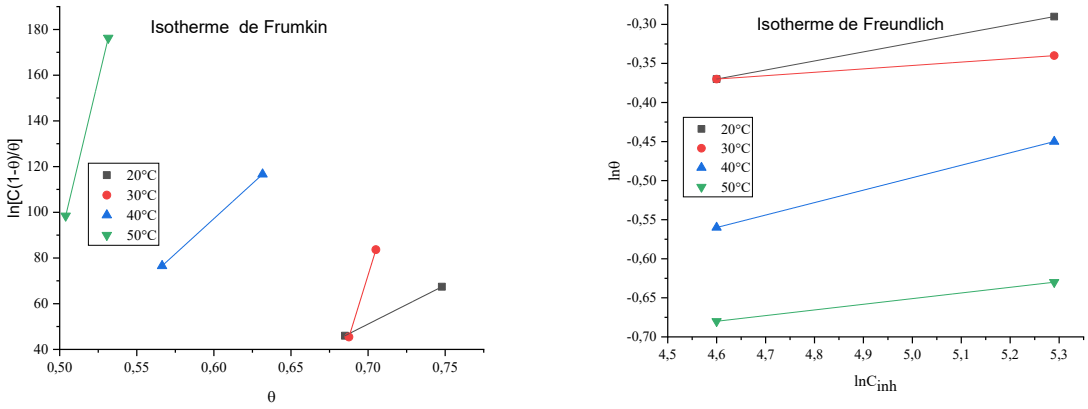


Figure III.24. Modélisation de l'adsorption de l'EBEM sur le fer pur dans HCl 1 M selon différents isothermes.

Les coefficients de corrélation associés à l'isotherme de Langmuir se rapprochent davantage de l'unité. Les valeurs de la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) qui sont portées sur le tableau III.17 ont été calculées à partir du modèle de Langmuir modifié (III.6).

Tableau III.17 : Constantes d'adsorption K_{ads} à différentes températures

Température (K)	**K_{ads} ($l.mg^{-1}$)**
293	4.07×10^{-2}
303	0.138
313	2.74×10^{-2}
323	4.85×10^{-2}

Nous remarquons que les valeurs de K_{ads} varient de manière non linéaire en fonction de la température (Tableau III.17). La constante d'équilibre K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) par l'équation (III.7).

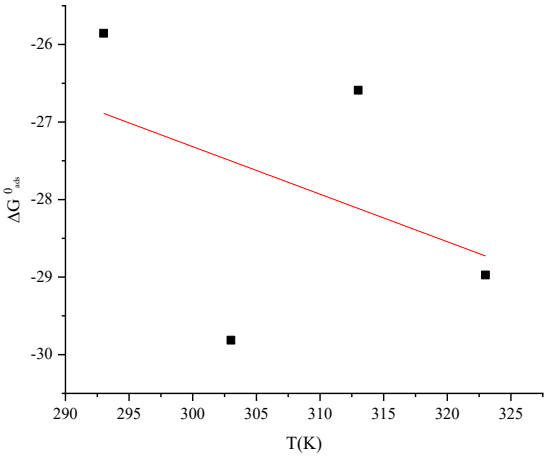


Figure III.25. Evolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température.

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^0_{ads}) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure III.25) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH^0_{ads})et l'entropie standard d'adsorption (ΔS^0_{ads}) en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmoltz (III.8).

L'évolution de ΔG^0_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour l'EBEM, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau III.18.

Tableau III.18 : Paramètre thermodynamique de l'EBEM en milieu HCl 1M pour différentes températures

T(K)	K_{ads} (l.mg^{-1})	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)	ΔH^0_{ads} (kJ/mol)	ΔS^0_{ads} (kJ/mol.K)
293	4.07×10^{-2}	-25.855	-8.9276	0,0613
303	0.138	-29.814		
313	2.74×10^{-2}	-26.590		
323	4.85×10^{-2}	-28.973		

D'après le Tableau III.18, dans les mêmes conditions on constate que :

- Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG^o_{ads}), comprises entre –25,855 et –29,814 kJ/mol, sont toutes négatives, ce qui confirme que le processus d'adsorption est spontané à toutes les températures étudiées.
- La variation de ΔG^o_{ads} avec la température, bien qu'irrégulière, demeure dans un intervalle relativement étroit, indiquant une stabilité thermodynamique du système.
- La valeur de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH^o_{ads} est faiblement négative (–8,93 kJ/mol), ce qui signifie que le processus est exothermique.
- Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS^o_{ads} traduisent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution lors de l'adsorption. Cela peut être attribué à la libération de molécules d'eau ou d'ions pré-adsorbés sur la surface, ou encore à une réorganisation de la structure interfaciale.
- L'ensemble des paramètres thermodynamiques indique que l'adsorption du composé EBEM en milieu HCl 1M est un processus spontané, exothermique et dominé par des interactions physiques.

III.3.5 Analyse topographique du fer pur par microscopie électronique à balayage en présence d'EBEM

Les figures III.26a, III.26b et III.26c illustrent, par MEB, l'évolution de la surface du fer pur à 20 °C. Avant immersion (III.26a), la surface est lisse, marquée uniquement par les stries du polissage. Après 3 h dans HCl 1 M sans inhibiteur (III.26b), elle est fortement dégradée,

révélant une corrosion active. En présence de 200 ppm d'EBEM (III.26c), la surface reste peu altérée, traduisant une protection efficace. Ces résultats confirment l'action inhibitrice de l'EBEM via la formation d'un film organique adsorbé et protecteur.

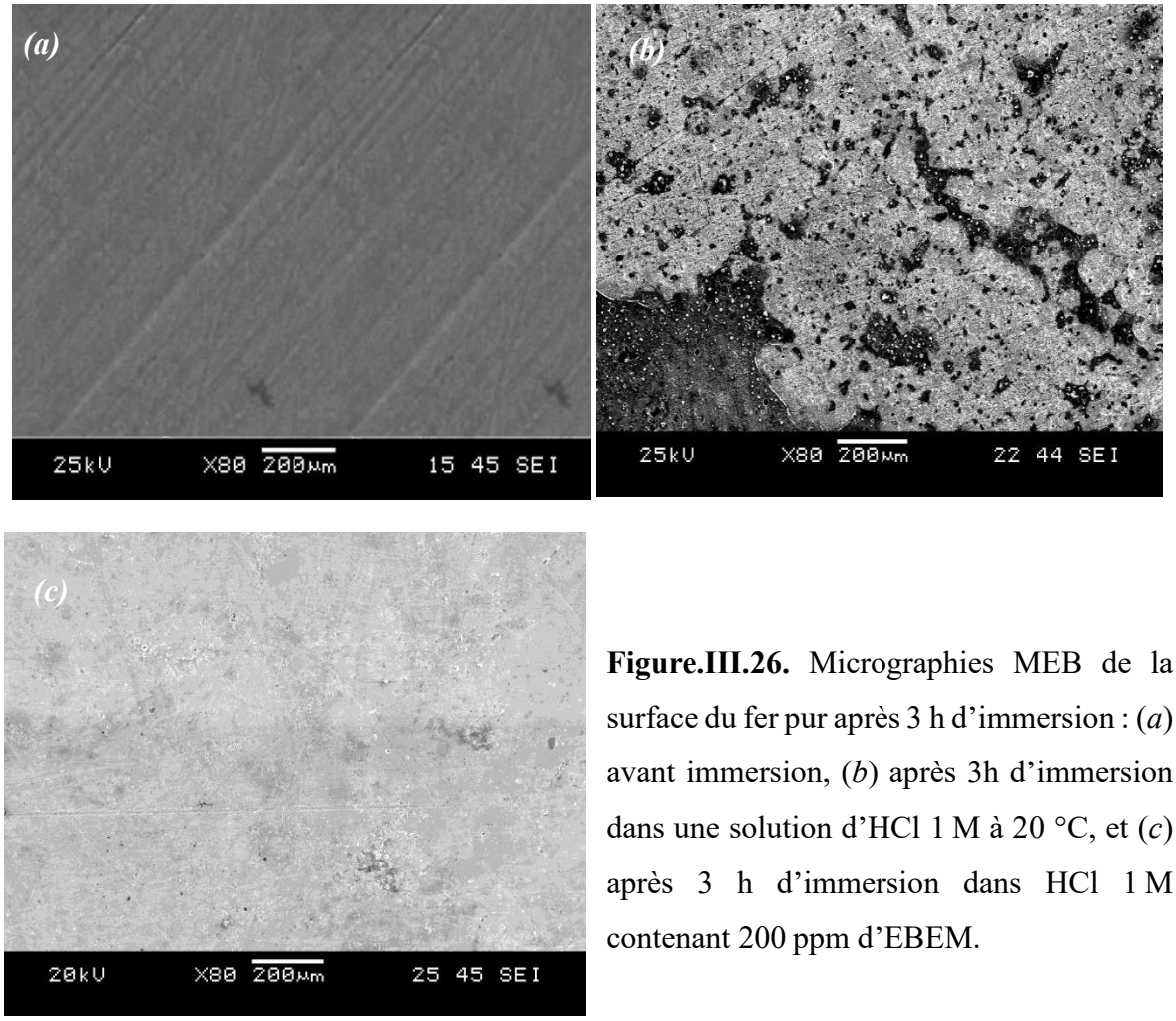


Figure.III.26. Micrographies MEB de la surface du fer pur après 3 h d'immersion : (*a*) avant immersion, (*b*) après 3h d'immersion dans une solution d'HCl 1 M à 20 °C, et (*c*) après 3 h d'immersion dans HCl 1 M contenant 200 ppm d'EBEM.

Références bibliographiques

[1] W. Boukhedena, S. Deghboudj, M. Benahmed, H. Laouer, Experimental Study and Modeling of the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M HCl with Novel Friendly Butanolic Extract of Ephedra Major, J. Mex. Chem. Soc, Vol 66, pp.248-271, (2022).

[2] M. Pitchaipillai, K. Raj, J. Balasubramanian, and P. Periakaruppan, Benevolent behavior of Kleinia grandiflora leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 21, pp.1083-1095, (2014).

[3] Rajalakshmi, R., Subhashini, S., Leelavathi, S., Geethanjali, R., J. Nepal chem, Soc, Vol. 25, pp.29. (2010).

[4] DF. Shriver, PW. Atkins, CH. Langford, Inorganic chemistry, 2nd edition, Oxford University press, oxford, pp.238, (1994).

[5] E.B. Choi, I.K. Youn, C.S. Pak, Preparation of Protected ß-Keto Aldehydes from ß- Keto Esters via Selective Reduction of Acyl (alkoxycarbonyl)ketene Dithioacetals, Synthesis, Vol. 10, pp.792-794, (1988).

[6] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations, Current Applied Physics, Vol.1, pp. 382-392, (2011).

[7] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 44, pp. 717-728, (2002).

[8] S. A. Ali, A. M. El Shareef, R. F. Al-Ghandi, M. T. Saeed, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion science Vol. 47, pp. 2659-2678, (2005).

[9] N. Soltani, M. Khayatkashani, Gundelia tournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H2SO4 solutions, International Journal of Electrochemical Science Vol. 10, pp. 46-62, (2015).

[10] W. Boukhedena, S. Deghboudj, M. Benahmed, H. Laouer, Experimental and Statistical Investigation of a Novel Green Inhibitor Ferula Lutea as Potential Corrosion Inhibiting Carbon Steel in an Acidic Medium, J. Mex. Chem. Soc, Vol. 68, pp.344-365, (2024).

[11] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemany, J. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta, Vol.51, pp 1076-1084, (2005).

[12] Kumar, C.P., & Mohana, K. N, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(3): pp. 1031-1042, (2014).

[13] I. A. Ammar, F. M. El Khorafil, Adsorbability of thiourea on iron cathodes", Materials and corrosion, Vol. 24, pp.702-707, (1973).

[14] M. A. Hegazy, I. Aiad, Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl) imino) methyl) pyridin-1 ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 31, pp.91-99, (2015).

[15] Bentiss, F., Lagrenée, M., Traisnel, M., & Hornez, J. C. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, (2000).

[16] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charouf, A. Bennamara, H. Hannache, A novel azo dye, 8-quinolinol-5-azoantipyrine as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, Desalination, Vol. 237 (2009), pp.175-189.

[17] M.A. Hegazy, A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 51 (2009), pp.2610-2618.

[18] Fateh A., Aliofkhazraei M., Rezvanian A.R., 2017. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. Arabian Journal of Chemistry xxx, xxx–xxx.

[19] Bastidas, D.M., 2006. Adsorption of benzotriazole on copper surfaces in a hydrochloric acid solution. Surface and Interface Analysis 38(7), 1146-1152.

[20] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Corros. Sci, Vol. 81 (2014), pp.54-64.

[21] Grosser, F.N., Goncalves, R.S., 2008, Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc surface in ethanol, Corrosion Science 50, 2934-2938.

[22] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Electrochim. Acta, Vol. 54 (2009), pp.1881–1887.

[23] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Mater. Chem. Phys, Vol. 119 (2010), pp.330-336.

[24] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Corros. Sci, Vol. 81 (2014), pp.54-64.

[25] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Corros. Sci, Vol. 78 (2014),pp.260-268.

[26] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, Corros. Sci, Vol. 87 (2014), pp.27-39.

[27] A. El-Etre, Journal of Colloid and Interface Sci .314, pp.578–583, (2007)

[28] Hamani. H, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Université Ferhat Abbas – Setif-1, Thèse de doctorat, (2015).

[29] W. Huang, J. Zhao, Adsorption of quaternary ammonium gemini surfactants on zinc and the inhibitive effect on zinc corrosion in vitriolic solution, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Vol. 278, pp.246-251, (2006).

[30] O. Radovico, Proceeding 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, Italy, 330 (1990).

[31] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. K Khayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents, Materials Chemistry and Physics Vol. 131, pp.621-633, (2012).

[32] A. Zarrrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, Fouad, New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies, Corrosion Science Vol. 90, pp. 572-584, 2015.

[33] SH. Pournazari, M. H. Moayed, M. Rahimizadeh, In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl3 catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid, Corrosion Science Vol. 71, pp.20-31, (2013).

[34] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 1881-1887, (2009).

[35] S. Deng, X. Li, H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H2SO4 solutions, Corrosion Science, Vol. 53, pp. 302-309, (2011).

[36] I. Ahamad, R. Prasad, M. A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, Corrosion Science Vol.52, pp.933-942, (2010).

[37] G. AVCI, Inhibitor effect of N, N′-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, Materials Chemistry and Physics, Vol. 112, pp. 234-238, (2008).

[38] D. Özkir, K. Kayakirilmaz, E. Bayol, A. A. Gürten, F. Fandemirli, Corrosion Science, Vol. 56, pp. 143-152, (2012).

[39] Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art - Materials Today Sustainability, (2020).

[40] Abdel-Gaber, A. M., & Khamis, E. Activation parameters for steel corrosion in acidic medium with green inhibitors. Materials Chemistry and Physics, (2023).

CHAPITRE IV

Étude comparative de la corrosion du fer pur et des aciers X2C30 et XC35 en milieu acide

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une étude comparative du comportement à la corrosion du fer pur et de deux aciers au carbone, X2C30 et XC35, en milieux acides. L'objectif principal est d'analyser les différences de réactivité électrochimique de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à une attaque acide, ainsi que d'évaluer l'impact de l'addition d'inhibiteurs verts, à savoir les extraits végétaux d'*Dittrichia viscosa* (EBDV) et d'*Ephédra major* (EBEM).

IV.2. Inhibition de la corrosion du fer pur et de l'acier X2C30 par l'extrait végétal EBDV

IV.2.1 Etude gravimétrie

L'évaluation de l'effet du temps d'immersion sur le comportement à la corrosion constitue une étape essentielle pour caractériser l'efficacité des inhibiteurs en milieu agressif. Dans cette section, une étude comparative a été menée sur l'acier X2C30 et le fer pur en présence de l'inhibiteur EBDV, en vue de déterminer l'évolution des vitesses de corrosion et d'identifier les performances inhibitrices en fonction de la durée d'exposition.

Tableau IV.1. Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité de l'inhibition en fonction du temps d'immersion pour l'acier X2C30 et le fer pur en présence de l'EBDV.

Métal	t (h)	C (ppm)	V_{corrG}^{inh} (mg/cm².h)	V_{corrG}^{HCl} (mg/cm².h)	θ	EI_G (%)
AcierX2C30	1	600	0.0611	0.0948	0.3555	35.55
	2		0.0612	0.1502	0.5925	59.25
	3		0.0599	0.1776	0.6627	66.27
	4		0.0889	0.1439	0.3822	38.22
	5		0.1066	0.1152	0.0747	7.47
Fer pur	1	500	0,1500	0,4375	0.6571	65,71
	2		0,0625	0,2438	0.7949	74,36
	3		0,0483	0,2833	0.8235	82,35
	4		0,0500	0,3250	0.8462	84,62
	5		0,0560	0,3150	0.8277	82,22

D'après le Tableau IV.1, on peut établir les observations suivantes :

- Une comparaison des vitesses de corrosion des substrats métalliques en l'absence d'inhibiteur a été effectuée. Les résultats montrent que le fer pur présente une vitesse de corrosion significativement plus élevée que celle de l'acier X2C30 dans le milieu HCl. Cette différence s'explique par l'absence d'éléments d'alliage dans le fer pur, le rendant plus réactif face à l'agression acide.
- L'efficacité d'inhibition de l'extrait végétal EBDV sur le fer pur et l'acier X2C30 révèle des comportements contrastés. Bien que l'acier présente une inhibition plus marquée dès la première heure d'immersion (EI% ≈ 35 %), cette efficacité diminue progressivement avec le temps (Figure IV.1). En revanche, le fer pur, initialement moins bien protégé,

montre une nette amélioration de l'efficacité d'inhibition dès la deuxième heure (EI% ≈ 85–89 %), et cette efficacité reste élevée et stable tout au long de l'expérimentation (Figure IV.1).

- Ces résultats suggèrent que les molécules actives de l'extrait EBDV s'adsorbent de manière plus efficace et plus durable sur le fer pur que sur l'acier, conférant à ce métal une protection anticorrosion plus fiable en milieu acide. Ce comportement peut être attribué aux différences de composition chimique et de microstructure entre le fer pur et l'acier, influençant directement l'interaction métal–inhibiteur.

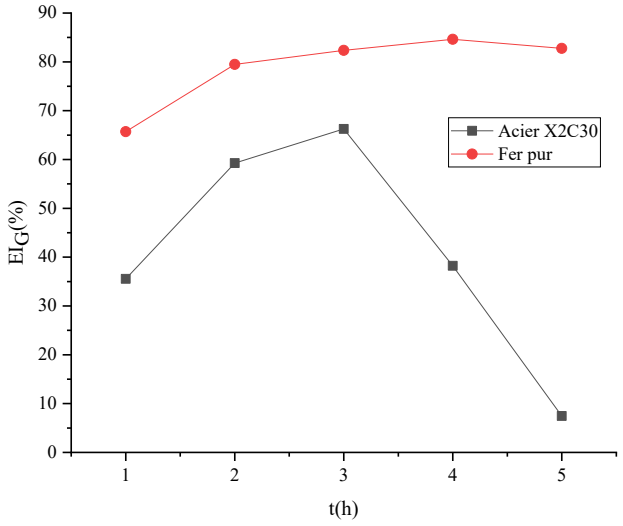


Figure IV.1. Évolution de l'efficacité de l'inhibition en fonction du temps pour l'acier X2C30 et le fer pur.

Le Tableau IV.2 présente les différents paramètres mesurés pour chaque concentration, offrant ainsi une base de comparaison pour mieux comprendre l'influence de la concentration sur le mécanisme d'inhibition, aussi bien pour l'acier que pour le fer pur.

- La vitesse de corrosion est plus élevée pour le fer pur (0,3250 mg/cm²·h) que pour l'acier X2C30 (0,1776 mg/cm²·h), confirmant que ce dernier présente une meilleure résistance intrinsèque à la corrosion en milieu acide. Pour les deux matériaux, on observe une diminution progressive de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- L'efficacité d'inhibition augmente en effet avec la concentration, ce qui reflète la formation progressive d'un film protecteur à la surface métallique. Le fer pur montre une efficacité d'inhibition plus importante dès les faibles concentrations d'extrait, suggérant une affinité électrochimique plus élevée entre les constituants actifs de l'EBDV et sa surface. En

revanche, l'acier X2C30 nécessite des concentrations plus élevées pour atteindre des performances similaires, ce qui laisse supposer une interaction moins favorable entre l'inhibiteur et la surface de l'alliage.

Tableau IV.2. Influence de l'EBDV sur le comportement corrosif du fer pur et de l'acier X2C30 dans un milieu acide

Métal	C (ppm)	V_{corr}^{HCl} (mg/cm².h)	V_{corr}^{inh} (mg/cm².h)	θ	EI_G (%)
AcierX2C30	0	0.1776	/	/	/
	100		0.1419	0.2010	20.10
	200		0.1113	0.3733	37.33
	300		0.0914	0.4853	48.53
	400		0.0763	0.5703	57.03
	500		0.0625	0.6480	64.80
	600		0.0599	0.6627	66.27
	700		0.0433	0.7561	75.61
	800		0.0223	0.8744	87.44
Fer pur	0	0.3250	/	/	/
	100		0.0938	0.7115	71.15
	200		0.0875	0.7308	73.08
	300		0.0781	0.7596	75.96
	400		0.0438	0.8654	86.54

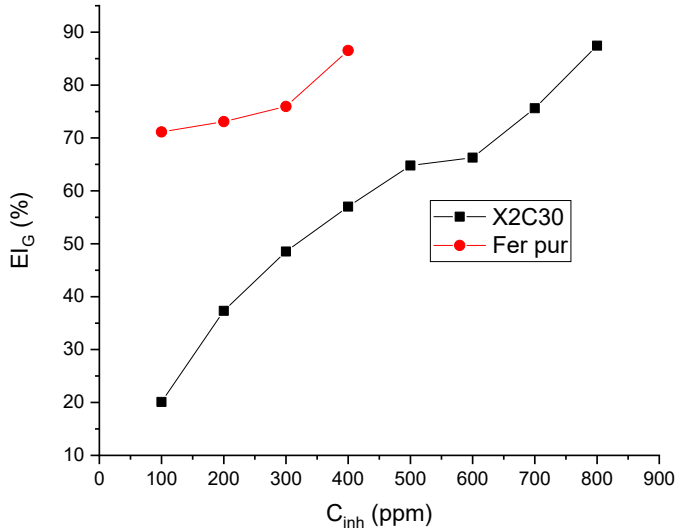


Figure IV.2. Variation de l'efficacité d'inhibition de l'acier X2C30 et du fer pur en fonction de la concentration en EBDV.

IV.2.2. Effet de la température

L'élévation de la température tend à accélérer le processus de corrosion en augmentant la vitesse des réactions électrochimiques. L'analyse du Tableau IV.3 permet de dégager les observations suivantes :

- La vitesse de corrosion augmente avec la température pour les deux métaux, de manière plus marquée pour le fer pur, ce qui montre que ce dernier est plus thermosensible à la corrosion en milieu acide. Lorsque la température augmente, l'efficacité de l'inhibiteur diminue pour l'acier X2C30. Cela indique probablement un phénomène d'adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface de l'acier, affaibli par l'agitation thermique **[1,2].**
- Pour le fer pur, l'efficacité reste très élevée, voire augmente légèrement à 40 °C. Cette augmentation de l'efficacité inhibitrice apparente à 40 °C n'indique pas une meilleure adsorption de type chimique. Elle est plutôt attribuable à une barrière protectrice plus marquée fournie par l'inhibiteur, visible par un contraste accentué entre les vitesses de corrosion avec et sans inhibiteur. Ce phénomène traduit une efficacité relative renforcée par l'aggravation de la corrosion acide à haute température.

Tableau IV.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier X2C30 et du fer pur en milieu acide

Métal	**AcierX2C30**			**Fer pur**		
T (°C)	**C(ppm)**	**V_{corr}(mg/cm^2.h)**	**EI_G(%)**	**C(ppm)**	**V_{corr}(mg/cm^2.h)**	**EI_G(%)**
20	0	0.1776	/	0	0.3250	/
	200	0.1113	37.33	100	0.0938	71.15
	400	0.0763	57.03	200	0.0875	73.08
	600	0.0599	66.27	300	0.0781	75.96
	800	0.0233	87.44	400	0.0438	86.54
30	0	0.2435	/	0	0.5325	/
	200	0.1544	36.59	100	0.1750	67.14
	400	0.1188	51.23	200	0.1438	73.01
	600	0.0785	61.80	300	0.1063	80.05
	800	0.0448	81.60	400	0.0875	83.57
40	0	0.5275	/	0	2.1813	/
	200	0.3578	32.09	100	0.2313	89.40
	400	0.2746	46.27	200	0.2250	89.69
	600	0.2232	61.86	300	0.1750	91.98
	800	0.1307	76.70	400	0.1125	94.84

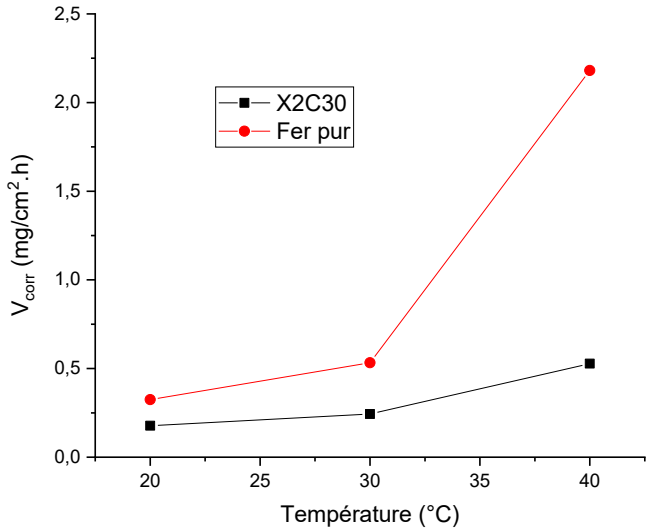


Figure IV.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X2C30 et du fer pur en milieu HCl 1 M en fonction de la température.

IV.2.3 Etude électrochimie

L'étude électrochimique comparative permet d'évaluer le comportement des matériaux vis-à-vis de la corrosion à l'aide de techniques telles que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ces méthodes offrent une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface métal/solution, et permettent d'évaluer l'efficacité des systèmes de protection, en particulier celle des inhibiteurs, en fonction de la nature du matériau étudié. Les résultats présentés dans le Tableau IV.4 conduisent aux constatations suivantes :

- En absence d'inhibiteur, les deux matériaux présentent des valeurs relativement proches de densité de courant de corrosion, indiquant un comportement corrosif comparable en milieu acide. Toutefois, le fer pur se révèle légèrement plus vulnérable, avec un courant de corrosion plus élevé i_{corr} = 0.1908 mA/cm² contre 0.1567 mA/cm² pour l'acier.
- En présence d'EBDV, une amélioration significative de la résistance à la corrosion est observée pour les deux métaux, traduite par une augmentation de la résistance de polarisation (R_p) et une diminution notable de la densité de courant de corrosion (i_{corr}). Pour l'acier X2C30, la protection devient plus efficace à partir de 600 ppm, atteignant une efficacité maximale de 83.73 % à 800 ppm. En revanche, le fer pur réagit plus rapidement à l'inhibiteur, montrant une efficacité supérieure à 63 % dès 200 ppm, et atteignant 90.36 % à 400 ppm, avec une très faible densité de courant de corrosion

(0.0184 mA/cm²) et une résistance électrochimique notable R_p = 1030.06 Ω·cm² voir figure.IV.4.

- Ces résultats suggèrent que les constituants actifs de l'extrait végétal EBDV présentent une affinité d'adsorption plus forte et plus rapide envers la surface du fer pur. La formation du film protecteur y est non seulement plus efficace mais aussi plus stable, même à des concentrations plus faibles, comparativement à l'acier. Ainsi, du point de vue de la protection électrochimique, le fer pur bénéficie d'une meilleure inhibition en présence d'EBDV que l'acier X2C30.

Tableau IV.4. Analyse comparative du comportement électrochimique du fer pur et de l'acier à travers les courbes de Tafel

Métal	C (ppm)	R_p (Ω.cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	EI_P (%)
AcierX2C30	0	135.85	0.1567	/
	200	142.58	0.1128	28.01
	400	245.24	0.0852	45.63
	600	213.03	0.0574	63.37
	800	700.76	0.0255	83.73
Fer pur	0	126.84	0.1908	/
	100	169.69	0.0887	53.51
	200	219.01	0.0687	63.99
	300	347.36	0.0589	69.13
	400	1030	0.0184	90.36

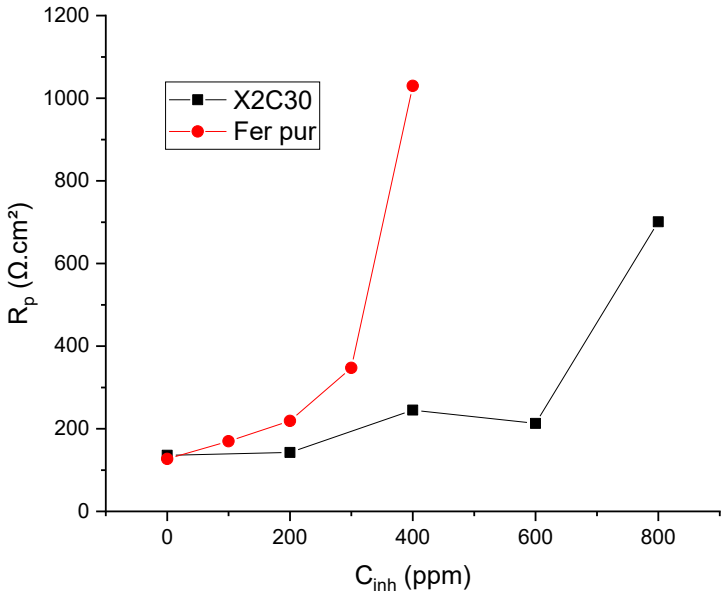


Figure IV.4. Variation de la résistance de polarisation de l'acier X2C30 et du fer pur en milieu HCl 1 M en fonction de la concentration en EBDV.

Tableau IV.5. Analyse comparative des paramètres EIS obtenus pour le fer pur et l'acier X2C30

Métal	C (ppm)	R_s (Ω.cm²)	R_{ct} (Ω.cm²)	C_{dl} (µF.cm²)	EI_{Imp} (%)
Acier X2C30	0	1.968	129.0	345.1	/
	200	1.251	244.2	325.8	47.17
	400	1.292	310.3	287.1	58.39
	600	0.354	423.3	237.6	69.53
	800	2.835	895.3	129.5	85.59
Fer pur	0	1.891	39.40	127.6	/
	100	1.252	84.12	119.5	53.16
	200	1.085	114.2	99.19	65.50
	300	1.093	142.7	89.19	72.39
	400	0.9005	401.4	55.50	90.18

Les observations sont confirmées et affinées par les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Tableau IV.5). L'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) en fonction de la concentration d'inhibiteur témoigne d'une réduction significative des processus de corrosion. Pour l'acier X2C30, R_{ct} passe de 129.0 à 895.3 Ω·cm² (C = 0 à 800 ppm), alors que pour le fer pur, elle évolue de 39.40 à 401.4 Ω·cm² (C = 0 à 400 ppm). Ce changement est accompagné d'une diminution continue de la capacité de double couche (C_{dl}), indiquant une adsorption progressive de l'inhibiteur sur la surface métallique. L'efficacité calculée à partir des données EIS atteint 85.59 % pour l'acier et 90.18 % pour le fer pur, corroborant les résultats gravimétriques. Ainsi, les deux types de mesures concordent : l'inhibiteur est efficace pour les deux métaux, avec une efficacité apparente plus élevée pour le fer pur.

IV.2.4. Paramètres thermodynamiques et énergie d'activation

Dans cette partie, nous analysons les paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption de l'extrait inhibiteur à la surface des métaux, ainsi que l'énergie d'activation de la corrosion en milieu acide. Ces données permettent de mieux comprendre la nature des interactions entre les molécules de l'extrait végétal (EBDV) et les surfaces métalliques (fer pur et acier X2C30), ainsi que le mécanisme d'inhibition mis en jeu.

Tableau IV.6. Comparaison des paramètres thermodynamiques caractéristiques du fer pur et de l'acier X2C30

Métal	T (K)	K_{ads} (l.mg^{-1})	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)	ΔH^0_{ads} (kJ/mol)	ΔS^0_{ads} (J/mol.K)
Acier X2C30	293	1.32×10^{-2}	-23.113	-5.788	59.130
	303	1.23×10^{-2}	-23.724		59.195
	313	1.14×10^{-2}	-24.309		59.173
	323	1.06×10^{-2}	-24.890		59.139
Fer pur	293	6.827×10^{-3}	-21.507	-5.540	54,495
	303	6.233×10^{-3}	-22.011		54,360
	313	5.902×10^{-3}	-22.596		54,492

L'analyse des paramètres thermodynamiques d'adsorption (Tableau IV.6) montre que l'extrait végétal EBDV présente une plus grande affinité d'adsorption sur l'acier X2C30, comme en témoignent les valeurs plus négatives de ΔG^0_{ads} jusqu'à -24.890 kJ/mol et les constantes d'équilibre K_{ads} plus élevées égale 1.32×10^{-2} M^{-1} à 293 K. Ces résultats indiquent une adsorption spontanée et favorable sur l'acier **[3,4]**. En revanche, bien que l'adsorption sur le fer pur soit également exothermique et spontanée ΔG^0_{ads}≈ -21.5 à -22.6 kJ/mol, les constantes K_{ads} y sont légèrement plus faibles.

Tableau IV.7. Comparaison des paramètres d'activation du fer pur et de l'acier X2C30

Métal	C (ppm)	E_a (kJ/mol)	ΔH^0_a (kJ/mol)	ΔS^0_a (J/mol)
Acier X2C30	0	55.906	53.350	95.606
	200	63.266	60.710	116.305
	400	70.610	68.054	136.949
	600	78.001	75.445	157.744
	800	85.381	82.825	178.505
Fer pur	0	53.474	50.957	-84.858
	100	63.768	61.251	-56.098
	200	64.850	62.333	-54.298
	300	77.393	74.877	-16.570
	400	94.793	92.276	272.050

L'analyse du Tableau IV.7 met en évidence les observations suivantes :

- ✓ Le fer pur montre une valeur de E_a plus élevée que l'acier X2C30 à haute concentration, ce qui confirme son meilleur comportement inhibé, mais aussi une plus forte sensibilité à la nature de l'adsorption (entropie variable).
- ✓ L'acier X2C30 présente une réponse plus linéaire et régulière, indiquant une adsorption progressive et contrôlée de l'inhibiteur.

- ✓ L'étude des paramètres d'activation confirme que l'ajout de l'extrait inhibiteur EBDV augmente l'énergie nécessaire pour initier la corrosion, traduisant une efficacité inhibitrice significative, surtout à haute concentration **[5-9]**.

IV.3. Inhibition de la corrosion du fer pur et de l'acier XC35 par l'extrait végétal EBEM

IV.3.1. Etude gravimétrie

Cette partie est consacrée à l'évaluation de l'efficacité de l'extrait EBEM comme inhibiteur de corrosion du fer pur et de l'acier XC35 dans un milieu acide. L'analyse s'appuie sur les mêmes approches électrochimiques et thermodynamiques utilisées précédemment avec l'extrait EBDV.

Tableau IV.8. Évolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité de l'inhibition en fonction du temps d'immersion pour l'acier XC35 et le fer pur en présence de l'EBEM

Métal	t(h)	C (ppm)	V_{corrG}^{inh} (mg/cm².h)	V_{corrG}^{HCl} (mg/cm².h)	θ	EI_G (%)
Acier XC35	1	600	0.1514	0.1652	0.08353	8.35
	2		0.1411	0.2015	0.29975	29.96
	3		0.0985	0.2345	0.57996	58.00
	4		0.0658	0.1652	0.60169	60.17
	5		0.0605	0.3549	0.82953	82.95
	6		0.0613	0.1806	0.66058	66.06
	7		0.0620	0.1653	0.62492	62.49
Fer pur	1	300	0.2000	0.4375	0.5429	54.29
	2		0.1000	0.2438	0.5898	58.98
	3		0.0330	0.2833	0.8835	88.35
	4		0.0413	0.3250	0.8729	87.29
	5		0.0450	0.3150	0.8571	85.71

Pour une immersion de 3 heures, le fer pur présente une vitesse de corrosion de 0.0330 mg/cm²·h, nettement inférieure à celle de l'acier XC35 (0.0985 mg/cm²·h) dans les mêmes conditions expérimentales. L'efficacité d'inhibition atteint 88.35 % pour le fer pur contre 58 % pour l'acier XC35 (Figure IV.5.). Ces résultats suggèrent que l'extrait EBEM interagit plus efficacement avec la surface du fer pur, formant un film protecteur plus stable ou plus dense dès les premières heures.

Le tableau IV.9 met en évidence l'influence de la concentration de l'extrait végétal EBEM sur la vitesse de corrosion, le degré de recouvrement (θ) et l'efficacité d'inhibition (EI_G) de l'acier XC35 et du fer pur en milieu acide. Il permet d'évaluer la capacité de l'extrait à former une couche protectrice selon le niveau de concentration utilisé, et de comparer les comportements inhibiteurs sur les deux matériaux.

Tableau IV.9. Influence de l'EBEM sur le comportement corrosif du fer pur et de l'acier XC35 au carbone dans un milieu acide

Métal	C (ppm)	V_{corr}^{HCl} (mg/cm².h)	V_{corr}^{inh} (mg/cm².h)	θ	EI_G (%)
Acier XC35	0	0.3549	/	/	/
	100		0.1707	0.51905	51.91
	200		0.1157	0.67397	67.40
	300		0.0986	0.72218	72.22
	400		0.0889	0.74951	74.65
	500		0.0651	0.81657	81.66
	600		0.0605	0.82953	82.95
	700		0.0599	0.83122	83.12
	800		0.0539	0.84813	84.81
Fer pur	0	0.2833	/	/	/
	100		0.0611	0.7843	78.43
	200		0.025	0.9118	91.18

Les résultats du tableau IV.9 montrent une diminution significative de la vitesse de corrosion pour les deux métaux étudiés, particulièrement marquée pour le fer pur. L'efficacité de l'inhibition atteint jusqu'à 84,81 % pour l'acier XC35 à 800 ppm et 91,18 % pour le fer pur à 200 ppm. Ces performances traduisent une adsorption progressive et efficace de l'inhibiteur sur la surface métallique, confirmée par l'augmentation du degré de couverture (θ). Ainsi, l'inhibiteur testé présente un fort potentiel de protection contre la corrosion en milieu acide.

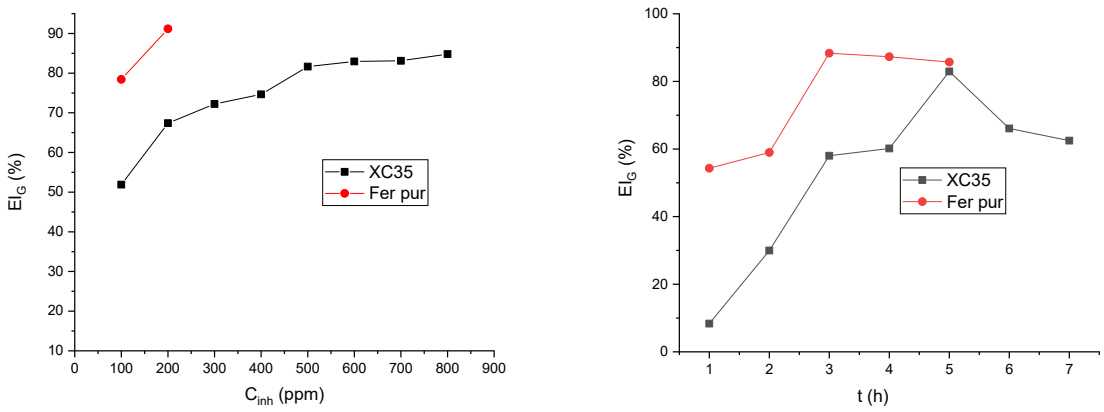


Figure IV.5. Variation de l'efficacité d'inhibition de l'acier XC35 et du fer pur en fonction de la concentration et du temps d'immersion en EBEM.

IV.3.2. Etude électrochimie

L'étude électrochimique à travers les courbes de Tafel (Tableau IV.10) et les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) (Tableau IV.11) permet d'évaluer l'efficacité de l'extrait végétal EBEM comme inhibiteur de corrosion pour l'acier XC35 et le fer pur dans un milieu acide.

Tableau IV.10. Analyse comparative du comportement électrochimique du fer pur et de l'acier à travers les courbes de Tafel

Métal	C(ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	i_{corr} (mA/cm^2)	EI_P (%)
Acier XC35	0	57.52	0.4119	/
	200	110.76	0.1523	63.68
	400	314.41	0.1081	73.75
	600	576.66	0.0568	86.21
	800	691.99	0.0478	88.39
Fer pur	0	126.84	0.1908	/
	100	207.71	0.0601	68.50
	200	312.15	0.0481	74.75

Tableau IV.11. Analyse comparative des paramètres EIS obtenus pour le fer pur et l'acier XC35

Métal	C (ppm)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F.cm^2$)	EI_{Imp} (%)
Acier XC35	0	2.442	31.18	2551	/
	200	0.849	85.86	370.6	63.68
	400	1.760	116.1	243.9	73.14
	600	1.553	157.3	159.8	80.18
	800	3.168	209.0	135.5	85.08
Fer pur	0	1.891	39.40	127.6	/
	100	1.252	105.6	75.3	62.69
	200	1.027	194.6	91.59	79.75

L'analyse électrochimique du comportement de l'acier XC35 et du fer pur en milieu acide, réalisée à travers les courbes de Tafel et les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), a permis de mettre en évidence l'efficacité notable de l'inhibiteur étudié. L'extrait végétal EBEM se comporte comme un inhibiteur efficace de corrosion dans un milieu acide, avec une efficacité qui dépend fortement de la nature du substrat métallique :

- Il est particulièrement performant à faible concentration sur le fer pur, ce qui indique une bonne affinité avec cette surface.
- À l'inverse, pour l'acier XC35, une concentration plus élevée est nécessaire pour obtenir une inhibition équivalente, ce qui pourrait être dû à la structure de surface plus complexe ou à la présence d'éléments d'alliage comme le carbone.

- Ainsi, EBEM est un inhibiteur prometteur, surtout dans les cas où une protection du fer pur est recherchée à faible coût et faible dose.

IV.3.3. Paramètre thermodynamique et l'énergie d'activation

L'évaluation des paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption de l'extrait végétal EBEM, ainsi que l'étude de l'énergie d'activation de la corrosion sur le fer pur et l'acier XC35, ont été menées afin de mieux comprendre le comportement inhibiteur de cet extrait en milieu acide.

TableauIV.12. Paramètre thermodynamique et l'énergie d'activation

Métal	T(K)	K_{ads} ($l.mg^{-1}$)	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)	ΔH^0_{ads} (kJ/mol)	ΔS^0_{ads} (kJ/mol.K)
Acier XC35	293	1.159×10^{-2}	-22.796	-43.72	-0.071
	303	1.029×10^{-2}	-22.506		
	313	4.180×10^{-3}	-21.698		
	323	2.700×10^{-3}	-21.217		
	333	1.328×10^{-3}	-19.911		
Fer Pur	293	4.07×10^{-2}	-25.855	-8.9276	0,0613
	303	0.138	-29.814		
	313	2.74×10^{-2}	-26.590		
	323	4.85×10^{-2}	-28.973		

Tableau IV.13. Comparaison des paramètres d'activation caractéristiques du fer et de l'acier

Métal	C (ppm)	E_a (kJ/mol)	ΔH^0_a (kJ/mol)	ΔS^0_a (J/mol)
Acier XC35	0	74.119	71.488	-10.439
	200	91.166	90.058	42.995
	400	89.330	86.698	29.427
	600	94.091	91.459	42.703
	800	91.643	89.012	32.753
Fer pur	0	43.315	45.976	-8.65
	100	57.449	60.276	-4.025
	200	60.775	63.269	-2.98

Les résultats obtenus à partir des constantes d'adsorption K_{ads} montrent une diminution avec l'élévation de la température, traduisant un phénomène d'adsorption de nature exothermique. Par ailleurs, les énergies libres standard d'adsorption ΔG_{ads}, toutes négatives, indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption.

L'étude de l'énergie d'activation E_a, de l'enthalpie d'activation ΔH^0_a et de l'entropie ΔS^0_a confirme ces observations. L'augmentation significative de E_a, en présence d'EBEM pour les deux métaux témoigne d'une barrière énergétique plus élevée pour le processus de corrosion, reflétant l'efficacité de l'inhibiteur. L'ensemble de ces données confirme le bon pouvoir

inhibiteur de l'extrait EBEM, avec une interaction thermodynamiquement plus favorable sur le fer pur et une adsorption plus chimique sur l'acier XC35 **[5]**

Références bibliographiques

[1] S. A. Ali, A. M. El Shareef, R. F. Al-Ghandi, M. T. Saeed, The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium, Corrosion science 47 (11), pp.2659-2678, (2005).

[2]. N. Soltani, M. Khayatkashani, Gundelia tournefortii as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl and H2SO4 solutions, International Journal of Electrochemical Science 10 (1), pp.46-62, (2015).

[3] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl) -1, 3, 4 thiadiazoles/hydrochloric acid system, Science 47 (12), PP. 2915-2931, (2005).

[4] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution, Corrosion Science 18 (11), pp. 953-960, (1978).

[5] L. N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors, New-York : Pergamon Press, 196, (1960).

[6] E. E. F. El-Sherbini, S. M. Abdel Wahaab, M. Deyab, Ethoxylated fatty acids as inhibitors for the corrosion of zinc in acid media, Materials Chemistry and Physics, 89 (2 3), pp. 183-191, (2005).

[7] M. Bouklah, B. Hammouti, Thermodynamic characterisation of steel corrosion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid solutions by Artemisia, Portugaliae Electrochimica Acta 24 (4), pp. 457-468, (2006).

[8] W. Boukhedena, S. Deghboudj, M. Benahmed, H. Laouer, Experimental Study and Modeling of the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M HCl with Novel Friendly Butanolic Extract of Ephedra Major, J. Mex. Chem. Soc, Vol 66, pp.248-271, (2022).

[9] M. Abdallah, Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution, Corrosion Science 46 (8), pp. 1981-1996, (2004).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de recherche était d'évaluer l'efficacité de certains extraits végétaux, tels que *Dittrichia viscosa* (EBDV) et *Ephedra major* (EBEM), en tant qu'inhibiteurs écologiques de la corrosion du fer pur ainsi que des aciers au carbone X2C30 et XC35, dans un milieu acide chlorhydrique à 1 M.

Pour ce faire, une approche expérimentale rigoureuse a été adoptée, combinant des méthodes gravimétriques et électrochimiques (polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique), des mesures de conductivité, ainsi que des techniques de caractérisation de surface. Ces différentes méthodes ont permis d'évaluer l'efficacité inhibitrice des extraits végétaux et de mieux comprendre leur mode d'action à l'interface métal/solution.

Les résultats obtenus ont permis de dégager les points suivants :

1) Analyse et interprétation des résultats expérimentaux relatifs au comportement corrosif du fer pur en milieu acide, en présence et en absence des extraits végétaux EBDV et EBEM utilisés comme inhibiteurs.

D'après ce paramètre on peut tirer les constatations suivantes :

- Les mesures gravimétriques et électrochimiques ont mis en évidence l'efficacité inhibitrice des extraits de *Dittrichia viscosa* (EBDV) et *Ephedra major* (EBEM) vis-à-vis de la corrosion du fer pur dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Les deux extraits ont montré une capacité significative à réduire la vitesse de corrosion.
- L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de corrosion a contribué à mieux cerner le mode d'action des inhibiteurs. Une diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température suggère une adsorption physique des molécules inhibitrices sur la surface métallique.
- Les mesures de conductivité ont révélé une diminution notable de la conductivité de la solution corrosive après l'ajout des inhibiteurs EBDV et EBEM, ce qui reflète une interaction des composés actifs avec les ions en solution et une réduction de l'activité ionique.
- L'analyse thermodynamique a montré que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du fer pur est spontanée, comme l'indiquent les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption standard ($\Delta G°_{ads}$). L'ajustement des données expérimentales au modèle isotherme de Langmuir suggère que l'adsorption suit un mécanisme de type monocouche, impliquant des sites d'adsorption homogènes.

- Les spectres d'impédance électrochimique (EIS) ont révélé qu'une augmentation de la concentration en EBDV et EBEM entraîne un élargissement de la boucle capacitive, traduisant une augmentation de la résistance au transfert de charge (R_{ct}). Cette hausse de R_{ct} est corrélée à une diminution du courant de corrosion, confirmant l'efficacité des inhibiteurs.
- Enfin, les courbes de polarisation potentiodynamique ont permis de classer EBDV et EBEM parmi les inhibiteurs mixtes, agissant à la fois sur les réactions anodiques (oxydation du fer) et cathodiques (réduction des protons), sans déplacement net du potentiel de corrosion.

2) Étude comparative du comportement à la corrosion du fer pur et des aciers au carbone (X2C30 et XC35) en milieu acide. Cette partie a pour objectif de comparer la réactivité du fer pur et de deux aciers au carbone X2C30 et XC35 face à une solution d'acide chlorhydrique 1 M, et d'évaluer l'efficacité des extraits végétaux EBDV et EBEM en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour chacun de ces matériaux. Nous avons conclu que :

- Le fer pur présente un taux de corrosion plus élevé que l'acier X2C30, soulignant l'influence de la microstructure et de la composition de l'acier sur sa résistance à la corrosion.
- L'efficacité d'inhibition de l'EBDV s'est révélée plus élevée pour l'acier X2C30, ce qui suggère une meilleure interaction entre les molécules actives de l'extrait et la surface de cet alliage.
- Dans les deux cas, EBDV agit comme un inhibiteur mixte, influençant à la fois les processus anodiques et cathodiques, avec toutefois une prédominance de l'effet cathodique observée pour le fer pur.
- Le fer pur présente une efficacité inhibitrice plus élevée jusqu'à 90.18 % à 400 ppm, atteinte à des concentrations plus faibles que celles nécessaires pour l'acier 85.59 % à 800 ppm.
- L'adsorption de l'EBDV sur les surfaces métalliques suit l'isotherme de Langmuir. Cette adsorption est plus stable sur l'acier X2C30, témoignant d'une meilleure affinité entre l'inhibiteur et la surface métallique. Ce paradoxe apparent entre l'affinité d'adsorption thermodynamique et l'efficacité inhibitrice peut s'expliquer par la nature de la surface métallique. Sur le fer pur, une adsorption plus homogène et plus dense pourrait favoriser la formation d'une barrière physique efficace contre les agressions acides, malgré une interaction métal-inhibiteur légèrement plus faible. À l'inverse, la surface plus hétérogène de l'acier, possiblement influencée par la composition de

l'alliage et la rugosité, pourrait ralentir la couverture optimale par les molécules inhibitrices, nécessitant ainsi une concentration plus élevée pour atteindre un effet comparable.

- Une amélioration significative de la résistance à la corrosion a été observée pour le fer pur et les deux aciers, avec une supériorité marquée pour l'acier XC35, attribuée à sa composition chimique et à sa structure métallurgique plus homogène.
- L'efficacité inhibitrice de l'EBEM est également plus prononcée sur l'acier XC35 que sur le fer pur, indiquant une compatibilité chimique renforcée entre l'inhibiteur et ce matériau.
- EBEM agit, comme l'EBDV, en tant qu'inhibiteur mixte, affectant simultanément les réactions anodiques et cathodiques. Son efficacité est notablement plus élevée sur l'acier, en particulier sur le XC35.
- Pour les deux substrats étudiés (fer pur et aciers), l'adsorption de l'EBEM est spontanée et conforme au modèle isotherme de Langmuir. Les valeurs d'énergie d'adsorption plus élevées obtenues pour l'acier XC35 confirment une interaction plus forte et plus stable entre l'inhibiteur et la surface métallique.

3) En fin, cette étude met en évidence que l'efficacité réelle d'un inhibiteur dépend non seulement des paramètres thermodynamiques d'adsorption, mais également des propriétés physiques et structurales de la surface métallique, ainsi que de la capacité du film formé à constituer une barrière efficace à la corrosion.