

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

En : Génie des procédés

EXTRACTION ET POUVOIR BIO-INHIBITEUR DE SUBSTANCES NATURELLES D'ORIGINE VEGETALE VIS-à-VIS DE LA CORROSION ACIDE DE L'ACIER

par

KHADRAOUI Abdelkader

devant le jury composé de :

BOURAS Omar	Professeur	U. Blida 1	Président
BENMOUSSAT Abderrahim	Professeur	U. Tlemcen	Examineur
MOULAI Mostefa Nadji	Professeur	U. Média	Examineur
BOUCHERIT Nadir	D.R	C.R.N. Birine	Examineur
BOUTOUMI Hocine	MCA	U. Blida 1	Examineur
KHELIFA Abdellah	Professeur	U. Blida 1	Directeur de thèse

Blida, Décembre 2014

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

RESUME

INTRODUCTION GENERALE 20

CHAPITRE 1 : INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE DES ACIERS

1.1 Introduction	22
1.2 Inhibiteurs de corrosion	22
1.2.1 Définition	23
1.2.2 Conditions d'utilisation	23
1.2.3 Utilisations industrielles courantes	24
1.2.4 Classification des inhibiteurs	24
1.2.4.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur	24
1.2.4.1.1 Inhibiteurs minéraux	24
1.2.4.1.2 Inhibiteurs organiques	25
1.2.4.2 Selon le mécanisme d'action électrochimique	25
1.2.4.2.1 Inhibiteurs anodiques	26
1.2.4.2.2 Inhibiteurs cathodiques	26
1.2.4.2.3 Inhibiteurs mixtes	26
1.3 Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide	27
1.3.1 Types d'adsorption	27
1.3.1.1 Adsorption physique (physisorption)	27
1.3.1.2 Adsorption chimique (chimisorption)	28
1.3.2 Isothermes d'adsorption	28
1.3.2.1 Isotherme de Langmuir	29
1.3.2.2 Isotherme de Temkin	29
1.3.2.3 Isotherme de Frumkin	29
1.4 Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et l'efficacité inhibitrice	30

1.5 La toxicité des inhibiteurs	31
1.6 Inhibiteurs verts	32
1.7 La biodégradabilité des inhibiteurs verts	35
1.8 Avantages et limites	35
1.9 Conclusion	36

CHAPITRE 2 : MATIERE VEGETALE

2.1 Aperçu sur les Plantes Naturelles en Algérie	37
2.2 Description des espèces étudiées	38
2.2.1 Les Menthes	38
2.2.1.a <i>Mentha pulegium</i> L. "Menthe Pouliot" (flio)	38
2.2.1.b <i>Mentha Rotundifolia</i> . « <i>Mentha suaveolens</i> L. » (Timarssat)	39
2.2.1.1 Classification botanique de menthes étudiées	40
2.2.1.2 Description botanique	41
2.2.1.3 Lieux de végétation et culture	41
2.2.1.4 Utilisation des menthes	41
2.2.1.5 Les huiles essentielles de menthe	42
2.2.1.5.1 Propriétés physico-chimiques et composition des huiles essentielles de menthe	42
2.2.2 <i>Ruta chalepensis</i> (Rue)	42
2.2.2.1 Description botanique	43
2.2.2.2 Utilisation du <i>Ruta chalepensis</i>	43
2. 3 Importance économique des huiles essentielles	44
2.4 Procédés d'extraction	44
2.4.1 Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau	44
2.4.1 Entraînement à la vapeur d'eau	44
2.4.1.2 Hydrodistillation	45
2.4.1.3 Hydrodistillation sous micro-ondes	45
2.4.2 Extraction par solvants organiques volatils	45

CHAPITRE 3 : TECHNIQUES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

3.1 Critère de sélection de la matière végétale	47
3.1.1 Critère chimique	47
3.1.2 Critère bibliographique	48

3.1.3 Critère d'approvisionnement	48
3.2 Techniques d'études chimiques	48
3.2.1 Extraction de la matière végétale	48
3.2.1.1 Extrait acide des plantes sélectionnées	48
3.2.1.2 Extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau	48
3.2.2 Techniques de caractérisation des extraits obtenus	49
3.2.2.1 Spectroscopie UV	50
3.2.2.2 Spectroscopie IR	50
3.2.2.3 Analyse chromatographique des huiles essentielles	50
3.3 Echantillons et solution utilisés	50
3.4 Méthode d'étude de l'inhibition	51
3.4.1 Méthode pondérale «Gravimétrie »	51
3.4.2 Méthodes électrochimiques	52
3.4.2.1 Méthode de courbes de polarisation (Tafel)	52
3.4.2.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	57

CHAPITRE 4 : ETUDE D INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LA *MENTHA ROTUNDIFOLIA* EN MILIEU HCl 1M

4.1 Etude du pouvoir inhibiteur de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i>	61
4.1.1 Caractérisation de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i>	61
4.1.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à 298 K	63
4.1.2.1 Méthode gravimétrique	63
4.1.2.2 Méthode de courbes de polarisation (Tafel)	64
4.1.2.3 Méthode d'impédance électrochimique	66
4.1.3 Etude de l'effet de la température sur l'efficacité l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i>	69
4.1.3.1 Influence de la concentration à différentes températures	69
4.1.3.2 Influence de la température sur les isothermes d'adsorption	73
4.1.4 Effet du temps d'immersion	75
4.2 Etude de l'inhibition par l'huile essentielle de la <i>Mentha rotundifolia</i>	76
4.2.1 Caractérisation de l'huile	76
4.2.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de l'huile à 298 K	77
4.2.2.1 Méthode gravimétrique	77
4.2.2.2 Méthode de courbes de polarisation (Tafel)	78
4.2.2.3 Méthode d'impédance électrochimique	80
4.2.3 Effet de la Température	81

4.2.4 Isotherme d'adsorption	83
4.2.5 Etude de l'effet du temps d'immersion	84
4.3 Mécanisme d'inhibition de la <i>Mentha rotundifolia</i>	85

CHAPITRE 5 : ETUDE D INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LA *MENTHA PULEGIUM* EN MILIEU HCl 1M

5.1 Etude du pouvoir inhibiteur de l'extrait acide de la <i>Mentha pulegium</i>	87
5.1.1 Caractérisation de l'extrait acide de la <i>Mentha pulegium</i>	87
5.1.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à 298 K	88
5.1.2.1 Méthode gravimétrique	88
5.1.2.2 Méthode de courbes de polarisation (Tafel)	90
5.1.2.3 Méthode d'Impédance Electrochimique	91
5.1.3 Etude de l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibition de la <i>Mentha pulegium</i>	92
5.1.3.1 Influence de la concentration sur les paramètres d'activation	92
5.1.3.2 Influence de la température sur les isothermes d'adsorption	96
5.1.4 Effet du temps d'immersion	97
5.2 Inhibition par l'huile essentielle de la <i>Mentha pulegium</i>	97
5.2.1 Caractérisation de l'huile par GS/MS	97
5.2.2 Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à 298 K	99
5.2.2.1 Méthode gravimétrique	99
5.2.2.2 Etude électrochimique	100
5.2.2.2.1 Méthodes de courbes de polarisation (Tafel)	100
5.2.2.2.2 Méthode d'impédance électrochimique	101
5.2.3 Effet de la température	103
5.2.4 Isotherme d'adsorption	105
5.2.5 Etude de l'effet du temps d'immersion	106
5.3 Mécanisme d'inhibition de la <i>Mentha pulegium</i>	108

CHAPITRE 6 : ETUDE D INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LE *RUTA CHALEPENSIS* EN MILIEU HCl 1M

6.1 Etude de l'inhibition par l'extrait du <i>Ruta chalepensis</i>	109
6.1.1 Caractérisation de l'extrait	109
6.1.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice	110
6.1.2.1 Méthode gravimétrique	110

6.1.2.2	Méthode de courbes de polarisation (Tafel)	112
6.1.2.3	Méthode d'impédance électrochimique	113
6.1.3	Etude de l'effet de la température sur l'efficacité de l'extrait du <i>Ruta chalepensis</i>	114
6.1.3.1	Influence de la concentration sur les paramètres d'activation	114
6.1.3.2	Isotherme d'adsorption et température	117
6.1.4	Effet du temps d'immersion	118
6.2	Inhibition par l'huile essentielle du <i>Ruta chalepensis</i>	120
6.2.1	Caractérisation de l'huile par GC/MS	120
6.2.2	Effet de la concentration de l'huile sur l'efficacité inhibitrice à 298K	121
6.2.2.1	Méthode gravimétrique	121
6.2.2.2	Méthode de courbes de polarisation (Tafel)	122
6.2.2.3	Méthode d'impédance électrochimique	123
6.2.3	Effet de la Température	124
6.2.4	Isothermes d'adsorption	126
6.2.5	Etude de l'effet du temps d'immersion	127
6.3	Mécanisme d'inhibition du <i>Ruta chalepensis</i>	128
CONCLUSION GENERALE		130

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche n'a pu aboutir que grâce à la présence d'un grand nombre de personnes qui m'ont témoigné leur soutien tout au long de cette thèse.

*Ma thèse s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique du département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université de Blida-1, sous la direction de Monsieur le Professeur **A. KHELIFA** à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Sa disponibilité, son esprit volontaire, sa pugnacité à toute épreuve, agrémenté quotidiennement de discussions constructives ont été le moteur de ce travail.*

*Qu'il me soit permis de remercier Monsieur **O. BOURAS**, Professeur à l'université de Blida 1, pour me faire l'honneur de présider du jury de ma thèse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **A. BENMOUSSAT**, Professeur à l'université de Tlemcen, Monsieur **N. Mostefa MOULAI**, Professeur à l'Université de Média, Monsieur **N. BOUCHERIT**, Directeur de recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Birine et Monsieur **H. BOUTOUMI**, Maître de conférences à l'université de Blida-1, pour avoir accepté de faire partie du jury.*

*Je remercie également tous mes collègues, membres de l'équipe de recherche Electrochimie-Corrosion pour l'ambiance fantastique au sein du groupe et pour leur aide au cours des années que j'ai passé dans le laboratoire, en particulier, Mr. **S. Aouadj**, M^{me} **H. Hamitouche** et M^{me} **R. Mehdaoui**.*

Je remercie enfin mes enseignants du département de Chimie industrielle de Blida-1 et les thesards qui m'ont soutenu et encouragé au cours de ces années de recherche.

À la mémoire de mon père.

LISTE DES FIGURES

Fig.1.1	Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte	26
Fig.1.2	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	31
Fig.2.1	<i>Mentha pulegium</i>	39
Fig.2.2	<i>Mentha rotundifolia</i>	40
Fig.2.3	<i>Ruta chalepensis</i>	43
Fig.3.1	Dispositif d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau	49
Fig.3.2	Dispositif de gravimétrie	52
Fig.3.3	Courbe intensité-potentiel d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure	54
Fig.3.4	Courbe $I = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique de diffusion pure	55
Fig.3.5	Courbe $I = f(E)$, Caractéristique d'une cinétique mixte	56
Fig.3.6	Dispositif électrochimique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE : contre électrode	57
Fig.3.7	Application d'une tension de faible amplitude en un point M de la courbe intensité- potentiel stationnaire	58
Fig.3.8	Exemple d'un système électrochimique simple : diagramme d'impédance	59
Fig.3.9	Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance	60
Fig.4.1	Spectre FTIR de l'extrait acide de <i>Mentha rotundifolia</i>	61
Fig. 4.2	spectre UV de l'extrait acide de <i>Mentha rotundifolia</i>	62
Fig.4.3	Efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 298 K	64
Fig.4.4	Courbes de polarisation dans HCl 1M sans et avec addition du composé testé à différentes concentrations	65
Fig.4.5	Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la <i>Mentha rotundifolia</i> à différentes concentrations à 298 K	68
Fig.4.6	Circuit électrique équivalent de l'acier/HCl 1M en absence et en présence de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i>	68

Fig.4.7	Droites d'Arrhenius de l'acier pour différentes concentrations de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i> dans HCl 1M	71
Fig. 4.8	Courbes de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations de la <i>Mentha rotundifolia</i> dans HCl 1M	72
Fig.4.9	Evolution de E_a et ΔH^a en fonction de la concentration de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 317 K	73
Fig.4.10	Isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'extrait de la <i>Mentha rotundifolia</i> pour différentes températures, à la surface de l'acier en milieu HCl 1M	74
Fig.4.11	Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 3,5 g/L de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 298 K	75
Fig.4.12	Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de <i>Mentha rotundifolia</i>	77
Fig.4.13	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'huile essentielle de la <i>Mentha rotundifolia</i> de la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 298 K	78
Fig.4.14	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations de l'huile <i>M. Rotundifolia</i> à 298 K	79
Fig. 4. 15	Diagrammes d'impédance de Nyquist enregistrés sur l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile de la <i>Mentha rotundifolia</i> à différentes concentrations à 298 K	81
Fig.4.16	Circuit électrique équivalent de l'acier/HCl 1M en absence et en présence de l'huile essentielle de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 298 K	81
Fig.4.17	Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 2mL/L de l'huile de la <i>Mentha rotundifolia</i>	82
Fig.4.18	Variation de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de 2mL/L de l'huile de la <i>Mentha rotundifolia</i>	83
Fig.4.19	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'huile de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 298 K	84
Fig. 4.20	Variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en présence de 2 mL/L de l'huile de <i>Mentha rotundifolia</i> à 298K	85
Fig.5.1	Spectre IR de l'extrait acide de <i>Mentha pulegium</i>	87
Fig. 5.2	spectre UV de l'extrait acide de <i>Mentha pulegium</i>	88
Fig.5.3	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à 298 K	89
Fig.5.4	Courbes de polarisation dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait	90

acide de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations à 298K

Fig.5.5	Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations	92
Fig.5.6	Droites d'Arrhenius obtenues à partir de la perte de masse de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de la <i>Mentha pulegium</i>	95
Fig.5.7	Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations	95
Fig.5.8	Isotherme de Temkin de l'adsorption de l'extrait de la <i>Mentha pulegium</i> à la surface de l'acier en milieu HCl 1M à différentes températures	96
Fig.5.9	Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 3g/L de l'extrait acide de la <i>Mentha pulegium</i> à 298 K pendant 24h	97
Fig.5.10	Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la <i>Mentha pulegium</i>	98
Fig.5.11	Variation de l'efficacité de l'inhibition en fonction de la concentration de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> dans HCl 1M à 298 K	99
Fig.5.12	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de la <i>Mentha pulegium</i> à 298 K	101
Fig.5.13	Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations à 298 K	102
Fig.5.14	Droites d'Arrhenius de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 3 mL/L de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i>	104
Fig.5.15	Courbes de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence de 3mL/L de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> de l'acier/HCl 1M	105
Fig.5.16	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> à 298K sur la surface de l'acier	106
Fig.5.17	Variation de la perte de masse en fonction du temps de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 3mL/L de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i>	107
Fig.5.18	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps en présence de 3mL/L de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> à 298K pendant 24h.	107
Fig.6.1	Spectre IR de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i>	110
Fig.6.2	Spectre UV de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i>	110
Fig.6.3	Influence de la concentration de l'extrait du <i>Ruta chalepensis</i> sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 298 K	111
Fig.6.4	Courbes de polarisations de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de	112

l'extrait testé à différentes concentrations à 298 K

Fig.6.5	Diagrammes d'impédance de Nyquist enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait du <i>Ruta chalepensis</i> à différentes concentrations à 298 K	113
Fig.6.6	Droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i>	115
Fig.6.7	Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes concentrations	115
Fig.6.8	Variation de l'énergie et l'enthalpie d'activation de l'acier en milieu HCl 1M en fonction de la concentration de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i>	117
Fig.6.9	Isotherme de Temkin de l'adsorption de l'extrait, à différentes températures à la surface de l'acier en milieu HCl 1M	118
Fig.6.10	Variation de la perte de masse de l'acier dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 3,5 g/L de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K	119
Fig.6.11	Variation de l'efficacité inhibitrice, en présence de 3,5 g/L de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i> , en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M à 298 K	119
Fig.6.12	Chromatogramme de l'huile essentielle extraite du <i>Ruta chalepensis</i>	120
Fig.6.13	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K	121
Fig.6.14	Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M, à différentes concentrations de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K	122
Fig.6.15	Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes concentrations à 298 K	124
Fig.6.16	Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 2,5mL/L de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes températures	125
Fig.6.17	Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de 2,5mL/L de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i>	126
Fig.6.18	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K sur la surface de l'acier	127
Fig.6.19	Variation de la perte de masse en fonction du temps de l'acier dans HCl 1M avec et sans 2,5 mL/L de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K	127
Fig.6.20	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion, en présence de 2,5 mL/L de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K	128

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Teneur en masse des éléments présents dans l'acier	50
Tableau 4.1	Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i> , à différentes concentrations, à 298 K	63
Tableau 4.2	Paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 298 K	65
Tableau 4.3	paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations	67
Tableau 4.4	Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait acide de la <i>Mentha rotundifolia</i> à différentes températures	70
Tableau 4.5	Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la <i>Mentha rotundifolia</i> à différentes concentrations	72
Tableau 4.6	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'extrait de la <i>Mentha rotundifolia</i> sur la surface de l'acier à différentes températures	75
Tableau 4.7	Composés identifiés par GC-SM de l'huile essentielle de la <i>Mentha rotundifolia</i> obtenue par entraînement à la vapeur	76
Tableau 4.8	Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec ajout de l'huile de la <i>Mentha rotundifolia</i> à différentes concentrations à 298 K	78
Tableau 4.9	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices, pour différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenus à partir des courbes de polarisation dans HCl 1M à 298 K	79
Tableau 4.10	Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M sans et avec addition de l'huile essentielle de la <i>Mentha rotundifolia</i> à différentes concentrations à 298 K	80
Tableau 4.11	Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence de 2mL/L de l'huile essentielle de la <i>Mentha rotundifolia</i> pendant une heure d'immersion K	82
Tableau 4.12	Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'huile de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 2mL/L	83
Tableau 5.1	Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait acide de la <i>Mentha pulegium</i> , à différentes concentrations, à 298 K	89

Tableau 5.2	Paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait acide de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations à 298K	90
Tableau 5.3	Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations à 298 K	91
Tableau 5.4	Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de l'extrait acide de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes températures	93
Tableau 5.5	Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations	94
Tableau 5.6	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'extrait de la <i>Mentha pulegium</i> sur la surface de l'acier à différentes températures	96
Tableau 5.7	Composés identifiés par GC-SM de l'huile essentielle de la <i>Mentha pulegium</i> obtenue par entraînement à la vapeur	97
Tableau 5.8	Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec ajout de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations à 298 K	99
Tableau 5.9	Paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M en présence de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations et les efficacités correspondantes	100
Tableau 5.10	Paramètres d'impédance à 298 K en présence de l'huile de la <i>Mentha pulegium</i> à différentes concentrations	101
Tableau 5.11	Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence de 3 mL/L de l'huile essentielle de la <i>Mentha pulegium</i> pendant une heure d'immersion	103
Tableau 6.1	Mesures gravimétriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes concentrations à 298 K	111
Tableau 6.2	Paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait du <i>Ruta chalepensis</i> à 298 K	112
Tableau 6.3	Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations à 298 K	113
Tableau 6.4	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en présence de différentes concentrations de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes températures	114
Tableau 6.5	Paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu	116

HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de *Ruta chalepensis* à différentes concentrations

Tableau 6.6	Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'extrait de <i>Ruta chalepensis</i> sur la surface de l'acier à différentes températures	117
Tableau 6.7	Composés identifiés par GC/SM dans l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> obtenue par entraînement à la vapeur	120
Tableau 6.8	Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec ajout de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à différentes concentrations à 298 K pendant 6 heures	121
Tableau 6.9	Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices, pour différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenus par la méthode de Tafel dans HCl 1 M à 298 K	122
Tableau 6.10	Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i>	123
Tableau 6.11	Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier à 2,5mL/L de l'huile essentielle de <i>Ruta chalepensis</i> pendant une heure d'immersion	124
Tableau 6.12	Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'huile de <i>Ruta chalepensis</i> à 2,5mL/L	126

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

b_a	: Pente anodique
b_c	: Pente cathodique
C	: Concentration de l'inhibiteur dans électrolyte
C_d	: Capacité de la double couche
E_a	: Energie d'activation du processus de dissolution du métal en
E_{corr}	: Potentiel de corrosion
EIS	: Spectrométrie d'impédance électrochimique
$E (\%)$	: Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
F	: Constante de Faraday (96500 C/mole).
I_c	: Courant capacitif
I_{corr}	: Courant de corrosion
I_f	: Courant faradique
I_o	: Amplitude maximale du signal résultant
+I et -I	: Effets donneurs et attracteurs inductif
K	: Constante d'équilibre du processus d'adsorption
t	: Temps (seconde).
T	: Température absolue (K).
R_e	: Résistance ohmique
R_p	: Résistance de polarisation
R_t	: Résistance de transfert de charge
W_{corr}	: Vitesse de corrosion en (A.m ⁻²)
Z	: Impédance
Z_f	: Impédance faradique
ΔG°_{ads}	: Energie libre d'adsorption
α et β	: Coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.
η_a	: Polarisation.
ω	: Pulsation (rad /seconde).

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمضي HCl 1مول/ل باستعمال ثلاثة نباتات : *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium*, *Ruta chalepensis*, قابلة للتحلل وصديقة للبيئة . يمكن أن تستخدم مستخلصات هذه النباتات لحماية المعدن من التآكل بمعدلات تثبيط مرضية.

الجزء الأول يتعلق باستخراج المثبطات الخضراء من النباتات المختارة' سمحت لنا تحاليل IR , UV و GS/MS بالتحديد الكيميائي لهذه المستخلصات .

خصص الجزء الثاني من هذه الدراسة لاستخدام المثبطات الخضراء لحماية المعدن الصلب من التآكل' قد تمت دراسة تأثير تركيز هذه المركبات على تآكل الفولاذ في الوسط الحمضي HCl 1مول/ل باستخدام قياسات فقد الوزن' منحنيات الاستقطاب وقياسات مقاومة التحليل الطيفي الكهروكيميائي . ونوقش تأثير درجة الحرارة و المدة الزمنية على فاعلية هذه المثبطات' وقد تم اقتراح آليات امتزاز هذه المركبات على سطح الفولاذ.

كلمات البحث: المانع الأخضر، الاستخلاص، الامتزاز، النعناع، الفجل.

RESUME

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M par les extraits issus de trois plantes : *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium* et *Ruta chalpensis*, qui sont biodégradables et respectueux de l'environnement, ces inhibiteurs pourraient être utilisés pour prévenir la corrosion de l'acier avec des taux d'inhibition acceptables.

La première partie concerne l'extraction des inhibiteurs verts à partir des plantes sélectionnés, les spectres de GC/MS et bandes d'absorption d'infra-rouge ont permis d'identifier ces extraits.

La deuxième partie a été consacrée à l'emploi de ces inhibiteurs verts dans la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide. Ces composés naturels étudiés se sont révélés de bons candidats pour cet usage.

L'effet de l'addition de ces composés sur la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M a été étudié en utilisant les mesures de pertes de poids, les mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'effet de la concentration des substances étudiées ainsi que l'influence de la température et la durée du temps d'immersion sur leurs comportements inhibiteurs ont été abordés. Des mécanismes d'adsorption de ces composés à la surface de l'acier ont été proposés.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, Extraction, *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium*, *Ruta chalpensis*, Adsorption.

ABSTRACT

This work is devoted to the corrosion inhibition of steel in 1M HCl acid medium by an extracts from three plants: *Mentha pulegium*, *Mentha rotundifolia* and *Ruta chalapensis*, biodegradable and environmentally friendly, extracts could be used to prevent the corrosion of steel with satisfactory inhibition rates.

The first part concerns the extraction of green inhibitors from selected plants, the spectra of GC / MS and absorption bands of infrared have identified these extracts.

The second part was devoted to the use of these inhibitors in the protection of metals from corrosion in acidic solutions. These studied organic compounds seem to be good candidates for such use.

The effect of the addition of these compounds on the corrosion of mild steel in acidic 1M HCl has been studied using measurements of weight loss, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The effect of the concentration of studied substances, as well as the influence of temperature on their behaviour inhibitors was discussed.

The effect of addition of these compounds on the corrosion of steel in 1M HCl acid media was studied using the weight loss measurements, electrochemical measurements (polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy). The effect of the concentration of substances studied, the influence of temperature and immersion time on their inhibitory behaviors were discussed. Adsorption mechanisms of these compounds to the surface of the steel have been proposed.

Keywords: Green inhibitor, Extraction, *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium*, *Ruta chalapensis*, Adsorption.

INTRODUCTION

L'agressivité des solutions acides employées dans différentes industries et principalement dans le nettoyage et le décapage des surfaces métalliques requiert l'emploi de techniques efficaces pour lutter contre la corrosion des structures, généralement en acier ordinaire.

L'usage des inhibiteurs chimiques est l'un des moyens les plus pratiques, permettant d'assurer une protection convenable [1, 2], dont la part, constamment en évolution, de marché mondial est estimée, en 2010, à plus de cinq milliards de dollars [3]. Différents composés chimiques de synthèse, organiques ou inorganiques, sont utilisés comme inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice est essentiellement imputée à la présence en leurs structures de fonctions polaires, d'hétéro-atomes (S, O, N, etc.), d'hétérocycles et/ou des électrons π [4, 5], considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [6].

Néanmoins, en dépit de leur efficacité remarquable, ils présentent l'inconvénient d'être fortement toxiques [7], réfractaires et nuisibles à l'environnement. Les restrictions en matière de réglementation environnementale ont conduit progressivement à mettre hors service un nombre considérable de ces composés [8, 9]. Par conséquent, des produits de substitution appropriés ayant des propriétés intéressantes en termes d'efficacité inhibitrice, non toxicité et biodégradabilité se sont révélés très recherchés [10].

La réserve naturelle en matière d'extraits végétaux, riches en familles de composés naturels, possédant en leurs structures des variétés d'hétéro-atomes, hétérocycles et électrons π , peut, entre autre, constituer une source appréciable pour la mise au point d'inhibiteurs naturels, écologiques, amis de l'environnement, et de surcroît inoffensifs et disponibles. Dans cette perspective, de nombreuses études ont prospecté, en particulier, une variété d'extraits de plantes en termes d'efficacité d'inhibition vis-à-vis de la corrosion de différents métaux. En effet, les premiers brevets enregistrés, dans ce cadre, concernent des produits naturels tels que la farine et la levure, comme inhibiteurs de corrosion du fer en milieu acide [11].

Par ailleurs, Saleh et al. [12] ont rapporté que l'extrait d'*Opuntia*, feuilles d'*Aloe Vera*, écorces d'*orange* et de mangue assure une protection convenable des aciers en milieu HCl (5-10%) à une température allant de 298 à 313 K. Khamis et al. [13] ont également montré que des extraits d'herbes, comme la coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson, ont un effet semblable à l'égard de la corrosion de l'acier en milieu acide.

En outre, Satapathy et al. [14] ont montré que l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de *Justicia gendarussa*, dans le méthanol, peut atteindre 93%, pour une concentration de 150 mg/L en milieu HCl 1M, à une température de 298 à 343 K. L'huile essentielle de *Artemisia* [15], pour laquelle une efficacité de 84% est obtenue le cas de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M a été également testée.

Ainsi, dans un souci de mise au point d'éco-inhibiteurs, compatibles avec l'environnement, pour lutter d'une manière efficiente contre les ravages causés par la corrosion d'une part et dans un objectif de valorisation de la flore locale, ressource naturelle disponible et renouvelable, d'autre part, nous nous sommes intéressés à l'extraction et l'étude d'une variété, choisie, de plantes bien caractéristiques de la région de Ain-defla (Algérie).

L'objet de notre travail consistait, dans un premier temps, en l'obtention et la caractérisation des extraits des plantes sélectionnées: *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium* et *Ruta chalepensis* ; et dans un deuxième temps l'étude de l'effet inhibiteur et le mode d'action des substances extraites sur la corrosion de l'acier ordinaire en milieu HCl 1M, par la technique gravimétrique et les méthodes électrochimiques (méthode de courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'influence de concentration, du temps d'immersion, de la température ont été examinées et les modèles d'absorption responsables de l'inhibition ont été définis.

Ce manuscrit comporte six chapitres : le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion, suivie d'une revue bibliographique se rapportant à l'utilisation des extraits naturels de plantes dans la lutte contre la corrosion de l'acier.

Le deuxième chapitre présente une description botanique de la matière végétale utilisée, suivie d'un exposé des différents modes et techniques d'extraction.

Le troisième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

L'étude du pouvoir inhibiteur de *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium* et de *Ruta chalepensis* vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier est décrite dans le quatrième, cinquième et le sixième chapitre successivement. Dans cette partie, nous avons effectué :

- Une caractérisation électrochimique des extraits testés ;
- Une évaluation des paramètres thermodynamiques d'activation et d'adsorption ;
- Une étude de l'effet du temps d'immersion ;
- Une approche sur le mécanisme d'inhibition des composés testés ;

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale et des perspectives relatives à la poursuite du travail.

CHAPITRE 1

INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE DES ACIERS

1.1 Introduction

La corrosion est définie comme étant le phénomène de destruction spontanée des matériaux lors de leur interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu agressif.

On estime que la corrosion est responsable de la destruction du quart de la production annuelle mondiale en acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an, ou encore cinq tonnes par secondes [16].

Les pertes engendrées par cette dégradation peuvent se classer en deux catégories, des pertes directes : représentant le coût du revêtement protecteur et le remplacement des matériaux corrodés, et des pertes indirectes: réparations, pertes de production.

Sur le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, elle s'effectue spontanément. Nous distinguons plusieurs types de corrosion : chimique, électrochimique, bactérienne et corrosion avec érosion ou frottement.

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. En matière de protection, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction des inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage, détartrage et la stimulation des puits de pétrole. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de prix de revient.

1.2 Inhibiteurs de corrosion

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: il a proposé l'huile et le bitume pour la protection du bronze, le gypse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17ème siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19ème siècle

que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. En 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole [17].

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

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant d'articles et ouvrages évoquant le sujet a été recensé. En 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [18]. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

1.2.1 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par National Association of Corrosion Engineering (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci [19].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal ;
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants ;
- Être soluble et disperser dans le milieu ;
- Être efficace à faible concentration,
- Respecter les normes de non-toxicité,
- Être peu onéreux.

1.2.2 Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

-Soit comme protection permanente: l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [20];

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

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion par addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc...

1.2.3 Utilisations industrielles courantes

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

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

1.2.4 Classification des inhibiteurs

Il n'existe pas des critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possible, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Leur nature chimique : minérale ou organique;
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodique ou les deux.
- leur mode d'action : ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal;

1.2.4.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

Dans la littérature, de nombreuses molécules minérales et organiques sont mentionnées comme inhibitrices de la corrosion.

1.2.4.1.1 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [21]. Les produits de dissociation

assurent le phénomène d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc... [22, 23]. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} formant des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

1.2.5.1.2 Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité de ces inhibiteurs est liée principalement à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur le métal. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau.

La plupart de ces inhibiteurs ont des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : amine (NH_2), mercapto ($-\text{SH}$), hydroxyle ($-\text{OH}$) et le carboxyle ($-\text{COOH}$).

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur.

1.2.4.2 Selon le mécanisme d'action électrochimique

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel, et les solutions acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés.

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [24-27], tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide chlorhydrique [28-31]. Aussi ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés [32-37] et les aminoacides [38] sont efficaces dans le même milieu. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π du noyau aromatique et les orbitales d du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente dans la structure moléculaire [39, 40].

Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. En général, les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte. Ils se fixent à la surface du métal ; ils agissent soit par formation d'un produit insoluble, soit par formation d'un film d'oxyde ou bien par formation d'un film adsorbé [41].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

1.2.4.2.1 Inhibiteurs anodiques

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

1.2.4.2.2 Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

1.2.4.2.3 Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [42]. La figure 1.1 montre schématiquement sur les courbes de polarisation l'influence de ces trois types d'inhibiteurs, dans un système où la cinétique des réactions partielles suivent l'équation de Butler-Vollmer.

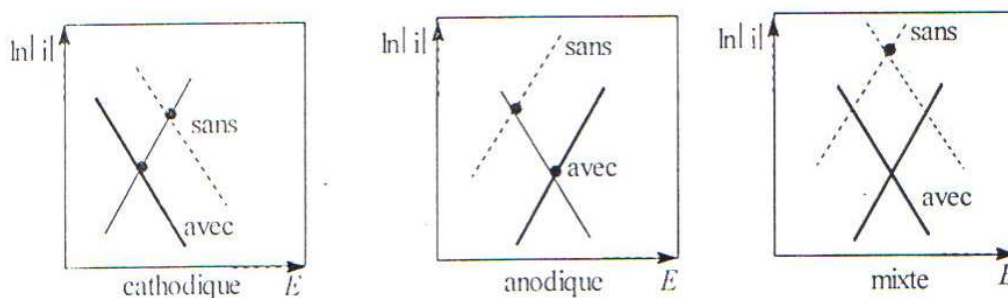


Fig.1.1 Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte.

D'autres théories ont été complétées par la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [43].

Des techniques expérimentales telles que les méthodes d'analyse ESCA [44], analyse de surface et des méthodes spectroscopiques I.R et RAMAN [45] ont pu contribuer à mieux connaître le mécanisme d'inhibition.

1.3 Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

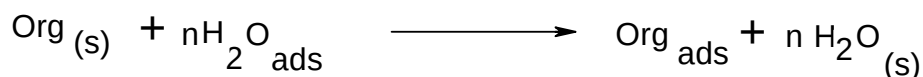
- * Changement de la structure de double couche à l'interface métal/ électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [46-48].

- * Formation d'une véritable barrière physique.

- * Diminution de la réactivité du métal.

- * Participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [49], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. La connaissance des facteurs influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

1.3.1 Type d'adsorption

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption.

1.3.1.1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type de forces de Van der Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. Ce

comportement a été vérifié par Antropov [50] pour l'adsorption sur le fer et le mercure des composés chargés.

L'adsorption des cations d'inhibiteurs peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures [47]. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplacent avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

1.3.1.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales *d* insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes [51].

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion [52, 53]. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$ [54].

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

1.3.2 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution [55, 56]. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment

utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

1.3.2.1 Isotherme de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte ($1 - \theta$) réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces et considère une adsorption par blocage géométrique de sites. L'équation de l'isotherme est de la forme suivant :

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{ads}} \quad (1. 1)$$

où K_{ads} est une constante d'équilibre du processus d'adsorption ; C est la concentration de l'inhibiteur en solution et θ est le taux de recouvrement.

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes [57]:

- 1- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- 2- Absence d'hétérogénéité de surface.
- 3- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.

1.3.2.2 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}.C \quad (1. 2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$. Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.

1.3.2.3 Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-f\theta) = K_{ads}.C \quad (1. 3)$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ; C est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\ln C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut

être considérée comme le cas général, dont les isothermes de Langmuir (quand $f=0$) et Temkin (quand $f \gg 0$) sont des cas particuliers.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

1.4 Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [58-61]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- * L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution [62, 63].

- * Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles [64] ou mercaptans [65] peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.

- * La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques [66]. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnel [67].

- * L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composées possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [68].

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréliser l'effet des substituant à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine [69], d'aniline [70], d'amines aliphatiques [71],

de sulfides [72]. Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Plusieurs auteurs [73, 74], dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C-N-C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique l'efficacité inhibitrice remarquable de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Quand le recouvrement de la surface augmente, différentes interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se développer. De telles interactions peuvent influencer l'efficacité inhibitrice. Ainsi, dans le cas des molécules contenant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte, conduisent souvent à une forte adsorption, donc une augmentation d'inhibition.

Les molécules organiques utilisés comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que -NH_2 (amine) ; -OH (hydroxyle) ; -PO_3^{2-} (méta phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, bloque partiellement la surface active (figure 1.2).

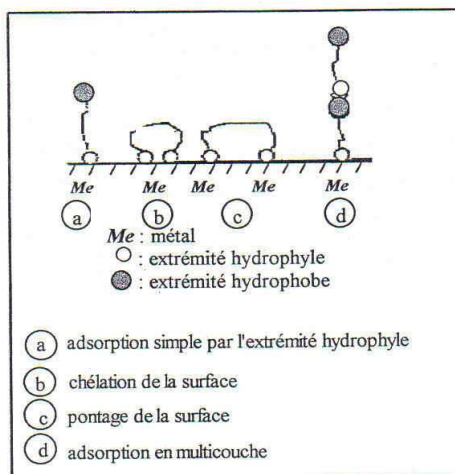


Fig.1.2 Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [16].

1.5 La toxicité des inhibiteurs

La toxicité est définie comme la capacité d'un produit chimique d'endommager un système d'un organe comme le foie ou les reins ou bien perturber un processus biochimique tel que le mécanisme de la formation du sang ou bien pour perturber un système d'enzyme

de certain emplacement dans le corps [75]. En simples termes ; la toxicité est une propriété d'un produit chimique qui cause des dégâts dans le corps d'un organisme vivant.

La plupart des effets toxiques sont réversibles et ne causent pas de dégât permanents mais le rétablissement complet peut prendre beaucoup de temps. Cependant, quelques poisons peuvent causer des dégâts irréversibles (permanents). Les poisons peuvent avoir un effet grave sur un système d'organe particulier ou bien ils peuvent produire une toxicité généralisée en affectant un nombre de systèmes. Le système respiratoire comporte des parties du corps comme le nez, la trachée et les poumons. En cas d'organes digestifs comme l'estomac et les intestins, les syndromes communs sont la nausée, le vomissement et la diarrhée. Lorsque le cerveau et la moelle épinière sont affectés par le toxique, la victime souffre d'un mal de tête. Elle aura une dépression, une confusion avec une possibilité de tomber dans un coma.

La formation du sang et le système qui y est relié est connu comme un système hématologique et quand il est affecté par le poison, la production du sang est tellement réduite et altérée .L'anémie est l'un des syndromes visibles. Un effet grave peut mener à la leucémie. Les produits chimiques qui sont très toxiques comme le chromate induisent un grand dégât au système de reproduction. Les femmes sont souvent confrontées aux fausses couches et au développement anormal du fœtus.

La plupart des inhibiteurs inorganiques sont des substances toxiques. Ils peuvent être classés comme : Irritants, asphyxiants, anesthésiques et narcotiques, poisons systémiques, sensibilisateurs, cancérogènes, mutagènes, tératogènes.

Les poisons systémiques sont subdivisés en :

- *Agents hépatotoxiques. Ils sont des substances qui endommagent le foie.
- *Agents néphrotoxiques. Ils sont des substances qui endommagent les reins.
- *Agents neurotoxiques. Ils sont des substances qui touchent le système nerveux et qui probablement causent des endommagements neurologiques.
- *Agents hématopoïétiques. Ils sont des substances qui forment le sang et ses tissus.
- *Agents qui endommagent les poumons ou le système respiratoire.

1.6 Inhibiteurs verts

Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour examiner leur potentiel d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative, mais, malencontreusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme agents

anticorrosion. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares [76, 77] aux composés organiques [78].

Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. A ce jour, plus 4000 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteurs de corrosion.

Dés 1930, des extraits de plantes (tiges, feuilles et graines) de *Chélidoine* (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans des bains de décapage H_2SO_4 [79].

Parikh et al. ont étudié l'activité inhibitrice de *l'oignon*, *l'ail* et *l'amer gourde* pour l'acier doux en milieu HCl [80]. L'application d'extraits de *henné* a été étudiée également [81]. L'effet de l'ajout de *bgugaine* sur l'acier contre la corrosion dans HCl est breveté [82]. Sanghvi et al. ont l'activité inhibitrice de *Embilica officianilis*, *chebula*. L'inhibition de la corrosion étudiée par les extraits de *Swertia angustifolia* [83], *Eugenia jambolans* [84], *Pongamia glabra*, *Annona squamosa* [85], *Accacia arabica* [86] et *Carica papaya* [87] pour l'acier en milieu acide a été également étudié.

Oguzie a employé l'extrait *Telfaria occidentalis* comme inhibiteur de corrosion dans les deux acides HCl et H_2SO_4 [88]. Les extraits de *camomille*, *Halfabar*, *cumin noir* ont été examinés pour leur action inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide par Abdel-Gaber et al. [89]. L'effet inhibiteur de l'extrait de *Zenthoxylum alatum* sur la corrosion de l'acier doux en milieu aqueux d'acide ortho phosphonique a été étudié par Gunasekaran et al. [90].

L'extrait de feuilles des *Nypa fructicans Wurmb* a été étudié pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl [91]. Bouyanzer et al. ont étudié les extraits de *Ginger* [92], l'huile de *jojoba* [93], *l'eugénol* [94], huile d'*Artemisia* [95, 96] et *Mentha pulegium* [97] pour l'inhibition de l'acier en milieu acide. Oguzie a étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *viridis Occium* sur la corrosion acide de l'acier doux [98].

L'effet inhibiteur de l'extrait des graines de *khillah* (*Ammi visnaga*) sur la corrosion de l'acier SX 316 dans la solution HCl a été déterminé en utilisant des mesures de perte de poids et la technique de la polarisation potentiodynamique. Le mécanisme d'action est attribué à la formation de complexes insolubles suite à l'interaction entre les cations de fer et le *khellin* [99]. L'extrait de *Lawsonia* a été étudié pour obtenir un effet contre la corrosion acide des métaux [100]. La *vanilline* a été employée pour la corrosion de l'acier doux en milieu acide [101]. La *Berbérine*, un alcaloïde isolé de *Captis*, a été étudié pour son effet inhibiteur pour la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 par Yan Li [102].

Zucchi et al. [103] ont trouvé que *Papaia*, *Poinciana pulcherrima*, *Cassia occidentalis* et *Datura grains stramonium*, *Calotropis procera*, et *Azydracta indica* sont utiles comme inhibiteurs pour la corrosion acide.

Bothi Raja et al. [104] ont étudié l'extrait acide de *Calotropis procera* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu acide. La *quinine* a été étudiée pour son effet inhibiteur de l'acier au carbone dans HCl 1 M par Mohamed [105]. Noreen et al. ont étudié l'effet de la *caféine* contre la corrosion de l'acier en milieu chloruré [106]. Yin Jin Yee, en particulier, a étudié dans sa thèse la possibilité d'utiliser le miel comme inhibiteur de corrosion [107]. James et Akaranta, sont intéressés par l'extrait acétone de *l'oignon* [108] comme inhibiteur efficace de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 2M. L'extrait des feuilles de *Communis Ricinus* a été étudié pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par Sathyanathan et al. [109].

El-Etre a étudié l'application du miel naturel comme inhibiteur de corrosion pour le cuivre en solution aqueuse [110]. Une étude similaire a également été menée sur l'acier au carbone [111]. Les inhibiteurs d'*Andrographis paniculata* [112] et du *thé* [113] ont été signalés. Kliskic et al. ont examiné l'extrait aqueux de *Rosmarinus officinalis* [114] comme inhibiteur de corrosion pour les alliages d'aluminium dans les solutions de chlorures. La *gomme de guar* a été employée pour son activité inhibitrice par Abdallah et al. [115].

Avwiri et al. ont étudié l'action inhibitrice de *Vernonia amygdalina* sur la corrosion des alliages d'aluminium dans HCl et HNO₃ [116]. Muller [117] a étudié l'effet des saccharides, de sucres-fructose et du mannose sur la corrosion de l'aluminium et du zinc en milieu alcalin.

Oguzie a étudié l'extrait de *Sansevieria trifasciata* [118] sur la corrosion acide et alcaline d'un alliage d'aluminium. El-Hosary et al. [119] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium et du zinc dans l'acide chlorhydrique utilisant un extrait de *Hisbiscus subdariffa*.

Les propriétés inhibitrices de l'extrait des feuilles de *Gossypium hirsutum L.* ont été testées dans le milieu de 2M NaOH. L'extrait de *Gossypium* a inhibé la corrosion de l'aluminium dans la solution de l'hydroxyde de sodium. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et peut atteindre 97% [120].

Torres et al. [121] ont étudié l'effet de l'extrait aqueux de *spent coffee* sur la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et de la température.

Quariachi et al. [122], ont étudié aussi le pouvoir inhibiteur de *l'huile de Rosmarinus* comme inhibiteur vert sur la corrosion de l'acier C38 dans le milieu acide de 0,5 M H₂SO₄.

Odiongenyi [123] a conclu que l'extrait par l'éthanol de *Vernonia amygdalina* est un bon inhibiteur pour la corrosion d'acier doux dans H₂SO₄. El-Etre, a utilisé l'extrait de *Opuntia* pour lutter contre la corrosion de l'aluminium [124].

L'activité d'inhibition de la corrosion pour beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc. Même la présence de tanin, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion.

L'analyse de la structure chimique de certains des constituants d'extraits de plantes révèle que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupement polaire à l'une ou l'autre extrémité. Les groupements polaires contiennent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre. En effet, les extraits naturels de plantes sont de riches sources de composés organiques. Riggs [125] a montré que les paramètres structuraux pouvant influencer significativement l'efficacité des inhibiteurs organiques sont : la structure géométrique, la longueur de la chaîne carbonée, le type de liaison à travers la molécule, le type d'atomes et les caractéristiques des groupements moléculaires présents dans la molécule, la capacité moléculaire à former une couche continue sur la surface métallique ou une liaison chimique, la capacité de réagir et de former un complexe avec des atomes et des ions métalliques ou avec les produits de corrosion, et la force de liaison formée avec la surface métallique.

1.7 La biodégradabilité des inhibiteurs verts

Un produit est dit biodégradable si après usage, il peut être décomposé (digéré) naturellement. La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit organique. Elle dépend d'une part de la faculté d'être dégradé et d'autre part de la vitesse de la digestion du produit dans le milieu biologique. Par exemple, une feuille de plante est biodégradable à 100% en quelques semaines alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 400 ans.

La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire. Toutefois, la capacité de l'écosystème à absorber les produits biodégradables est limitée, créant ainsi un risque d'engorgement comme par exemple l'eutrophisation des étangs (pollution aux nitrates en raison d'un excès de matières biodégradables azotées).

1.8 Avantages et limites

Les extraits de plantes aromatiques sont des composés écologiques et ne contiennent pas des métaux lourds ou autres molécules toxiques, et sont relativement moins chers, ils contiennent des mélanges de composés ayant l'oxygène, le soufre et des éléments d'azote.

Toutefois, la biodégradabilité des extraits naturels limite le stockage et l'utilisation tant qu'inhibiteurs de corrosion à long terme. Cependant, il est proposé que la décomposition d'extrait de plantes par des microorganismes peut être évitée par l'ajout de biocides tels que le sodium dodecyl sulphate et le N-Cetyl -N,N,N-trimethyl ammonium bromide.

1.9 Conclusion

L'intérêt pour les produits naturels connaît depuis quelques années une importance grandissante. Cet intérêt se manifeste par une demande croissante de produits naturels actifs dénués de tout effet nocif, et par le souci de protéger l'environnement. La région méditerranéenne, d'une manière générale, l'Algérie en particulier avec son climat doux et ensoleillé est particulièrement favorable à la culture des plantes naturelles et aromatiques.

Les plantes naturelles doivent leur action à un ou plusieurs principes actifs que l'on peut analyser chimiquement. Les principaux sont des huiles, des alcaloïdes, flavonoïdes et des hétérosides etc...

Malgré le développement de la chimie qui est arrivée à la synthèse des composés identiques au naturel, certains de ces compositions restent impossibles à être synthétisées, d'où l'on a recourt aux méthodes d'extraction à partir de la matière végétale.

Depuis quelques années, les recherches sur les inhibiteurs de corrosion se multiplient et ce pour plusieurs raisons: des contraintes écologiques, qui obligent à rechercher de nouvelles formulations "vertes" pouvant se substituer à des composés toxiques, déjà ou en voie d'être interdits par la législation nationale ou mondiale, comme les formulations à base de Cr (VI).

Pour cela on s'oriente vers les extraits de plantes (feuilles, fleurs, racines). Les extraits sont faciles à obtenir, ne sont pas chers et contiennent toujours plus d'un produit organique. C'est en particulier pour ces raisons qu'on a envisagé de faire une étude sur une série de plantes extraites localement.

CHAPITRE 2

MATIERE VEGETALE

2.1. Aperçu sur les Plantes Naturelles en Algérie

L'être humain utilise les plantes depuis des milliers d'années pour diverses applications, puisque le monde végétal est à l'origine d'un grand nombre de molécules chimiques.

Récemment, des chercheurs ont estimé qu'il existe environ 400 000 espèces de plantes dans le monde, dont environ le quart ou le tiers a été utilisés par les sociétés à des fins technologiques [126,127]. Les plantes naturelles sont largement utilisées dans le domaine thérapeutique, alimentaire, cosmétique, industriel, etc.

Situé au Nord du continent Africain entre 36° 42'de latitude de Nord et 03° 08' de longitude Est, l'Algérie jouit d'une position privilégiée avec une façade maritime de 1200 km de long s'ouvrant sur la méditerranée.

Cette position géographique particulière confère à l'Algérie une gamme exceptionnelle de bioclimats très variées allant de l'humide et de subhumide au saharien et désertique en passant par l'aride, le semi-aride et le climat de haute montagne, les Atlas où l'altitude dépasse les 3000 m [128].

Tous ces facteurs accordent à l'Algérie une large bande de végétation très variée notamment les plantes naturelles dont plusieurs dizaines d'espèces existant à l'état spontané (*Armoise, Romarin, Menthe Pouliot, Thym, Rue, Origan, etc.*) ou en culture (*Rosier, Verveine, Jasmin, Lavande, Menthe Verte, etc.*).

Ain-Defla est une wilaya rurale de l'Algérie, située à 146 km à l'ouest de la capitale, peuplée de plus 800.000 habitants (recensement de 2010). La région est située entre 36° 10' de latitude Nord et 2° 10' de longitude. Elle est établie sur des collines humides allant de 280 à 960 mètres d'altitude. Elle est reconnue pour sa richesse en eaux minérales, la qualité de son sol, son climat humide, ses fruits (pommes, poires, pêches, cerises, etc.) et ses chênes.

La région de Ain-Defla peut être considérée comme une réserve naturelle de plantes naturelles vu le nombre considérable des plantes qui s'y développent spontanément, telles que *Mentha pulegium, Mentha rotundifolia, Lavandin, Mentha suaveolens, Ruta Chalepensis, Thym, etc.*

Les plantes naturelles occupent aussi une place très importante dans la médecine traditionnelle, et sont largement employées dans divers soins de santé pour leurs effets thérapeutiques. Elles sont considérées comme moins chers, sans effets indésirables et ont tendance à être plus employées pour soigner les maladies chroniques telles que le diabète, les rhumatismes, le cancer, etc.

Par ailleurs, l'exploitation et le commerce des plantes naturelles représentent, pour plusieurs familles, une source de revenu non négligeable. Pour s'en apercevoir, il suffit de constater l'épanouissement du marché des plantes et la multiplication des vendeurs des plantes naturelles et/ou des produits cosmétiques à base des plantes. Et vu le développement rapide de la population, les besoins en produits naturels d'origine végétale, que ce soit simplement un matériel végétal ou les produits de transformation, ont augmenté d'une façon considérable.

2.2. Description des espèces étudiées

Les produits de synthèse sont souvent des racémiques, sinon la technologie de leur préparation est compliquée et le coût est élevé. En revanche, les produits naturels sont souvent optiquement purs. Ils sont recherchés entre autres pour cette qualité.

2.2.1. Les Menthes

Les *Menthes*, du nom latin *Mentha*, font partie de ce grand cortège de substances. Ce sont des plantes vivaces, herbacées indigènes et très odorantes appartenant à la famille des labiacées. En Algérie, la *Menthe* se rencontre dans presque toutes les régions soit à l'état spontané ou cultivé [129].

Sur le plan des principes chimiques, la plupart des espèces de Menthe doivent leur odeur et activité à leurs huiles essentielles ou essences de *Menthe* [130]. Ces essences très odoriférantes ont un intérêt industriel important ; elles sont souvent extraites des plantes de la race cultivée avec de bons rendements.

Autant les *Menthes* sont faciles à reconnaître à leur odeur tout à fait caractéristique, autant elles sont difficiles à distinguer les unes des autres, en raison des formes intermédiaires, d'origine hybride, qui les relient.

Parmi toutes les labiées, les *Menthes* se reconnaissent, en plus de leur odeur spéciale, à leurs fleurs très petites, à leurs corolles presque régulières à quatre lobes presque égaux et leurs quatre étamines également presque égales. Alors les principales caractéristiques de ces espèces sont : tiges quadrangulaires, feuilles simples et opposées et odeur caractéristique qui se dégage par simple touché.

2.2.1.a. *Mentha pulegium* L.: Menthe Pouliot (flio)

M. pulegium, très répandue dans l'aire méditerranéenne, est connue sous le nom de « *Menthe pouliot* ». Elle est fréquente dans les milieux humides et elle est parfois cultivée comme plante condimentaire pour ses feuilles très aromatiques. Le nom de « pouliot » vient

du latin *pulegium*, qui dérive de *pulex* : la puce ; la plante ayant la propriété d'éloigner les puces.

La *menthe pouliot* est une plante herbacée vivace, à tiges rampantes ou dressées, pouvant atteindre jusqu'à 30 cm de hauteur, légèrement velues ou glabres [131].

Les feuilles sont opposées, courtes, pétiolées, elliptiques ou presque ovales, de 3cm de long, poilues, aux limbes soit entiers soit découpés en six dents. Les fleurs sont réunies en inflorescences compactes et d'aspect globuleux, au calice tubuleux, bilabié, recourbé, barbu au niveau de la gorge et à la corolle violette composée de quatre lobes semblables. La floraison a lieu de juin à août [132].



Fig.2.1 *Mentha pulegium*

2.2.1.b. *Mentha Rotundifolia* «*Mentha suaveolens* L.» (Timarssat)

La *menthe* à feuilles rondes ou *Mentha rotundifolia* est une plante vivace que l'on trouve fréquemment au bord des chemins, dans les fossés ou autres lieux humides ; elle appartient à la famille des labiées. Elle ne pose pas de problème de détermination en raison de la forme de ses feuilles rondes, épaisses et ridées. La tige, typique des labiées, est à section carrée.

L'ensemble de la plante est couvert de poils denses et blanchâtres qui la rendent douce au toucher ; comme toutes les menthes, elle dégage une forte odeur caractéristique qui chez

cette plante rappelle la pomme. Les petites fleurs sont rassemblées en épis terminant les rameaux. La hauteur de la plante est de 25 à 80 cm, la fleur est de 5 mm de long.



Fig.2.2 *Mentha rotundifolia*

2.2.1.1. Classification botanique des menthes étudiées

La classification botanique place *Mentha rotundifolia* et *Mentha pulegium* dans :

- Embranchement: Phanérogames.
- Sous embranchement: Angiospermes.
- Classe: Dicotylédones. - Sous classe: Gamopétales.
- Famille: Labiées, Labiacées ou Lamiacées.
- Espèces: *Mentha rotundifolia* , *Mentha pulegium* .

Les labiées constituent une vaste famille (3000 espèces environ) d'angiospermes dicotylédones à fleurs gamopétales irrégulières, qui groupe surtout des plantes herbacées et sous arbustives. Réparties dans le monde entier, mais avec une prépondérance pour les régions méditerranéennes. Mais, elles sont rares dans les régions arctiques et en haute montagne. Elles forment une famille exceptionnellement homogène et sont facilement reconnues. Les labiées sont caractérisées par une tige à section carrée; des feuilles opposées et dentées; des fleurs irrégulières: calice à cinq pétales coudés, corolles en tube se terminant par deux lèvres écartées, quatre étamines (deux grandes et deux petites); Ovaire à quatre loges chacune un ovule [133].

2.2.1.2. Description botanique

Les *menthes* sont des plantes herbacées ne dépassant pas un mètre, à tiges quadrangulaires, feuilles pétiolées ou sessiles, arrondies ou ovales, plus ou moins dentées, à fleurs presque régulières mauves, roses ou blanches [134]. Les quatre parties du fruit sont ovoïdes, parfois verruqueuses, l'odeur est forte, agréable, plus au moins fine à tiges terminées par des fleurs inflorescences en têtes arrondies [135].

Très répandue au grand Maghreb particulièrement dans les zones humides, c'est une plante fertile dont la descendance semble assez homogène, se distingue des autres menthes par son port étiré, ses tiges en partie couchées sur le sol, ses fleurs rosées disposées au long de la tige et des rameaux, et son calice obturé.

2.2.1.3. Lieux de végétation et culture

Les *menthes* sont des plantes vivaces, susceptibles de se produire à partir de rhizomes et par marcottage. Dans leur ensemble, les *menthes* apprécient des situations fraîches, moyennement éclairées, des soles riches en bases et en éléments nutritifs, plutôt de pH neutre.

La *menthe* ne peut se multiplier par l'intermédiaire de ses stolons. Il faut donc se procurer une plante qu'on place quelques heures dans l'eau avant la plantation, en continuant à la maintenir bien humide par la suite. On peut aussi avoir du succès avec des morceaux de racines d'au moins 10cm de longueur et portant trois boutons de feuilles.

Au cours des mois de Mars et Avril, on les plante à 5cm de profondeur à un emplacement mi ombrage mais bien aéré. La plante fleurit en Juin, on la taille peu avant, pour faire sécher les feuilles sur les tiges, et les détacher par la suite. Comme on peut cueillir les feuilles fraîches pour les utiliser dans plusieurs domaines.

2.2.1.4. Utilisation des *menthes*

Depuis l'antiquité, la menthe est utilisée pour parfumer le corps et les temples. Les Grecs utilisaient cette plante comme étant un signe de bienvenue. En Inde, elle est utilisée comme un symbole des marchands de parfum. Actuellement, elle est utilisée dans la fabrication des dentifrices, des déodorants, des parfums, des eaux de parfums et des savons.

La *menthe* est largement utilisée dans la pharmacopée traditionnelle, comme analgésique, antiseptique des voies respiratoires et digestives, contre la grippe et le rhume, les nausées, les maux de dents et les piquûres d'insectes. *M. pulegium* est utilisée en médecine traditionnelle en tant qu'antispasmodique, carminative, diaphorétique, emménagogue, sédative, aromatique, stimulant et stomachique [136, 137]. Vu son odeur très agréable, l'huile essentielle de *M. pulegium* est utilisée en cosmétique pour son parfum

(savons, dentifrice, etc.) ainsi que comme répulsif d'insectes (shampooings et poudres pour animaux, essence pure, etc.). La pulégone, composé majoritaire de *Mentha pulegium*, est utilisée comme matière première pour la synthèse du menthol [138].

Les *menthes* sont utilisées aussi dans les boissons : sirops, vinaigres, parfumant le thé en Afrique et au Moyen Orient.

- Condimentaire : grillades, salades, fromages frais, pâtes et accompagnement des viandes et des légumes.
- Dessert : accompagnement des fruits, glaces, aromatisant les confitures.
- Sauce : sauce à la menthe en Angleterre et sauces épicées en Inde.

2.2.1.5. Les huiles essentielles de *menthe*

Bien que la menthe soit connue au moins de deux mille ans ainsi qu'elle est cultivée et utilisée actuellement dans le monde entier, elle occupe une place très appropriée chez les chercheurs scientifiques ainsi que chez les consommateurs. De nombreux travaux ont été effectués sur les différentes espèces de menthe pour connaître la composition chimique et les propriétés physico-chimiques de l'essence extraite.

L'huile essentielle de *Menthe* augmente l'activité antibactérienne et anti-corrosion des solutions [139]. Les effets radioprotecteurs d'huile de *Menthe* contre le rayonnement des changements hématologiques induits l'irradiation gamma du corps a montré la protection des animaux en termes de pourcentage de survie et paramètres hématologiques [140].

2.2.1.5.1. Propriétés physico-chimiques et composition des huiles essentielles de *menthe*

A la température de 288 K, toutes les essences de *menthe* sont liquides. L'odeur est particulièrement caractéristique; les essences fraîchement extraites ont généralement une odeur moins forte que celles qui ont déjà subi pendant quelques temps l'action de l'oxygène de l'air. La saveur est le plus souvent forte et aromatique laissant une sensation de fraîcheur. Par ailleurs, il est très difficile de formuler les limites de valeur pour les constantes physiques de l'essence de menthe vue l'existence de nombreuses variétés et l'influence de certains facteurs sur les caractères comme la saison de récolte, le degré de maturité et le mode d'extraction [141]. La densité varie selon la provenance de l'essence et elle augmente avec l'âge. Schimmel et al. [142] indiquent des valeurs comprises entre 0.900 et 0.903 à 288 K d'une manière générale.

2.2.2. *Ruta chalepensis* (Rue)

La rue ou bien *Ruta chalepensis* est une plante aromatique, appartenant à la famille des rutacées, est une espèce méditerranéenne ; appelée communément par la population locale « Fidjel ». Elle est spontanée, largement répandue en Afrique du nord, particulièrement en

Algérie. On la rencontre fréquemment dans les rocailles, pelouses et coteaux secs. En Algérie, cette plante est aussi cultivée dans les jardins et récoltée pendant le printemps et l'été.



Fig.2.3 *Ruta chalepensis*

2.2.2.1. Description botanique

Pante vivace, herbacée de la famille des rutacées atteignant environ de 1 m de haut à tiges ligneuses à la base. Feuilles alternées d'un vert jaunâtre découpées en segments de forme ovale-elliptique et finement glanduleuses, inflorescence terminale. Fleurs jaunes de plus de 1cm de diamètre, formées de 4 ou 5 pétales et 4 sépales groupées en corymbes et longuement frangés entre lesquels s'étalent de fines étamines. Fruits aigus acuminés de 6 à 9 mm de diamètre, grappes fructifères étalées. La période de floraison est de février-juin [143].

2.2.2.2. Utilisation du *Ruta chalepensis*

La rue était une plante aromatique utilisée fréquemment dans les temps anciens. On lui attribuait les propriétés suivantes: amère, épicée, antispasmodique, digestive, réchauffante et sudorifique; elle était employée en usage interne contre les coliques, les troubles rhumatismaux et les troubles menstruels. À signaler que la rue est fortement déconseillée aux femmes enceintes.

En usage externe, la rue pouvait apporter un soulagement rapide en cas d'inflammation des yeux, de maux d'oreilles, d'affections cutanées et de rhumatismes.

Des investigations pharmacologiques ont montré que l'extrait éthanoïque de la plante de la partie aérienne de *Ruta chalepensis* possède une activité antiinflammatoire et une activité antipyrétiques. Des screening phytochimiques ont mis en évidence la présence de coumarines (*chalepensisin*, *chalpin*, *rutamarin*, etc.) et d'alcaloïdes (*kokusaginine*, *skimmianine*, *arborinine*, etc.).

Les feuilles fraîches de rue peuvent être ajoutées en faible quantité aux salades, soupes et sauces. Les feuilles jeunes et épicées sont également employées pour aromatiser le vinaigre et font en outre partie des mélanges d'épices à la saveur méridionale relevée.

L'arôme épicé des feuilles finement hachées, utilisées en très petite quantité, donne une note exquise au fromage aux herbes, aux spécialités à base de séré et aux plats aux œufs.

2. 3. Importance économique des huiles essentielles

Les huiles essentielles occupent une place considérable dans le secteur économique mondial. On connaît plusieurs milliers d'huiles essentielles. Toute fois 200 à 300 d'entre elles seulement font l'objet de transactions commerciales. Un certain nombre d'entre elles figurent dans les pharmacopées. Parmi ces essences, une vingtaine environ a une importante utilisation industrielle (pharmacie, parfumerie, agroalimentaire, ...).

Les principales, sont celles des essences d'agrumes, de menthe poivrée, d'eucalyptus, etc. Ainsi, 90% de la production mondiale d'essence de menthe est produite par les USA, 65% sont absorbés par les dentifrices et 20% par les chewing-gums.

Les huiles essentielles sont une source inépuisable de remèdes naturels. Leurs merveilleux pouvoirs leur réservent de grandes perspectives dans le secteur économique mondial [144].

2.4. Les procédés d'extraction

Il existe différentes techniques d'extraction des plantes naturelles:

2.4.1. Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau

2.4.1.1. Entraînement à la vapeur d'eau

Ce procédé d'entraînement direct à la vapeur d'eau consiste à récupérer l'huile essentielle de végétaux, en faisant passer un courant de vapeur d'eau à travers la matière végétale sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensées, ceux-ci sont ensuite récupérés par décantation. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée.

La mise en œuvre de l'extraction des produits naturels en générale, et des huiles essentielles en particulier, est confrontée à un certain nombre de problèmes, qui sont le plus souvent :

- La faible teneur de l'huile essentielle dans la matière végétale.
- Les contraintes de récoltes saisonnières de la matière végétale qui pose le problème de stockage.
- La qualité de l'huile essentielle en conformité avec les normes internationales.

2.4.1.2. Hydrodistillation

Ce procédé consiste à immerger directement la matière végétale dans l'eau portée à ébullition. Les composés volatils entraînés par la vapeur sont recueillis après condensation et décantation sous une pression atmosphérique, pression réduite ou bien surpression.

2.4.1.3. Hydrodistillation sous micro-ondes

Le principe d'extraction par les micro-ondes est basé sur l'entraînement à la vapeur dans lequel l'énergie thermique est apportée par les micro-ondes. Cette technique a été expérimentée sur les feuilles de *Lippia sidoides* par Craveiro et coll. [145] et par Pare [146] sur la menthe poivrée et le persil commun. L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes). Il semble que ce procédé n'est pas appliqué à grande échelle en raison des difficultés de mise en œuvre d'un générateur de rayonnement haute fréquence susceptible d'irradier un volume important. Le nombre d'expérimentations stipulent l'intervention conjointe d'un solvant organique (tétrachlorure de carbone, dichlorométhane, hexane, éthanol).

2.4.2. Extraction par solvants organiques volatils

Ce procédé consiste à épuiser la matière végétale de ses constituants odorants au moyen d'un solvant, puis à l'éliminer de l'extrait par évaporation sous vide. Le produit obtenu est appelé «concrète» ressemblant à une cire graisseuse. L'emploi de solvants à l'état supercritique pour le traitement de plantes naturelles se développe en Allemagne et aux U.S.A. depuis deux décennies.

Bien que sur les plans quantitatif et qualitatif cette méthode apporte satisfaction, elle est peu divulguée en raison de son coût très élevé lié au niveau de pression mis en œuvre. Elle est de ce fait réservée à l'heure actuelle aux traitements de masse (café, thé, houblon...) ou à l'extraction de produits thermosensibles à très forte valeur ajoutée. En ce sens, l'utilisation de solvants organiques reste une solution alternative pour le traitement des plantes naturelles.

De nos jours, il est admis par tous que l'extraction par solvant est le moyen le plus efficace d'obtenir des huiles aussi bien végétales qu'animales [147,148]. Les extracteurs les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois catégories :

- les extracteurs discontinus,
- les extracteurs semi continus,
- les extracteurs continus.

CHAPITRE 3

TECHNIQUES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer la vitesse de la corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal.

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude :

- Une description de la méthode de sélection des plantes utilisées, du matériau, de l'électrolyte, et des montages utilisés permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.
- Les techniques d'études chimiques permettent d'extraire et de caractériser de ces extraits obtenus après traitement.
- Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrode/électrolyte.

3.1 Critère de sélection de la matière végétale

La sélection de la matière végétale a constitué la première étape dont le succès est inhérent au soin porté à la réalisation des opérations ultérieures. Les plantes choisies sont originaires de la région d'Ain-Defla (Algérie). Cette région est très riche en espèces végétales qui constituent l'ossature biologique du massif forestier. Une opération de screening nous a permis de sélectionner trois plantes candidates, en fonction de critères retenus, qui sont :

3.1.1 Critère chimique

Le premier critère de sélection est basé sur la richesse et l'abondance en extraits et en huiles libérés, par l'espèce sélectionnée, qui assureraient un rendement intéressant. Toutefois, pour les espèces végétales le rendement en huiles est généralement faible et sa répartition dans les familles botaniques est très irrégulière. Ces substances se retrouvent souvent dans les tissus périphériques tels que les écorces, les feuilles et les téguments de graines. Certaines espèces en sont riches comme les espèces humides telles que les menthes alors que d'autres n'en comportent que très peu voire en sont complètement dépourvues comme les Oléacées.

3.1.2 Critère bibliographique

Le deuxième critère est fixé par rapport aux connaissances bibliographiques déjà cumulées sur l'espèce choisie et sa visibilité en termes d'application en inhibition de la corrosion. Ce critère correctement appliqué nous permettra de cerner l'originalité du travail accompli par la suite. Ainsi, une recherche bibliographique a été entreprise afin de recueillir les informations nécessaires sur les espèces botaniques identifiées durant la phase de criblage préliminaire.

3.1.3 Critère d'approvisionnement

Suite aux critères précédents, un troisième est apparu éventuellement indispensable qui concerne la disponibilité quantitative de l'espèce afin d'assurer un approvisionnement convenable. Ainsi, interviennent la disponibilité et la facilité de récolte dans le milieu naturel de la plante choisie, ce qui écarterait évidemment les plantes rares ou de très petite taille.

Par conséquent, eu égard les critères précédemment retenus (chimique, bibliographique, approvisionnement, rendement), trois espèces de la région de Ain Defla ont capté notre attention et ont été donc sélectionnées pour l'exécution de la suite du travail, il s'agit de : *Mentha rotundifolia*, *Mentha pulegium* et *Ruta chalepensis*.

3.2 Techniques d'études chimiques

3.2.1 Extraction de la matière végétale

Afin d'obtenir des extraits solubles et miscibles dans le milieu agressif (HCl 1M), nous avons utilisé l'extrait acide et l'huile essentielle.

3.2.1.1 Extrait acide des plantes sélectionnées

Les parties aériennes de plantes ont été successivement récoltées dans la région de Mekhatria (W. Ain Defla), située à une altitude de 280 m.

Séchées à l'ombre pendant une semaine, à une température de 298 K, ces parties ont subi ensuite un broyage doux pour donner finalement naissance à un fin broyat

Une quantité du broyat de la plante choisie est immergée dans une solution de HCl 1M, durant 3 jours, à la température de 298 K et sous une agitation contenue. Après filtration, on obtient une solution d'extrait de couleur sombre (jaune-marron). L'extrait récupéré constitue la solution mère qui servira par la suite à préparer, par dilution dans HCl 1M, des solutions à différentes concentrations.

3.2.1.2 Extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau

Il existe plusieurs méthodes pour extraire les huiles essentielles. Le choix de la méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des

caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire, de l'usage de l'extract et l'arôme du départ au cours de l'extraction.

La méthode d'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau est basée sur le fait que la plupart des composés volatils contenus dans les végétaux sont entraînaables par la vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Sous l'action de la vapeur d'eau introduite ou formée dans l'extracteur, l'essence se libère du tissu végétal et entraînée par la vapeur d'eau. La volatilité, et les propriétés physico-chimiques rendent leur extraction à la vapeur particulièrement aisée.

La matière végétale découpée et pesée est disposée dans un ballon de 1 litre qui est relié par un coude au réfrigérant de type serpentín (figure 3.1). La vapeur d'eau produite traverse la matière végétale et entraîne les molécules volatiles qui après condensation sont récupérée dans une ampoule à décanter. La phase organique a été récupérée et conservée dans des tubes opaques en verre à une température de 277 K.



Fig.3.1 Dispositif d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau

3.2.2 Techniques de caractérisation des extraits obtenus

La caractérisation des produits végétaux issus de l'extract acide se fait par l'analyse spectroscopique par Ultraviolet et par Infrarouge d'une part, et par le couplage GC/MS pour les huiles essentielles d'autre part.

3.2.2.1 Spectroscopie UV

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre type SHIMADZU 1201 UV–Visible. Afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale, nous avons opté pour un balayage comportant le domaine, [200–400 nm].

3.2.2.2 Spectroscopie IR

La formulation d'une goutte d'extrait sur une pastille de KBr nous a permis de caractériser nos produits en utilisant un spectrophotomètre type SHIMADZU type FTIR 8900.

3.2.2.3 Analyse chromatographique des huiles essentielles

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse couplées à un spectromètre de masse ont été par CG et GC/MS.

L'identification des composés de chaque huile essentielle a été faite par un chromatographe de type « HP-6890 sériell » couplé à un spectromètre de masse « 5973 N MS, ionisation par impact électronique ».

Les conditions opératoires sont comme suit :

- Colonne de type HP-5 (5% phenyl methyl siloxane)
 - o Longueur : 30mètres
 - o Diamètre : 0,32mm.
 - o L'épaisseur de film 0,25µm
- Programmation de température : 313 en isotherme pendant 5min puis augmentation de la température à raison de 2°/min jusqu'à 523 K (15min)
- Pression : 1bar
- Injection manuelle (mode Split)
- Volume injecté: 1µL
- Gaz vecteur : l'hélium avec un débit de 2mL/min

3.3 Echantillons et solution utilisés

La composition en élément de l'acier utilisé lors de cette étude est précisée dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 Teneur en masse des éléments présents dans l'acier.

<i>Eléments</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>
% massique	0,13	0,32	0,64	0,010	0,012	0,038	0,081	0,011	0,083	0,15	0,010	Reste

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par un polissage au papiers abrasifs jusqu'au 1200 mesh, puis ils sont rincés à l'eau distillée et séchés.

La concentration en acide chlorhydrique retenue à 1 mol/L, obtenue par dilution de l'acide concentré ; d = 1,19 et 37% en poids avec l'eau bidistillée. La température est fixée à 298 K.

3.4 Méthode d'étude de l'inhibition

L'utilisation des méthodes électrochimiques est indispensable pour approcher le phénomène de corrosion et reconnaître ses mécanismes. Toutefois, la méthode gravimétrique qui est d'une mise en œuvre facile et qui garde l'avantage de permettre une mesure directe reste une méthode de base. En effet, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques afin de valider des résultats obtenus.

3.4.1 Méthode pondérale «Gravimétrie »

Cette méthode constitue une mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion. Cependant, sa reproductibilité n'est pas toujours assurée, car son emploi impose les conditions d'une dissolution généralisée et l'absence de formation d'une couche plus ou moins épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition, ce qui peut en limiter l'emploi. Sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué.

Toutefois, cette méthode ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par la relation:

$$W = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (3. 1)$$

Δm : la perte de masse exprimée en mg ;

t : le temps de l'immersion en heure ;

S : surface de l'échantillon en cm² ;

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est déterminée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (3.2)$$

Où W et W_{inh} sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les échantillons d'acier utilisés, sous forme carrée de dimensions 1,5 cm x 1,5 cm x 0,05 cm, sont immergés verticalement pendant 6 heures dans la solution corrosive, en absence d'agitation, maintenue à température constante (298 K). A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont à nouveau pesés.



Fig.3.2 Dispositif de gravimétrie

3.4.2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettent la caractérisation de l'interface métal /électrolyte. Ces méthodes sont :

- Méthode de courbes de polarisation (Tafel),
- Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique.

3.4.2.1 Méthode de courbes de polarisation (Tafel)

Ces méthodes permettent l'accès à la cinétique régissant le processus interfacial métal-solution. Le tracé des courbes de polarisation constitue une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique et ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface métal-solution.

Ces courbes permettent de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques du système métal-solution : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (b) et les courants limites de diffusion, etc.

Cette méthode 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

permet de remonter à la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial. On distingue trois principaux types de cinétique: cinétique d'activation pure, cinétique de diffusion pure et cinétique mixte (activation-diffusion).

a) cinétique d'activation pure

Soit une réaction électrochimique:



L'équation fondamentale de Butler-Volmer appliquée à ce système s'écrit:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\beta)n.F\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta n.F\eta}{RT}\right) \right] = i_{ox} + i_{red} \quad (3.3)$$

i : intensité du courant global correspondant à la surtension η .

i_{ox} : intensité du courant d'oxydation.

i_{red} : intensité du courant de réduction.

i_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

β : coefficient de transfert cathodique.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : faraday.

n : nombre d'électrons mis en jeu.

η : surtension = $E - E_{eq}$ (E_{eq} est attribué au potentiel de l'équilibre et E est le potentiel de l'électrode lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué).

La courbe intensité-potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique ou anodique de l'électrode, la variation de la quantité :

$$i = |i_a| - |i_c|$$

Les calculs ont montré que pour un écart de potentiel appliqué supérieur à 100 mV, de part et d'autre de E_{eq} on ne commet qu'une erreur de 2% en considérant soit le processus cathodique favorisé soit le processus anodique favorisé :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\beta)n.F\eta}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Si l'on prend le logarithme de cette équation, on obtient l'équation bien connue de Tafel :

$$(3.5)$$

$$\eta = b_a \log i_a - b_a \log i_0$$

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Quand la surtension est nulle (c'est-à-dire $\eta = 0$), Pour $E = E_{eq}$ on a alors $i = i_0$, ainsi l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange i_0 . De la même façon, dans le cas de la théorie du potentiel mixte, pour $E = E_{corr}$, l'extrapolation conduit à la détermination du courant de corrosion i_{corr} (Figure 3.3).

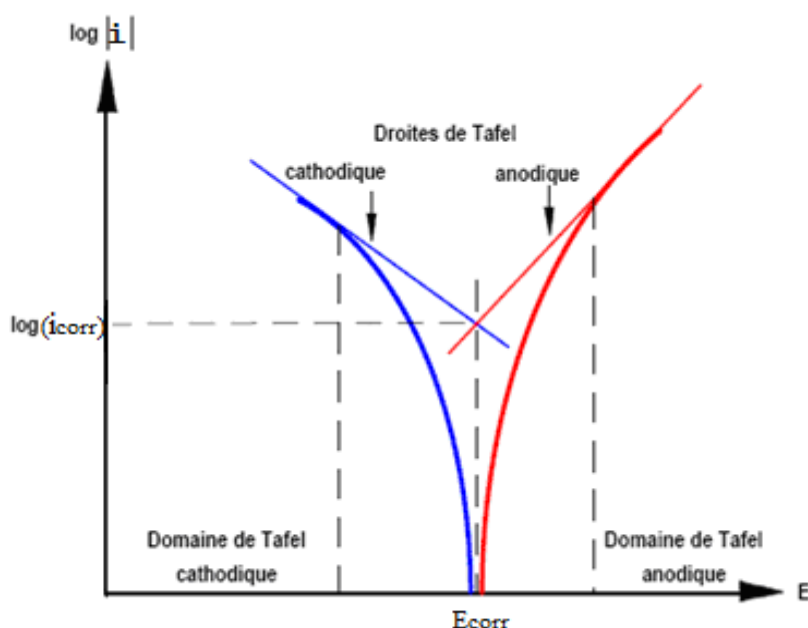


Fig.3.3 Courbe intensité-potentiel d'un processus de corrosion sous contrôle d'activation pure.

L'efficacité d'un inhibiteur peut être évaluée à partir de la connaissance du courant de corrosion du métal dans une solution corrosive sans inhibiteur (i_{corr}) et contenant une quantité connue en inhibiteur ($i_{corr(inb)}$). L'efficacité est alors définie par :

$$E \% = \frac{i_{corr} - i_{corr(inb)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (3.6)$$

En effet, cette technique expérimentale apparaît comme étant extrêmement simple et rapide. La détermination des potentiels et courants de corrosion permet de nous renseigner sur la nature de l'inhibition : cathodique, anodique ou mixte.

b) Cinétique de diffusion pure

La figure 3.4 représente un processus électrochimique de corrosion régi par une cinétique de diffusion pure. Dans ce cas particulier, la courbe individuelle anodique (rendant compte de la dissolution du métal) coupe la courbe cathodique individuelle (rendant compte de la réduction de l'espèce électroactive) au niveau du palier de diffusion correspondant au courant limite de diffusion i_L . La vitesse de corrosion, dans ce cas se ramène au courant limite de diffusion et on a $i_{\text{corr}} = i_L$.

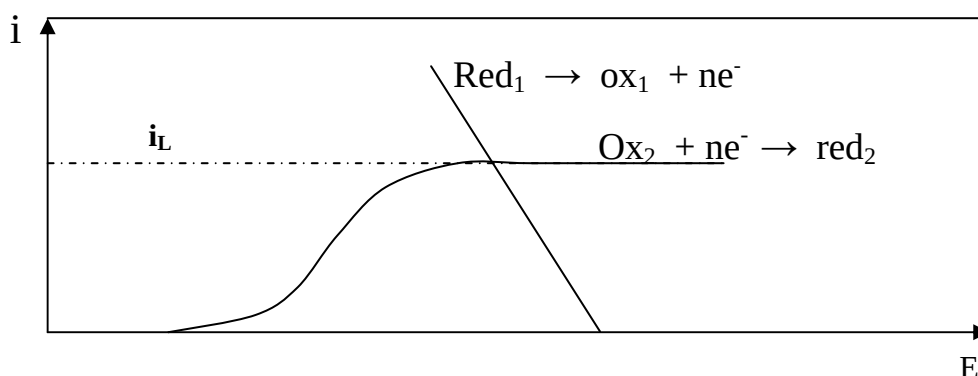


Fig.3.4 Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique de diffusion pure.

c) Cinétique mixte

Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier de diffusion, mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique. Du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique (figure 3.5). Dans ces conditions, nous devons effectuer une correction de diffusion afin de faire apparaître la partie linéaire correspondante à la droite de Tafel que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir i_{corr} : cette corrélation se fait en appliquant la formule bien connue :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^*} + \frac{1}{i_L} \Rightarrow i^* = \frac{i_L \times i}{i_L - i} \quad (3.7)$$

Où i : intensité de courant correspondant au processus mixte,
 i^* : intensité du courant corrigé de diffusion,
 i_L : intensité limite de diffusion.

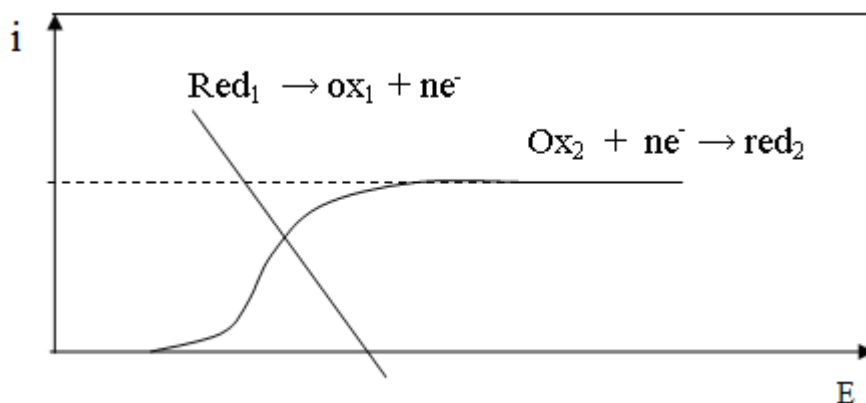


Fig.3.5 Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique mixte.

- *Montage électrochimique :*

Nous avons utilisé pour tous les essais électrochimiques un montage classique constitué d'une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double paroi qui comprend : une électrode de travail, une contre électrode de platine et une électrode de référence de calomel saturée (ECS). La contre électrode est placée en face de l'électrode de travail. L'électrode de travail est sous forme d'un disque de surface $S = 0,64 \text{ cm}^2$.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est un potentiostat-galvanostat EG&G model 273 A équipé d'un logiciel Soft CorrTM III. Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de potentiel 1 mV/s . Cette valeur est suffisamment faible, ce qui permet de s'approcher le plus possible des conditions de l'état stationnaire du système étudié. Cependant, il ne faut pas qu'elle soit trop faible pour éviter une polarisation excessive et une dégradation artificiellement forte de l'électrode. Avant le tracé des courbes de polarisation, cathodiques et anodiques, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel libre de corrosion pendant une demi-heure jusqu'à stabilisation du potentiel.

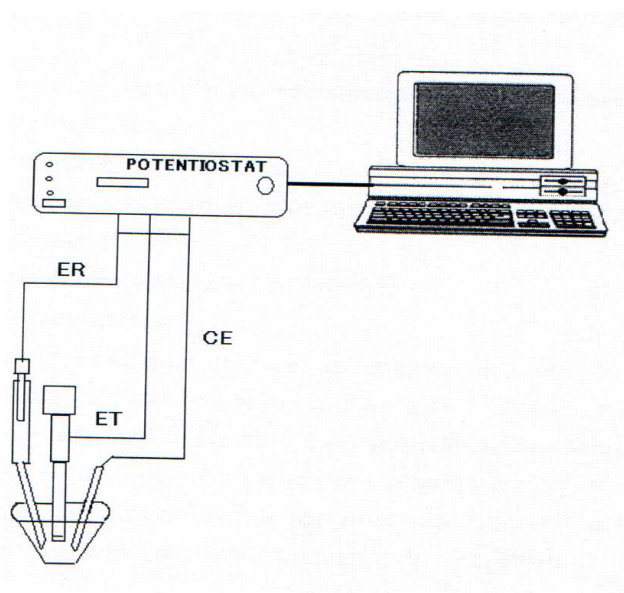


Fig.3.6 Dispositif électrochimique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE : contre électrode.

3.4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont très utilisées en tant que méthodes d'investigations des propriétés des interfaces, elles permettent la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La S.I.E. permet aussi l'évaluation de l'efficacité d'inhibition, la caractérisation de différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique. La spectroscopie d'impédance électrochimique est la méthode la plus utilisée en corrosion. Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale de faible amplitude de potentiel. On superpose une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou du film passif.

En effet, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode, est un processus très rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de la double couche (C_{dl}). Le couple R_t - C_{dl} apparaît, en général, en fréquences

élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses.

a) Principe de la méthode

Le concept d'impédance permet une bonne identification des processus électrochimiques: Les différentes impédances représentent les différentes étapes de la réaction électrochimique. Ainsi la résistance de transfert de charge et l'impédance de diffusion ou de Warburg traduisent respectivement le transfert de charge à l'interface et le transfert de masse. Pour le système électrochimique, la mesure d'impédance, en un point M de la courbe I-E stationnaire de coordonnées (E_s , I_s), s'effectue en superposant à E_s une tension sinusoïdale de très faible amplitude (figure 3.7) : $\Delta E \sin(\omega t)$ (mode potentiostatique) ou à I_s un courant sinusoïdale de très faible amplitude: $\Delta I \sin(\omega t + \Phi)$ (mode galvanostatique).

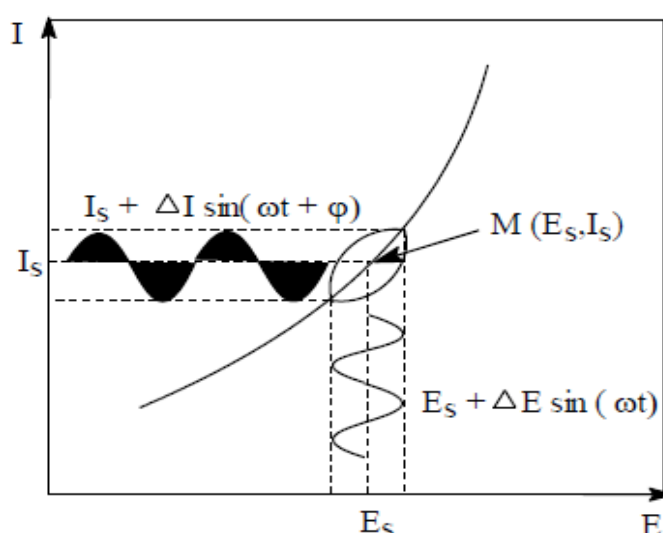


Fig.3.7 Application d'une tension de faible amplitude en un point M de la courbe intensité- potentiel stationnaire.

La réponse du système comporte alors un signal de la forme :

$$|\Delta E| \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{superposé à } E_s$$

$$\text{Où } |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{superposé à } I_s$$

A chaque fréquence $f = \omega / 2\pi$ le rapport des amplitudes $Z = |\Delta E| / |\Delta I|$ et le déphasage Φ définissent le module et l'argument de l'impédance $Z(f)$:

$$Z(f) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = |Z| e^{j\phi} \quad (3.8)$$

Qui est un nombre complexe pouvant s'écrire sous la forme :

$$Z(f) = R - j G$$

R et G désignent respectivement la partie réelle et imaginaire dont les variations sont représentées sous la forme d'un diagramme de Nyquist par exemple. En électrochimie, les composantes réelles sont placées sur l'axe des abscisses et les composantes imaginaires négatives vers le haut sur l'axe des ordonnées. L'analyse de ces diagrammes permet d'établir un circuit équivalent de l'interface électrochimique étudiée. On évalue facilement les paramètres d'impédances à savoir : la résistance de l'électrolyte R_e , la capacité de la double couche C_{dl} , la résistance de transfert R_t , la résistance de polarisation R_p et l'impédance de Warburg Z_w .

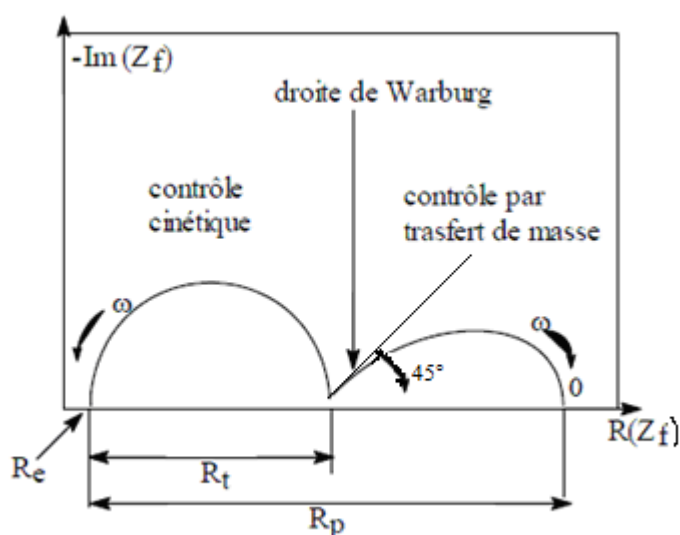


Fig.3.8 Exemple d'un système électrochimique simple : diagramme d'impédance.

Par exemple, en prenant un système électrochimique simple, on obtient le diagramme de la figure 3.8. Il permet de distinguer les différentes étapes suivantes:

- Le contrôle par le transfert de charge, dont la représentation est un demi-cercle aux fréquences élevées, le système est alors sous contrôle cinétique. Le diamètre du demi-cercle correspond à la valeur de la résistance de transfert R_t .
- Le contrôle par la diffusion, caractérisé par une partie ascendante appelée droite de Warburg représentée par une droite à 45°, puis un retour vers l'axe de l'abscisse due à l'épaisseur de la couche de diffusion.

A basse fréquence, l'intersection du diagramme avec l'axe des réels donne accès à la résistance de polarisation R_p . A hautes fréquences, cette même intersection peut, dans

certains cas, définir la résistance d'électrolyte R_e qui correspond à la chute ohmique non compensée dans le montage.

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure 3.9). La résistance de polarisation est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences.

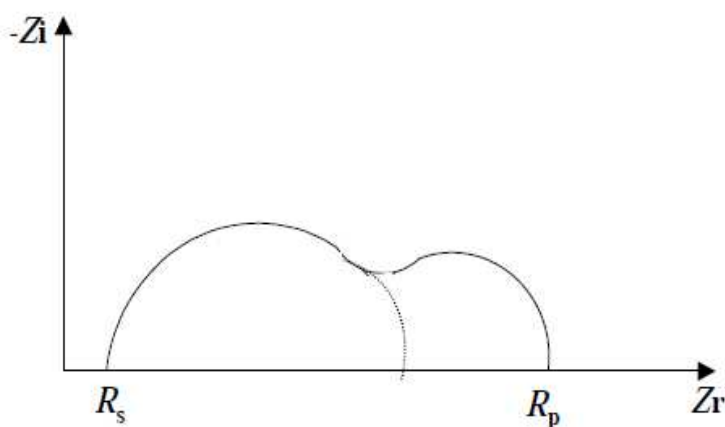


Fig.3.9 Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion est calculée à partir d'équation suivante, en utilisant la résistance de transfert de charge :

$$E_{Rt} \% = \frac{(R_t - R_t^0)}{R_t} \times 100 \quad (3.9)$$

Avec R_t et R_t^0 représentent, respectivement, les résistances de transfert de charge d'acier avec et sans addition de l'inhibiteur en milieu acide.

Le logiciel POWER SUITE permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS)

CHAPITRE 4

ETUDE D INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LA *MENTHA ROTUNDIFOLIA* EN MILIEU HCl 1M

Ce chapitre concerne l'étude électrochimique de l'efficacité d'inhibition, contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en utilisant l'extrait de la *Mentha rotundifolia*.

La première partie est consacrée à la caractérisation de ses extraits obtenus après traitement. La détermination du pouvoir inhibiteur et l'évaluation des paramètres thermodynamiques ainsi qu'une étude comparative des résultats obtenus feront l'objet de la deuxième partie.

4.1 Etude du pouvoir inhibiteur de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*

4.1.1 Caractérisation de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*

La solution de l'extrait acide a été successivement analysée par FTIR et UV afin de relever les caractéristiques distinctives inhérentes à la plante en question. La figure 4.1 représente les bandes d'absorption de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*.

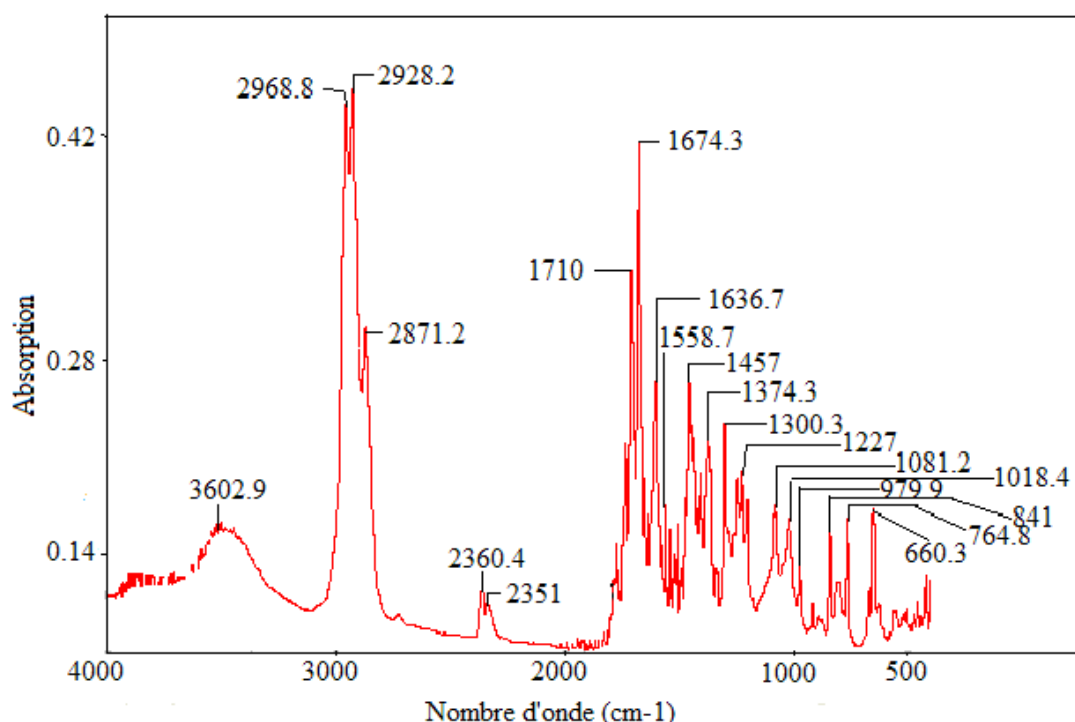


Fig.4.1 Spectre FTIR de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*

Le spectre IR de l'extrait permet de distinguer la présence d'une bande d'absorption située à 3602 cm^{-1} spécifique à la vibration de la liaison OH d'un alcool. Un ensemble de 3

pics situés à 2954, 2928 et 2871 cm^{-1} responsable de la vibration de la liaison C-H relatif aux groupements méthyle et méthylène. Une bande de deux pics de faible intensité est localisée à 2360 et 2351 cm^{-1} traduisent la vibration de groupement chilation. Le pic localisé à 1710 cm^{-1} est spécifique à la vibration de la liaison carbonyle (C=O) des cétones. Ce spectre montre aussi des pic de déformation vers 1374, 1300 cm^{-1} dûs respectivement aux groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, des absorptions types élongations vers 1082 cm^{-1} (C-O) [149, 140].

Dans la littérature, l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteur vert de la corrosion des métaux est expliqué par la richesse en molécules ayant des groupements OH, C=O, C=C, etc. dans leurs structures chimiques respectives. Hamdy et al. ont étudié l'action inhibitrice de l'extrait de henné (*Lawsonia inermis*) et de ses principaux constituants (Lawsonne, l'acide gallique) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [151].

L'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Asteraceae* a été évaluée sur l'acier doux en milieu acide [152]. Li et al. ont utilisé le Phillyrin et le verbascoside (composés actifs de l'extrait de feuilles de *Jasminum nudiflorum* Lindl.) pour la protection de l'acier contre la corrosion acide [153]. Xanthyletin, (le composé actif de l'extrait de feuilles de *Citrus aurantiifolia*) a été utilisé comme inhibiteur de la corrosion acide de l'acier par Saratha et al. [154].

Tous ces travaux cités précédemment, ont rapporté les valeurs élevées de l'efficacité inhibitrice aux fonctions de l'alcool, esters, aldéhyde, acide et de cétone trouvés dans les structures chimiques des composés majoritaires dans l'extrait.

Le spectre UV de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* (Figure 4.2), montre clairement la présence de deux bandes d'absorption, localisées respectivement à λ_{max} égale à 270 et 327 nm. Ces valeurs expriment la présence des groupements carbonyle aux seins des structures chimiques des composés de l'extrait et par conséquent les excitations électronique np^* et pp^*

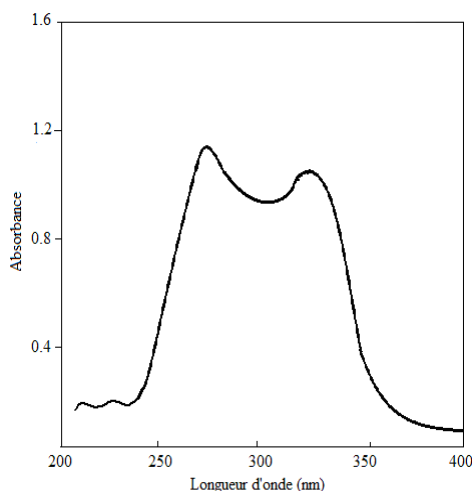


Fig. 4.2 spectre UV de l'extrait acide de *Mentha rotundifolia*

4.1.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à 298 K

4.1.2.1 Méthode gravimétrique

L'étude de l'influence de la concentration de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 298 K durant 6 heures. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 2).

Tableau 4.1 Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*, à différentes concentrations, à 298 K.

Concentration (g/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)	θ
0,0	0,1693	/	/
0,1	0,0980	42,11	0,42
0,3	0,0835	50,67	0,51
0,5	0,0753	55,52	0,56
1,0	0,0650	61,60	0,62
1,5	0,0447	73,59	0,74
2,0	0,0310	81,68	0,82
2,5	0,0298	82,39	0,82
3,0	0,0270	84,05	0,84
3,5	0,0265	84,34	0,84
4,0	0,0320	81,09	0,81

Les résultats de l'étude gravimétrique portés au tableau 4.1 permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion, et par conséquent, le pouvoir inhibiteur de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* augmente et atteint 84,4% à la concentration maximale de 3,5 g/L.

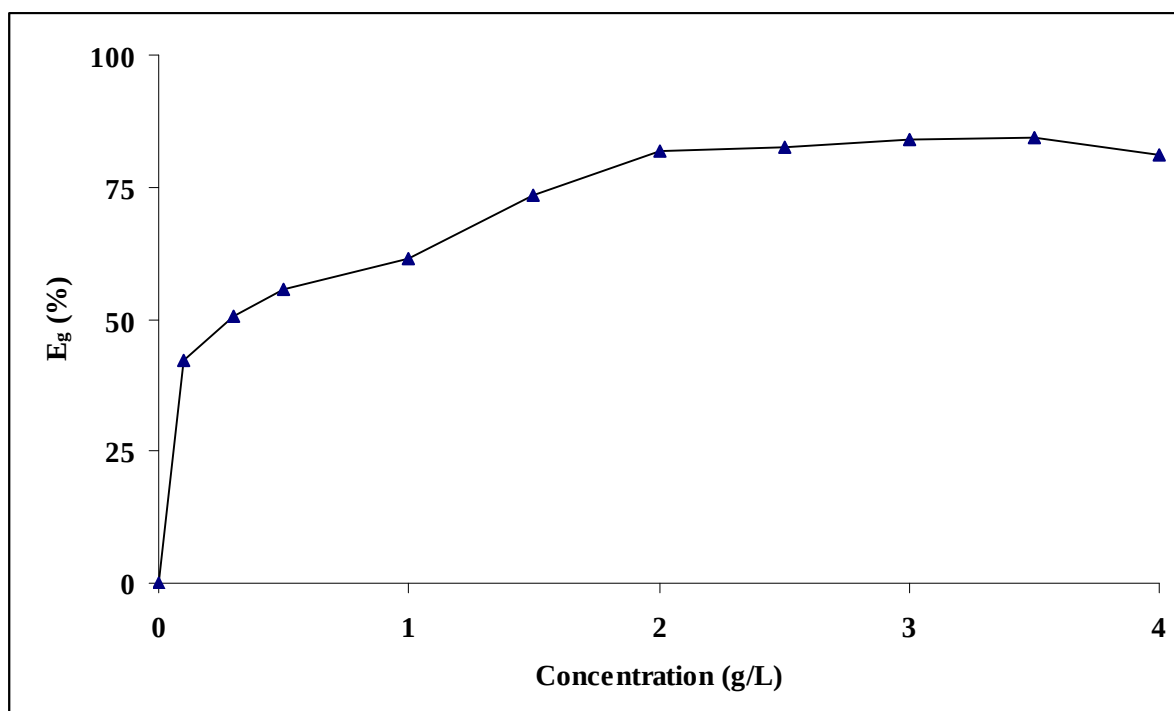


Fig.4.3 Efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* à 298 K.

L'examen du tableau 4.1 et de la figure 4.3, montre que l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* présente une efficacité inhibitrice intéressante et acceptable. A 298 K, le pouvoir inhibiteur est quasi-constant à partir de la concentration 2 g/L.

4.1.2.2 Méthode de courbes de polarisation

La figure 4.4 illustre les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M à 298 K sans et avec addition de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations. Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes, tels que les valeurs de densité de courant (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes cathodiques de Tafel (b_c) et l'efficacité d'inhibition ($E_i\%$) sont reportés dans le tableau 4.2.

L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 6).

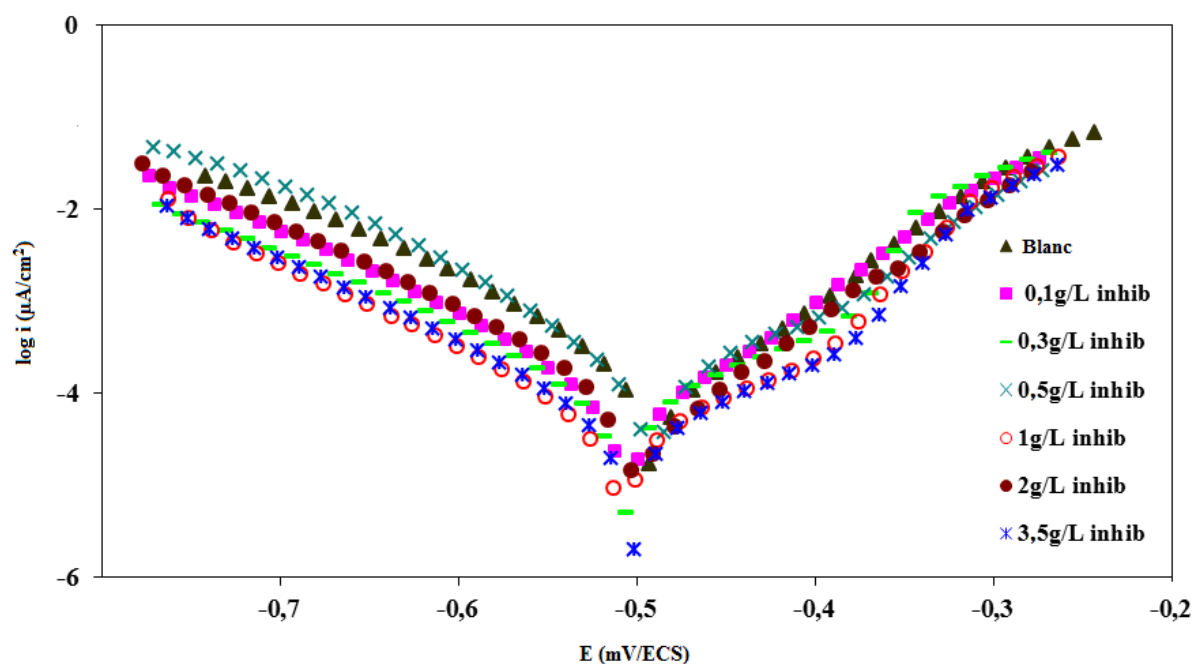


Fig.4.4 Courbes de polarisation dans HCl 1M sans et avec addition du composé testé à différentes concentrations.

Tableau 4.2 Paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait de la *Mentha rotundifolia* à 298 K.

Concentration (g/L)	E_{corr} (mV/ECS)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_i (%)
0,0	-499,0	115,4	426,2	/
0,1	-504,4	119,3	250,1	40,77
0,3	-506,8	129,7	170,4	59,64
0,5	-490,0	118,0	146,3	65,35
1,0	-506,8	109,4	112,4	73,38
1,5	-506,2	114,6	149,2	64,66
2,0	-506,2	117,0	66,8	84,18
2,5	-503,7	112,8	49,08	88,37
3,0	-502,3	116,5	56,86	86,53
3,5	-503,2	107,0	30,1	92,87
4,0	-498,9	115,6	87,83	79,20

D'après la figure 4.4, nous remarquons que les branches cathodiques des courbes de polarisation présentent un large domaine de linéarité, montrant que la loi de Tafel est vérifiée. Une telle évolution indique que la réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout des composés de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* n'est accompagné que par une légère variation des valeurs de la pente cathodique de Tafel (b_c) (tableau 4.2), ce qui implique que le mécanisme de réduction du

proton n'est pas modifié par l'addition de l'inhibiteur étudié.

Dans le domaine anodique, l'addition de cet inhibiteur dans HCl 1M se traduit par une diminution des courants de corrosion, mais il n'y a pas d'effet pour des potentiels supérieurs à -300 mV/ECS, (potentiel de désorption des espèces adsorbées à la surface [155, 156]). Ce résultat montre que l'action inhibitrice de l'extrait acide dépend du potentiel.

Les résultats indiquent clairement que l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* a un effet mixte plus marqué (les valeurs du potentiel après 30 min d'immersion restent quasi-constantes). Il faut noter que l'efficacité inhibitrice de l'extrait augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre de 92,87% à la concentration optimale de 3,5 g/L.

La réaction cathodique possible est la réduction du proton. Cette réaction a été très largement étudiée depuis le début du siècle après les premiers travaux de Tafel [157].

Actuellement, deux mécanismes différents dont l'existence dépend essentiellement de l'électrode métallique, sont admis

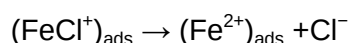
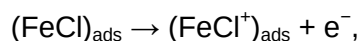
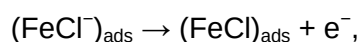
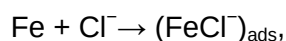
* Le premier mécanisme, dit de Volmer-Tafel [158], comprend les deux étapes suivantes :



* Le deuxième connu sous le nom de mécanisme Volmer-Heyrowsky [159], comprend une première étape identique au précédent :



La réaction anodique, en milieu acide chlorhydrique, est la dissolution du métal selon le mécanisme de corrosion suivant [151]:



4.1.2.3 Méthode d'impédance électrochimique

La figure 4.5 et le tableau 4.3 représentent respectivement les diagrammes de Nyquist et les paramètres d'impédance de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*. Ces diagrammes sont obtenus après 30 min d'immersion en circuit ouvert. On remarque clairement qu'avec ou sans inhibiteur, le diagramme

d'impédance montre la même tendance (une boucle capacitive) ; cependant le diamètre de cette boucle augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) sont calculées à partir de la différence, aux fréquences minimales et maximales, sur l'axe des réels (diamètre de demi-cercle), comme suggéré par Tsuru et Haruyama [160]. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 9). La valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) correspond à la fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximal ($-Z_{max}$) selon l'équation :

$$C_{dl} = \frac{1}{2.\pi.f_m.R_t} \quad (4. 1)$$

Tableau 4.3 paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Concentration (g/L)	R_t ($\Omega.cm^2$)	$f_{max}(Hz)$	C_{dl} ($\eta F/cm^2$)	E_{Rt} (%)	θ
0,0	62,63	25,82	98,46	/	/
0,1	121,61	45,39	28,84	48,5	0,48
0,3	157,40	43,07	23,48	60,2	0,60
0,5	214,61	79,80	9,29	70,8	0,71
1,0	275,50	90,25	6,40	77,3	0,77
2,0	334,79	85,27	5,57	81,8	0,82
3,5	456,01	144,23	2,42	86,3	0,86

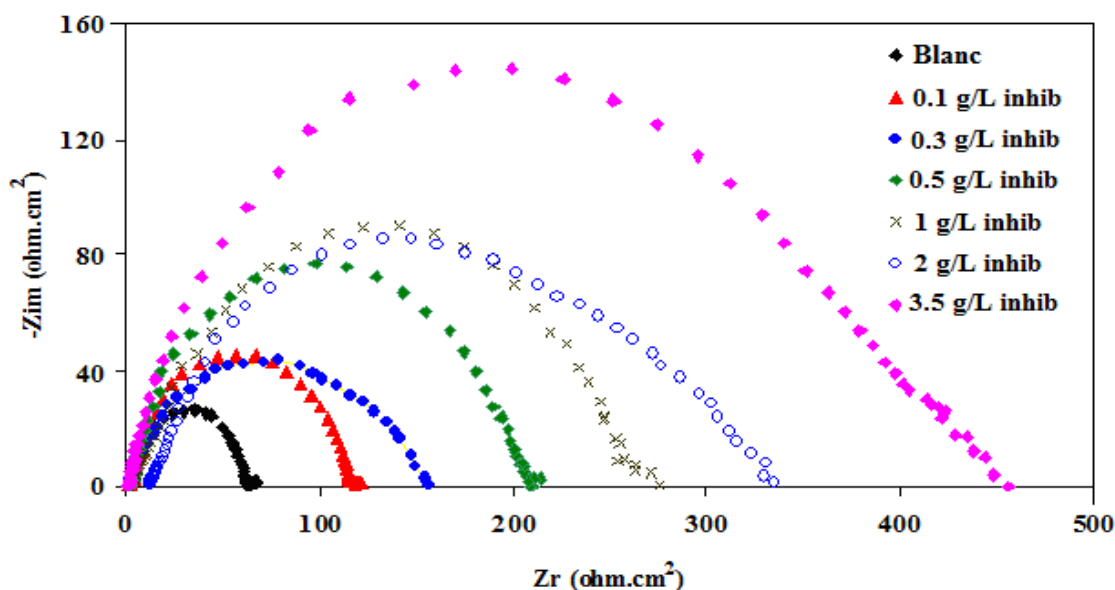


Fig.4.5 Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations à 298 K.

À partir de la figure 4.5, on constate que les demi-cercles de diagrammes d'impédance indiquent le contrôle de la corrosion de l'acier par le processus de transfert de charge. Les paramètres d'impédance (tableau 4.3) montrent une augmentation de résistance de transfert de charge, une diminution de la capacité de la double couche électrique et une augmentation des valeurs d'efficacité inhibitrice au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; ces résultats indiquent que l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* inhibe le processus de la corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption [161]. Par conséquent, la diminution de la valeur C_{dl} peut être attribuée à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, qui suggère que les molécules inhibitrices agissent par adsorption à l'interface métal/solution en conséquence de remplacement des molécules d'eau par des molécules de l'inhibiteur [162].

Les spectres d'impédance obtenus avec seulement une boucle capacitive sont ajustés avec le circuit électrique équivalent donné dans la figure 4.6

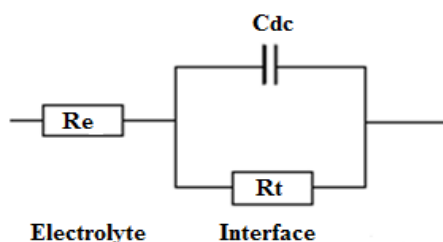


Fig 4.6 Circuit électrique équivalent de l'acier/HCl 1M en absence et en présence de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*.

La comparaison des efficacités inhibitrices déterminées à partir de la perte de masse, de I_{corr} issues des courbes de polarisation et de la résistance transfert de charge, montre un accord très satisfaisant entre les méthodes utilisées.

4.1.3 Etude de l'effet de la température sur l'efficacité de l'extrait de la *Mentha rotundifolia*

La température du milieu corrosif est un facteur pouvant influencer l'efficacité inhibitrice et l'interaction métal/inhibiteur comme l'étude de son influence peut aussi nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies d'activation du processus de corrosion. Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons effectué des tests de perte de masse de l'acier dans l'acide HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur, dans une gamme de température comprise entre 298-338 K. Ceci pour une durée d'immersion d'une heure et à des concentrations comprises entre 0,5 et 3,5 g/L.

4.1.3.1 Influence de la concentration à différentes températures

L'effet de la température sur l'effet inhibiteur de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* a été étudié à différentes concentrations de l'inhibiteur dans le domaine de température (298-338 K) durant 1h d'immersion par la méthode de gravimétrie.

Les valeurs des vitesses de dissolution de l'acier, en absence et en présence de l'inhibiteur et de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations sont regroupées dans le tableau 4.4.

L'analyse des résultats de ce tableau, permet d'observer une augmentation des vitesses de corrosion, en présence et en absence des inhibiteurs avec la température, quelle que soit la concentration avec une augmentation remarquable de l'efficacité inhibitrice.

Hoar et Holliday [163] ont suggéré que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice aux hautes températures peut-être due à l'énergie d'activation élevée utilisable pour l'adsorption, et à la vitesse de diffusion élevée de la molécule de l'inhibiteur.

Singh et al. [164] considèrent qu'avec l'augmentation de la température, certains changements chimiques apparaissent dans la molécule de l'inhibiteur en provoquant une augmentation dans les densités électroniques au niveau des centres d'adsorption de la molécule et par conséquent, une amélioration dans l'efficacité de l'inhibiteur.

Selon Talati et Gandhi [165], la quantité de l'inhibiteur déposée à la surface du métal est plus grande à haute qu'à basse température. Ceci augmente l'aire de la surface du métal recouverte par les molécules de l'inhibiteur.

Tableau 4.4 Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* à différentes températures.

Température (K)	Concentration (g/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)	θ
298	Blanc	0,1693	/	/
	0,5	0,0753	55,52	0,56
	1,5	0,0447	73,59	0,74
	2,5	0,0298	82,39	0,63
	3,5	0,0265	84,34	0,84
308	Blanc	0,3381	/	/
	0,5	0,1520	55,04	0,55
	1,5	0,0850	74,85	0,75
	2,5	0,0650	80,77	0,80
	3,5	0,0626	81,48	0,81
318	Blanc	1,1464	/	/
	0,5	0,5120	55,33	0,55
	1,5	0,2750	76,01	0,76
	2,5	0,2040	82,20	0,82
	3,5	0,1236	89,21	0,89
328	Blanc	4,0315	/	/
	0,5	2,0115	50,10	0,50
	1,5	1,2255	69,60	0,70
	2,5	0,9127	77,36	0,77
	3,5	0,2472	93,86	0,84
338	Blanc	12,3910	/	/
	0,5	6,2150	49,84	0,50
	1,5	3,8692	68,77	0,69
	2,5	2,8126	77,30	0,77
	3,5	0,3625	97,07	0,97

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, les paramètres d'activation tels que (E_a), l'enthalpie (ΔH°_a) et l'entropie (ΔS°_a) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes:

$$W = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (4. 2)$$

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^o}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^o}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Où : W est la vitesse de corrosion, R est la constante des gaz parfaits, T est la Température absolue, A est le facteur pré-exponentiel, h est la constante de Planck et N est le nombre d'Avogadro.

La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les concentrations étudiées est donnée par la figure 4.7. À partir de ces droites, nous pouvons calculer les énergies d'activation.

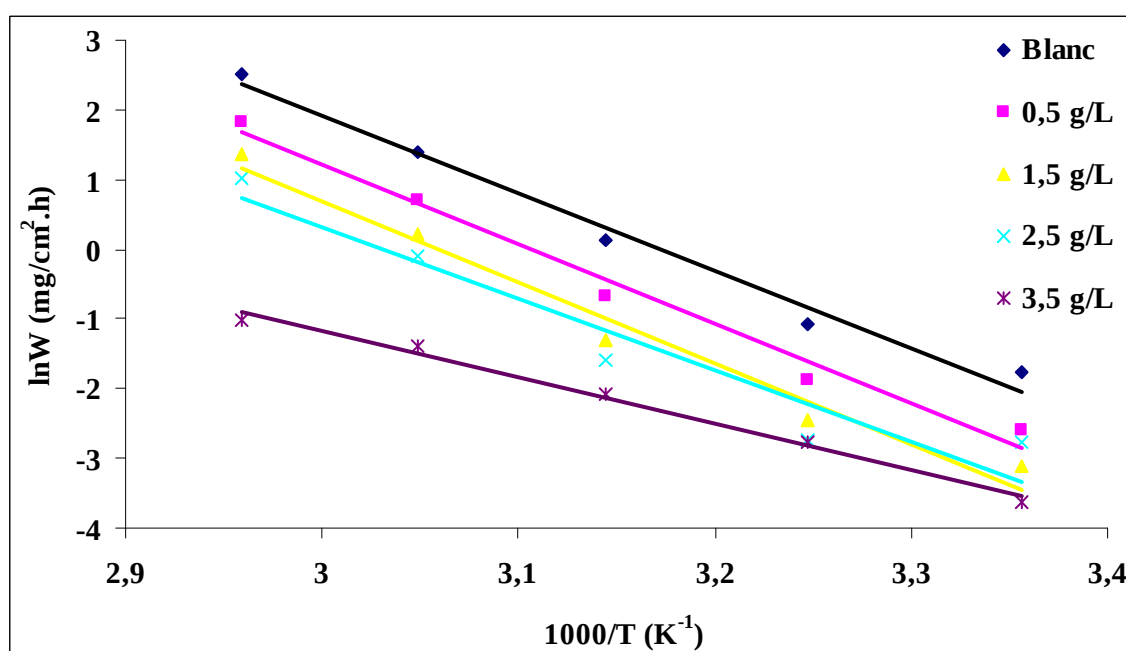


Fig.4.7 Droites d'Arrhenius de l'acier pour différentes concentrations de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* dans HCl 1M.

La figure 4.8 montre la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température sous forme des droites avec une pente de $(-\Delta H_a^o/R)$ et l'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de $\ln(R/Nh) + \Delta S_a^o/R$ à partir desquelles les valeurs de ΔH_a^o et ΔS_a^o sont calculées (Tableau 4.5)

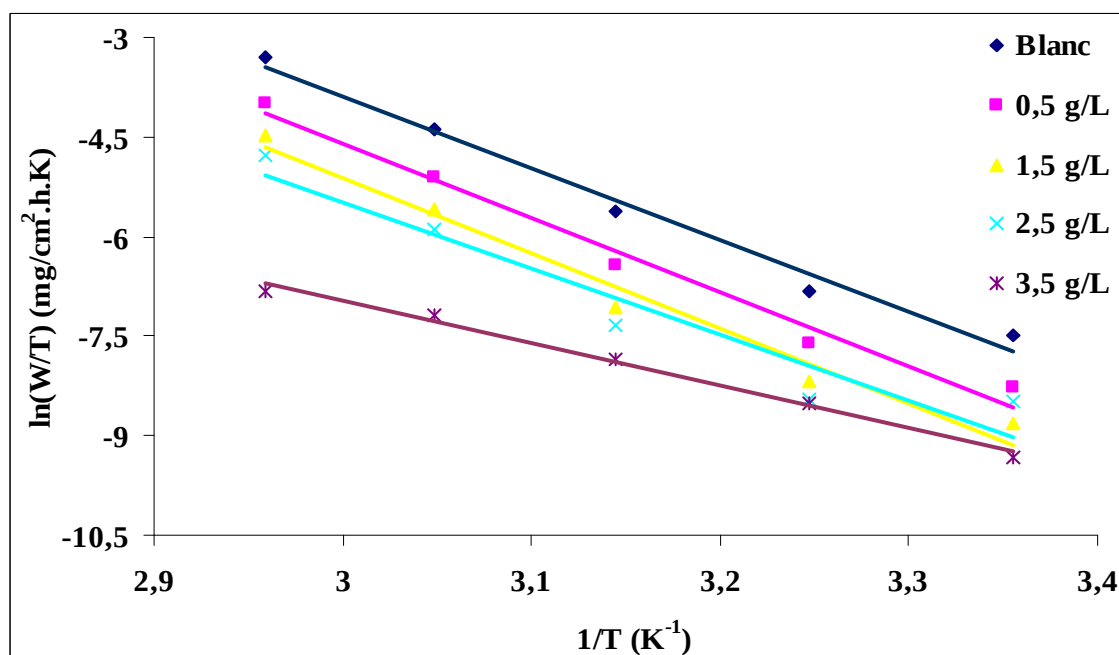


Fig.4.8 Courbes de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations de la *Mentha rotundifolia* dans HCl 1M.

Tableau 4.5 Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations.

Concentration (g/L)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)	$E_a - \Delta H_a^\circ$ (kJ/mol)
0,0	92,41	89,77	380,30	2,64
0,5	95,21	92,57	382,82	2,64
1,5	96,68	94,04	382,99	2,64
2,5	85,38	82,69	345,78	2,69
3,5	55,55	52,91	244,07	2,64

L'examen de ces résultats permet de constater que :

L'addition de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation (Tableau 4.5). Cette variation est due probablement à l'augmentation du taux de recouvrement assuré par de molécules protectrices adsorbées sur la surface du métal [161].

La diminution des valeurs de E_a en présence de 3,5g/L de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* par rapport au blanc est typique à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [166]. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de l'énergie d'activation E_a à un déplacement de la réaction de corrosion à la partie couverte de la surface métallique [167]. Schmid et Huang ont constaté que l'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur stoppe les réactions anodiques et cathodiques sur la partie recouverte (protégée), mais elles

sont moins rapides sur la partie non couverte de la surface métallique [168].

Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique de la réaction de dissolution de l'acier.

La diminution des valeurs positives de l'entropie ΔS_a° implique que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution de désordre lors de l'intervention de l'inhibiteur (lors de transformation des réactifs en complexe activé) [169, 170].

Nous remarquons aussi que les valeurs de l'énergie d'activation E_a et celle de l'enthalpie ΔH_a° varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur (figure 4.9), vérifiant la relation thermodynamique entre E_a et ΔH_a° :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT$$

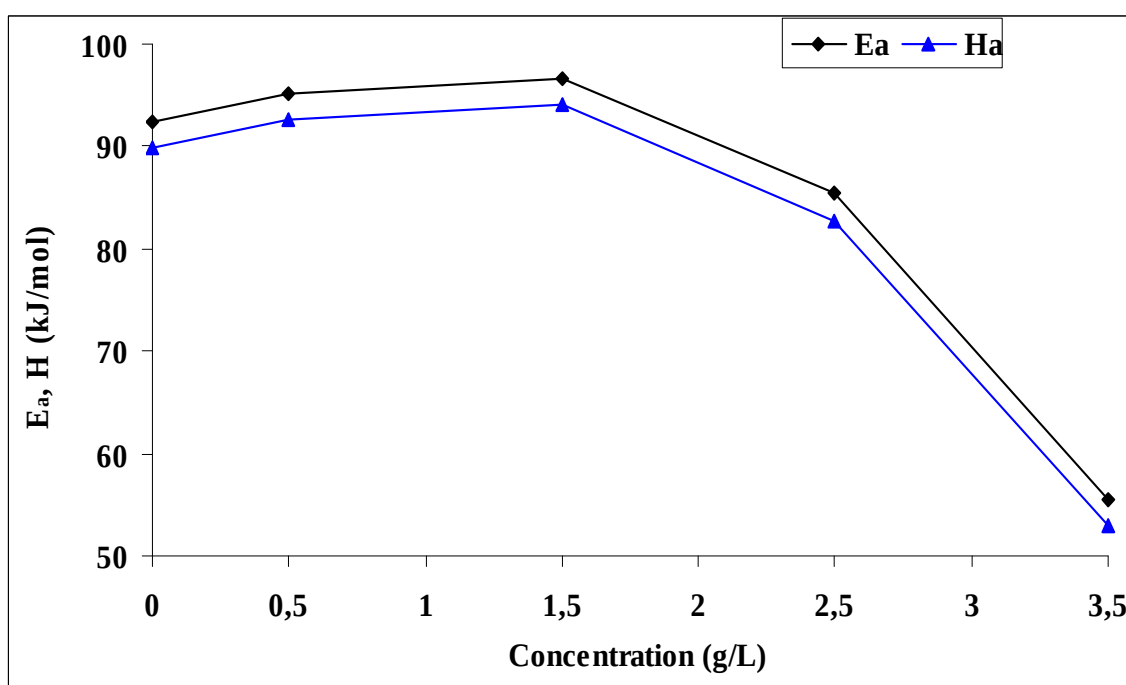


Fig.4.9 Evolution de E_a et ΔH_a° en fonction de la concentration de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* à 317 K.

On constate que la variation de l'énergie d'activation et celle de l'enthalpie suivent la même allure, vérifiant la relation thermodynamique :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT$$

Avec $T = 317$ K.

4.1.3.2 Influence de la température sur les isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme qui conduit à l'adsorption des composés organiques sur la surface [171]. Afin d'obtenir un modèle d'isotherme, le taux

de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement (θ) de la surface métallique pour chacun des extraits a été calculé par le rapport $E/100$. Les isothermes les plus fréquemment utilisées sont Langmuir, Frumkin, Temkin, etc... [172].

Le tracé de la courbe C/θ en fonction de C de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*, (Figure 4.10) à différentes températures permet de vérifier l'isotherme de Langmuir et de calculer les paramètres d'adsorption tels que la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption en exploitant les équations suivantes :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (4.4)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \quad (4.5)$$

Où: ΔH_{ads}^0 , ΔS_{ads}^0 et K_{ads} sont respectivement l'enthalpie d'adsorption, l'entropie d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption.

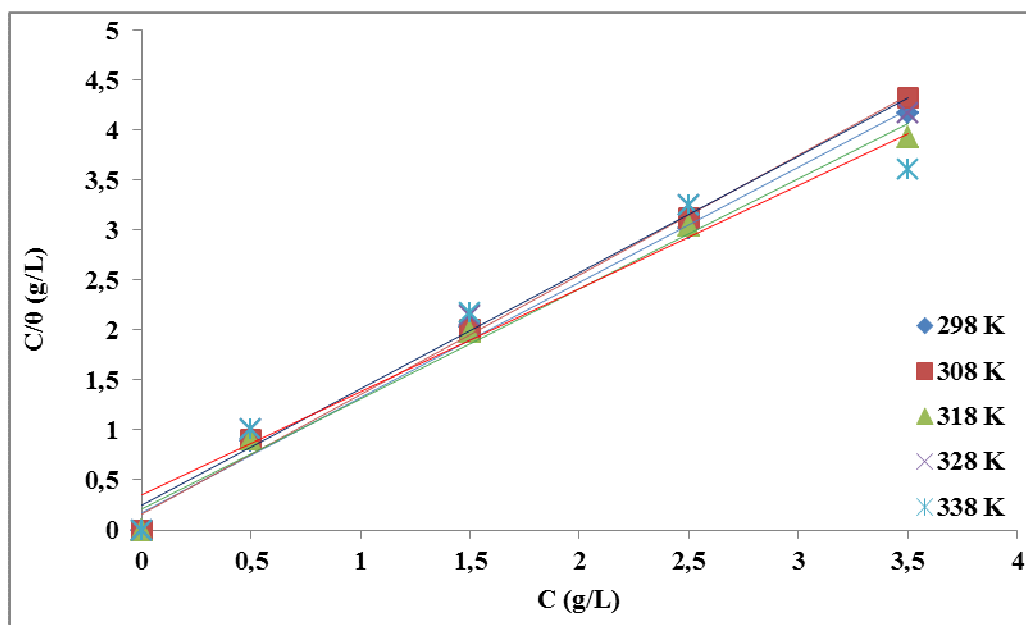


Fig.4.10 Isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'extrait de la *Mentha rotundifolia* pour différentes températures, à la surface de l'acier en milieu HCl 1M.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorptions (K_{ads} , ΔG_{ads}^0 , ΔH_{ads}^0 et ΔS_{ads}^0) sont rassemblés dans le tableau 4.6

Les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption de l'inhibiteur peut fournir des informations précieuses au sujet du mécanisme d'inhibition de la corrosion.

Les valeurs négatives de ΔH_{ads}^0 montrent que l'adsorption d'inhibiteur est un processus exothermique. Le processus de l'adsorption endothermique ($\Delta H_{ads}^0 > 0$) est uniquement attribué à la chimisorption. Pendant que le processus de l'adsorption exothermique

($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$), généralement, peut impliquer la physisorption ou chimisorption ou un mélange des deux processus.

Tableau 4.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'extrait de la *Mentha rotundifolia* sur la surface de l'acier à différentes températures.

Température (K)	K_{ads} (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J/mol.K)
298	281,94	-31,11	-60,37	99,30
308	105,49	-29,63		
318	51,86	-28,72		
328	20,59	-27,10		
338	17,13	-27,41		

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température est typique à l'adsorption chimique, ainsi que la diminution des valeurs de E_a avec la présence de l'extrait de *Mentha rotundifolia*. Les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, montrent la spontanéité du processus d'adsorption.

4.1.4 Effet du temps d'immersion

Le tracé de la perte de masse (mg/cm^2) en fonction de la durée d'immersion (h) est réalisé en se basant sur les résultats gravimétriques à 298K.

La figure 4.11 représente la perte de masse en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M et en présence 3,5g/L d'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*.

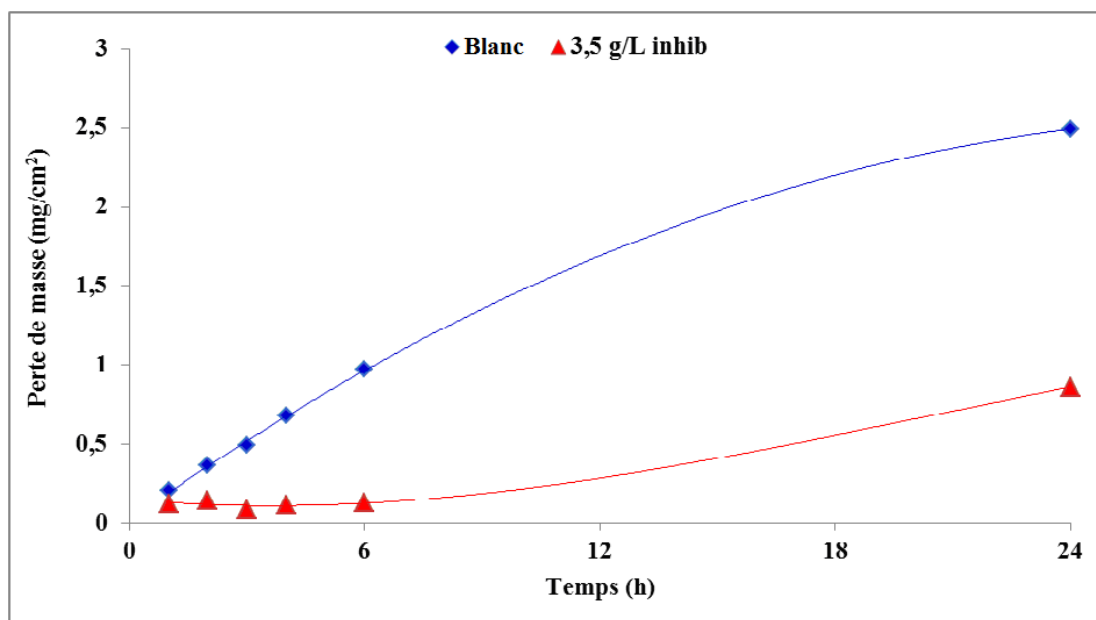


Fig.4.11 Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 3,5 g/L de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia* à 298 K.

L'analyse de la courbe de l'évolution de la perte de masse comparée au blanc, montre clairement, qu'en absence de l'inhibiteur, la perte de masse de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement après six heures d'immersion, alors qu'en présence de 3,5 g/L de l'extrait acide de la *Mentha rotundifolia*, la perte de masse est presque constante ; L'allure des courbes sont presque linéaires.

4.2 Etude de l'inhibition par l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia*

4.2.1 Caractérisation de l'huile

L'huile essentielle de la plante étudiée a été analysée par couplage GC-SM. Le tableau 4.7 résume les compositions de l'huile obtenue (figure 4.12).

Tableau 4.7 Composés identifiés par GC-SM de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* obtenue par entraînement à la vapeur.

Temps de rétention (min)	Composés	Composition (%)
12,66	Chrysanthénone	2,20
13,81	Camphore	< 1
14,86	Bornéole	2,64
15,13	R(-)-p-menth-1-en-4-ole	< 1
18,47	1,2-epoxy- p-Menthan-3-one	2,20
19,51	2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diole	5,51
23,15	Menthallactone	49,56
24,53	Cinérone	< 1
25,22	4-oxo- β -isodamascol	< 1
26,42	7a-methyl-3-méthylhexahydro-1-benzofuran-2-one	19,82
31,33	p-Menthan-1,2,3-triole	7,05
32,18	2-méthylisobornéol	8,81

L'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* étudiée dans ce travail est composée majoritairement de la Menthallactone (49.56 %), 7a-methyl-3-méthylhexahydro-1-benzofuran-2-one (19.82 %), 2-méthylisobornéol (8.81 %), p-Menthan-1,2,3-triole (7.05 %) et 2,5-dimethyl-3-hexyn-2,5-diole (5.51 %).

La différence de composition constatée sur les huiles essentielles par rapport aux autres auteurs est vraisemblablement à mettre en rapport avec des facteurs abiotiques tels que le climat spécifique aux régions de provenance des échantillons, les facteurs géographiques comme l'altitude et la nature du sol.

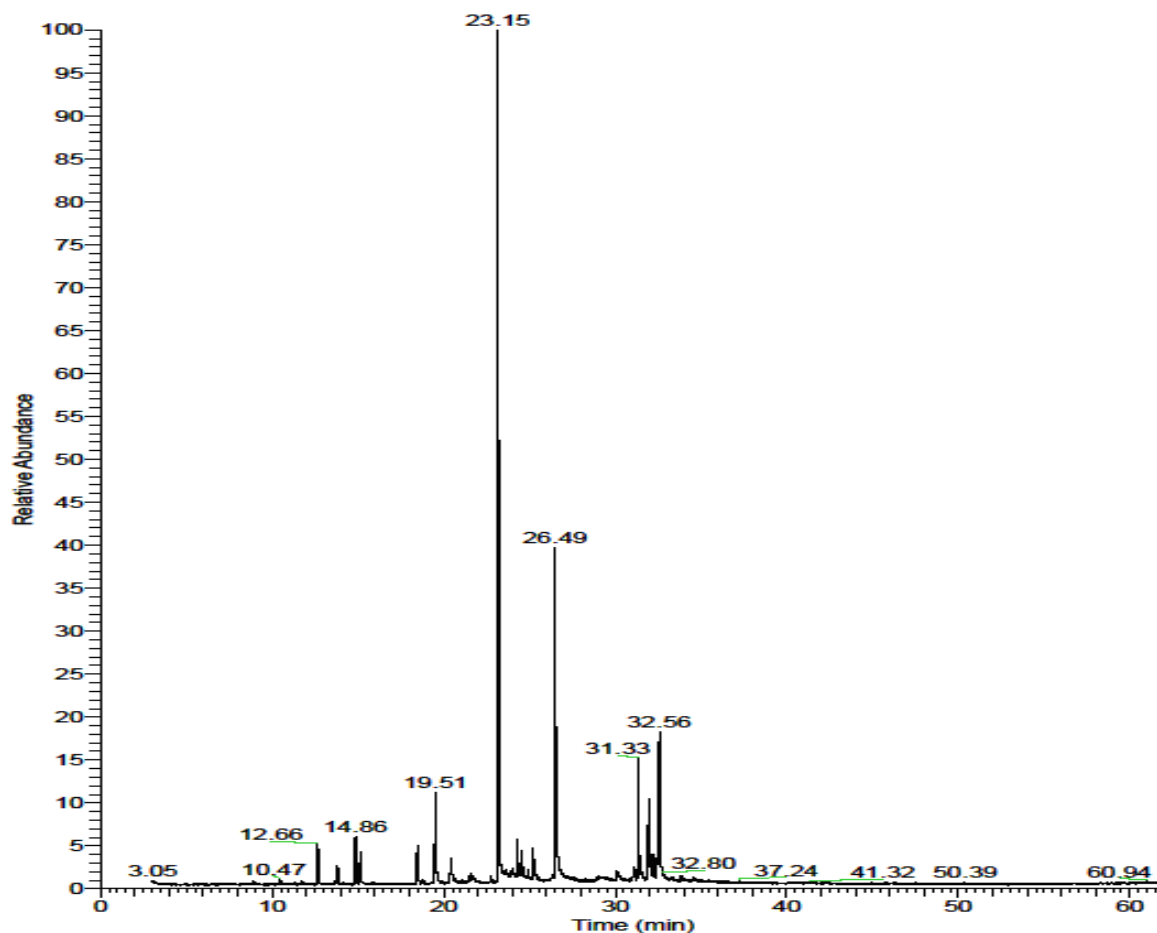


Fig.4.12 Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la *Mentha rotundifolia*

4.2.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice de l'huile à 298 K

Pour entamer cette étude dont l'objectif est de tester l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* sur la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M, nous allons suivre le même protocole utilisé dans la partie précédente, en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux mesures électrochimiques.

4.2.2.1 Méthode gravimétrique

L'étude de l'influence de la concentration de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 298 K pendant 6h. Cette huile a été solubilisée dans l'éthanol afin d'obtenir une solution homogène. Les données gravimétriques sont regroupées dans le tableau 4.8. L'efficacité inhibitrice de l'huile de *Mentha rotundifolia* est calculée par la relation (3. 2).

Tableau 4.8 Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec ajout de l'huile de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations à 298 K.

Huile de la <i>Mentha rotundifolia</i> (mL/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)
0,0	0,2100	/
0,5	0,1239	41
1,0	0,0778	63
1,5	0,0609	71
2,0	0,0273	87
2,5	0,0399	81
3,0	0,0504	76

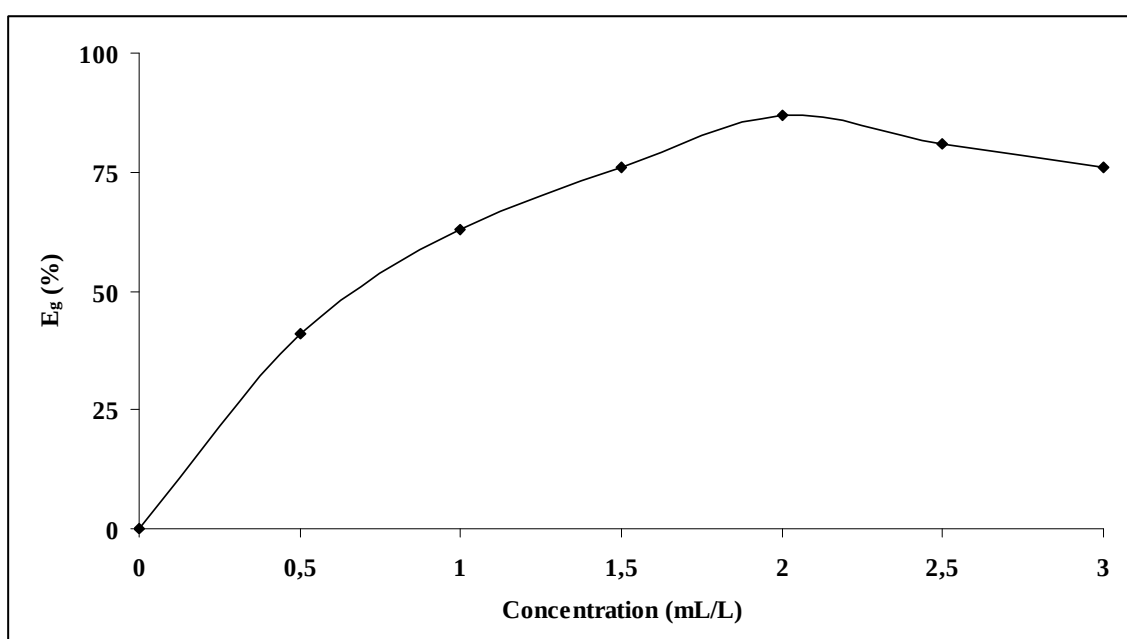


Fig.4.13 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* de la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 298 K.

Les résultats présentés précédemment dans le tableau 4.8 et la figure 4.13 de la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration indiquent que le pouvoir protecteur augmente avec la concentration et atteint 87% à la concentration 2 mL/L à 298K, ensuite on atteint pratiquement une sorte de palier.

4.2.2.2 Méthode de courbes de polarisation

Les courbes de polarisation, cathodique et anodique, de l'acier en milieu HCl 1M à 298 K en absence et en présence de l'huile de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations sont représentées dans la figure 4.14. Les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau 4.9. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 6).

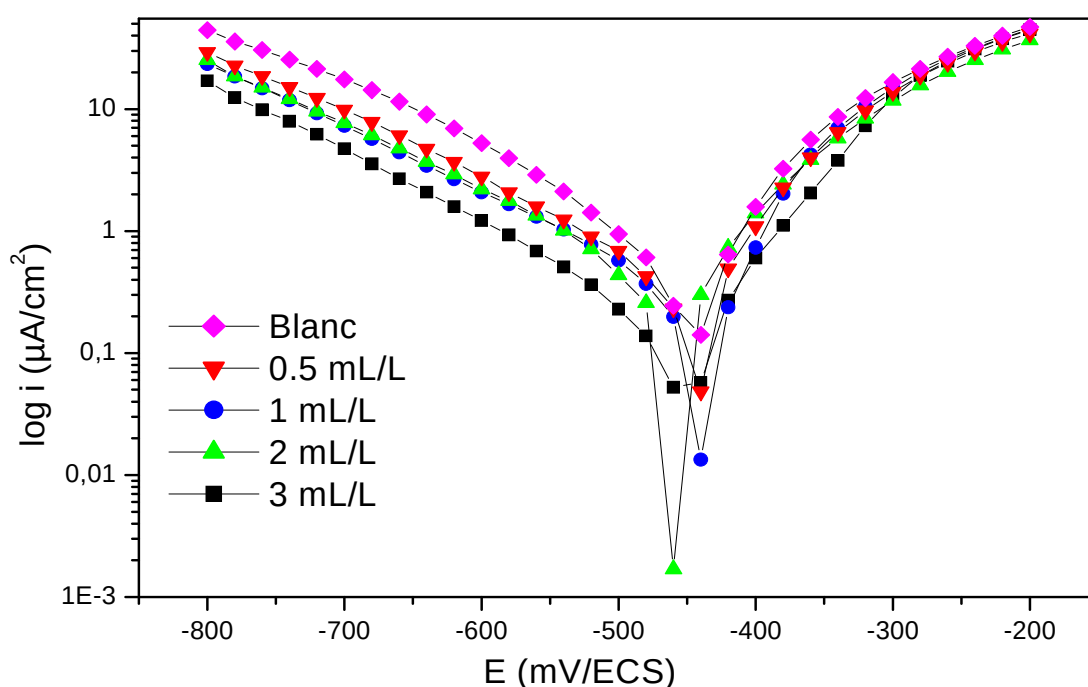


Fig.4.14 Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M à différentes concentrations de l'huile *M. Rotundifolia* à 298 K.

Tableau 4.9 Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices, pour différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenus à partir des courbes de polarisation dans HCl 1M à 298 K.

Inhibiteur	Concentration (mL/L)	E_{corr} (mV/ECS)	b_c (mV/ dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_i (%)
Huile de <i>M. Rotundifolia</i>	0,0	-464	177	480,0	/
	0,5	-447	169	268,8	44
	1,0	-443	160	196,8	59
	2,0	-451	161	51,4	89
	3,0	-462	165	108,3	77

D'après les courbes de polarisations, on constate que l'huile étudiée agit sur les processus cathodiques et anodiques. Leur addition diminue la densité de courant. Cette diminution est d'autant plus marquée lorsque la concentration en huile est élevée ; les droites cathodique de Tafel sont parallèles indique que la décharge de proton se fait donc selon une activation pure, la faible variation des valeurs de pentes cathodique (b_c) indique que l'addition des composés de cette l'huile ne modifie pas le mécanisme de réduction de l'hydrogène. Le pouvoir inhibiteur atteint une valeur maximale de 89% à la concentration de 2 mL/L à 298 K.

4.2.2.3 Méthode d'impédance électrochimique

L'étude de l'action inhibitrice de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* sur la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M) par la spectroscopie d'impédances électrochimiques est effectuée à la même température de 298 K. Les valeurs de capacité de la double couche (C_{dl}) sont évaluées en utilisant la relation (4. 1). L'efficacité inhibitrice issue des mesures d'impédance est calculée par la relation (3. 9).

Les résultats obtenus par la méthode de l'impédance électrochimique sont regroupés dans le tableau 4.10; les concentrations choisies sont 0,5, 1, 2, 3 mL/L. La figure 4.15 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence de l'huile de la *Mentha rotundifolia*.

Tableau 4.10 Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1 M sans et avec addition de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations à 298 K.

Concentration (mL/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{Rt} (%)	θ	$f_{\max}$ (Hz)	C_{dl} ($\eta\text{F}/\text{cm}^2$)
0,0	80,30	/	/	32,86	60,34
0,5	172,43	53,43	0,53	72,27	12,77
1,0	225,00	64,44	0,64	86,43	8,18
2,0	445,29	81,96	0,82	212,80	1,68
3,0	400,72	79,95	0,80	157,76	2,51

On constate que la résistance de transfert augmente avec la concentration de l'huile de la *Mentha rotundifolia* et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale de 82% à la concentration de 2mL/L ; on remarque aussi que toutes les courbes ont une forme de demi boucle indique qu'il s'agit d'un processus d'activation.

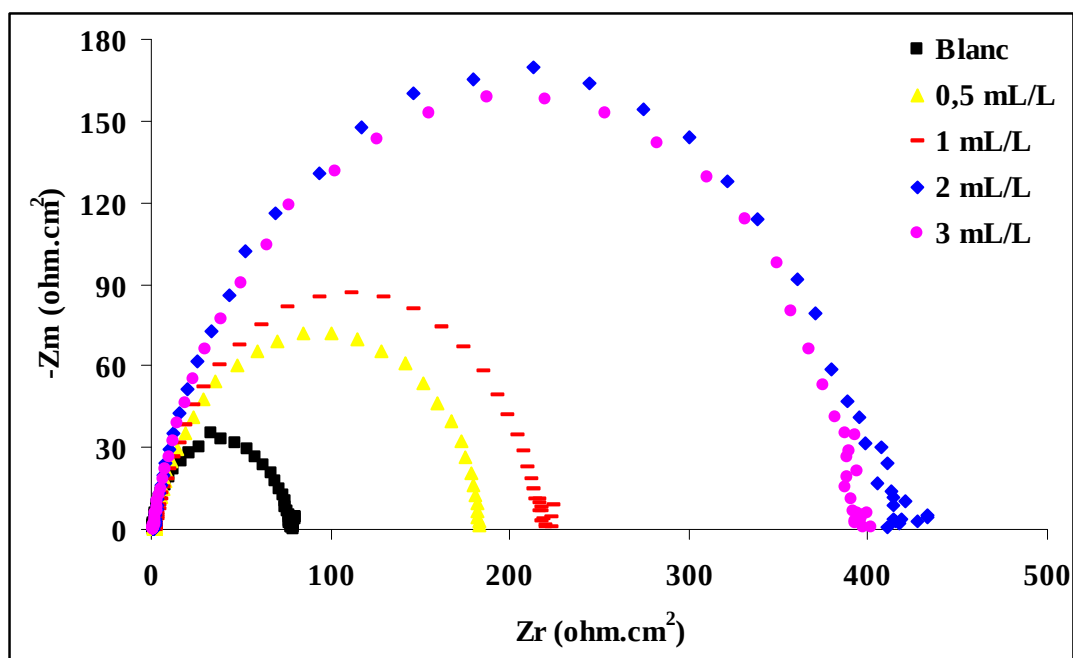


Fig.4.15 Diagrammes d'impédance de Nyquist enregistrés sur l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile de la *Mentha rotundifolia* à différentes concentrations à 298 K.

L'examen de tableau 4.10 montre une diminution de la capacité de double couche avec l'augmentation de la concentration. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques de l'huile de la *Mentha rotundifolia* à la surface de l'acier [173]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus la capacité de la double couche diminue [174].

Les résultats obtenus à partir de cette méthode sont très proches de ceux de la gravimétrie et les droites de tafel.

Le circuit électrique équivalent de type ($R_s [R_t (C_{dl})]$), présenté sur la figure 4.16 s'adapte bien avec nos résultats expérimentaux.

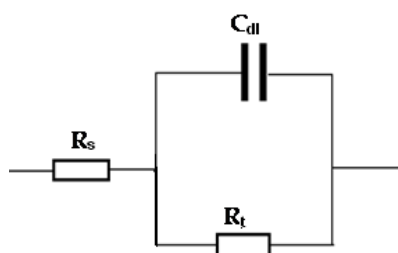


Fig. 4.16 Circuit électrique équivalent de l'acier/HCl 1M en absence et en présence de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* à 298 K.

4.2.3 Effet de la Température

L'effet de la température est étudié dans cette partie entre 208 et 338 K en basant sur les résultats gravimétriques et en utilisant la concentration optimale 2 mL/L. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.11

Tableau 4.11 Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence de 2mL/L de l'huile essentielle de la *Mentha rotundifolia* pendant une heure d'immersion.

Température (K)	W (mg/cm ² h)	W' (mg/cm ² h)	E _g (%)
298	0,21	0,0273	87
308	0,43	0,0623	86
318	1,49	0,2258	85
328	5,27	0,8524	84
338	13,62	2,1025	85

Les résultats montrent que la vitesse de corrosion dans HCl 1M augmente avec la température mais l'efficacité reste quasi-constate, autour de 85%, indique que cet inhibiteur est efficace à haute température.

Le tracer des droites d'Arrhenius ($\ln W = f(1000/T)$) représentés par la figure 4.17 permet de calculer les énergies d'activation en utilisant l'équation (4. 2).

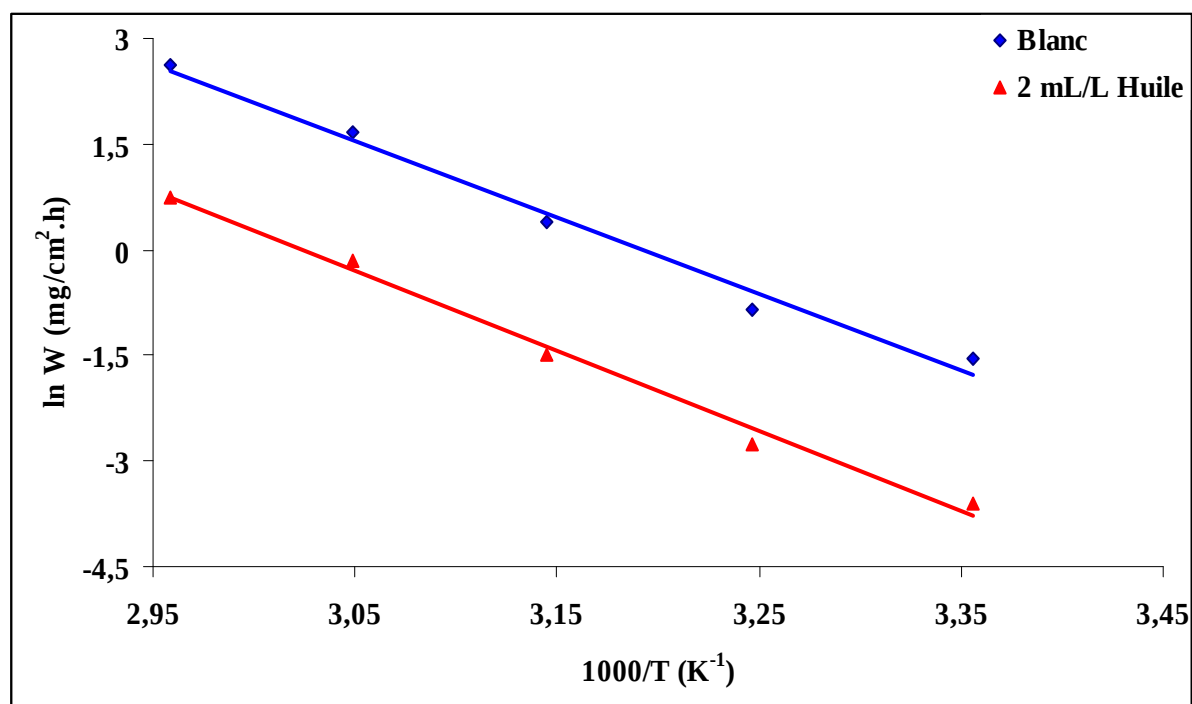


Fig.4.17 Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 2mL/L de l'huile de la *Mentha rotundifolia*.

Les courbes de $\ln (W/T)$ en fonction $(1/T)$ représentés par la figure 4.18 permettent de calculer l'enthalpie d'activation ΔH_a , et l'entropie d'activation ΔS_a , en utilisant l'équation (4. 3).

Les paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 2mL/L de l'huile de la *Mentha rotundifolia* sont regroupés dans le tableau 4.12

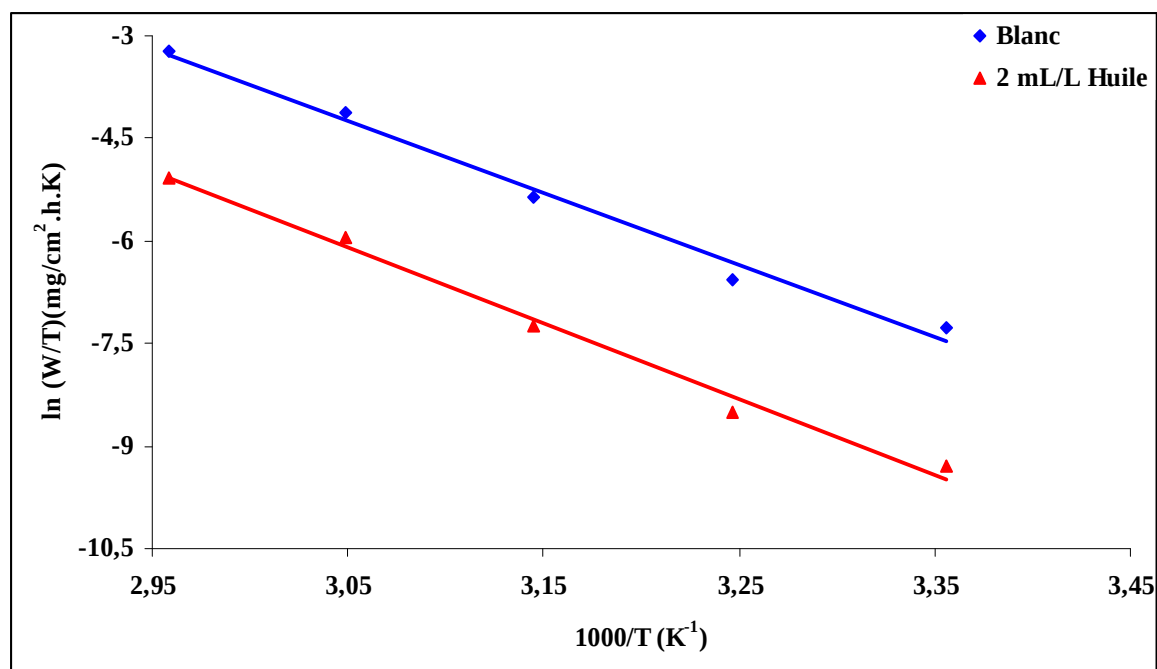


Fig.4.18 Variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de 2mL/L de l'huile de la *Mentha rotundifolia*.

Tableau 4.12 Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'huile de la *Mentha rotundifolia* à 2mL/L.

Inhibiteur	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)
Blanc	100, 83	98,35	407,53
Huile de la <i>Mentha rotundifolia</i> à 2mL/L	103,08	100,60	398,92

L'examen du tableau permet de constater que :

* Les valeurs du E_a et ΔH_a° augmentent avec la présence de 2 mL/L de cet inhibiteur, suggérant l'élévation de la barrière d'énergie de la réaction de corrosion avec l'augmentation de la concentration, cela signifie que la réaction de corrosion sera davantage difficile sur la surface métallique [175]. Ces paramètres thermodynamiques indiquent que le processus de dissolution est endothermique.

* La diminution de ΔS_a° en présence de l'inhibiteur implique l'étape de dissociation plutôt que celle d'une association, signifiant qu'une augmentation de l'ordre.

* Les valeurs de E_a et ΔH_a° varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur.

4.2.4 Isotherme d'adsorption

La vitesse de corrosion est proportionnelle à la surface de métal non recouverte par l'inhibiteur. Le tracé des courbes C/θ en fonction de la concentration C donne des droites (figure 4.19), indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs en milieu HCl 1 M se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir signalés par l'équation (1. 1).

L'isotherme donne une relation linéaire entre C/θ et C avec une valeur de pente proche à l'unité (1.04).

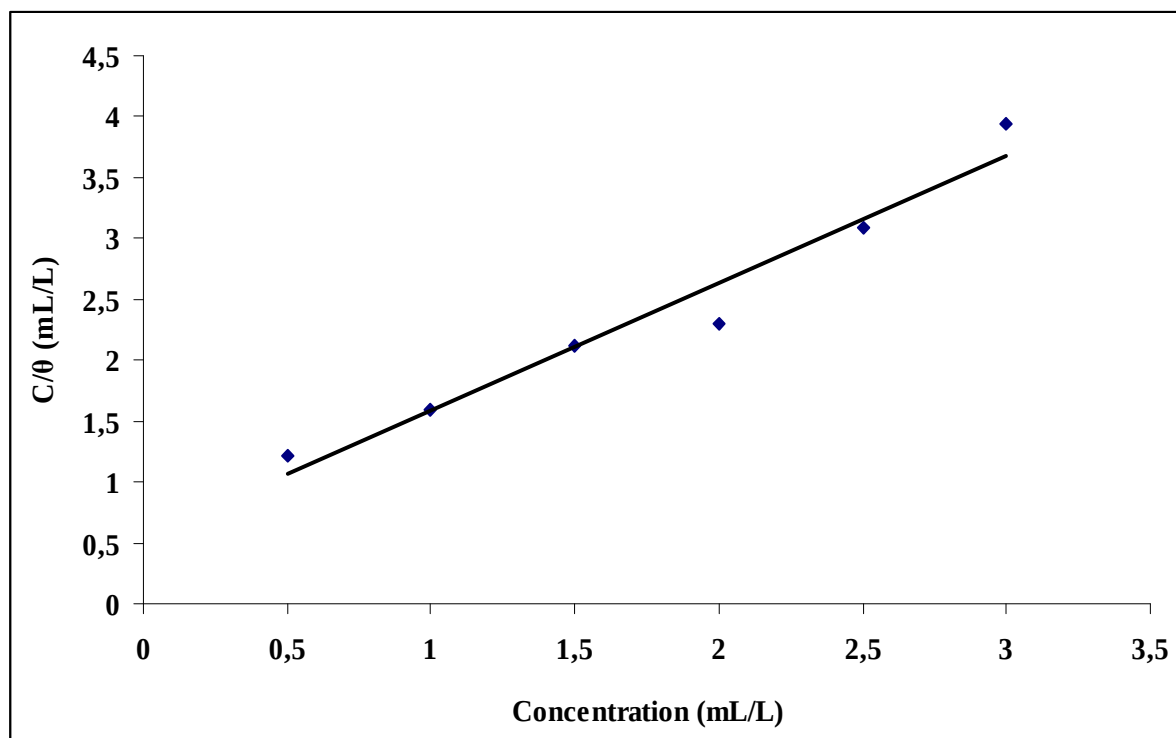


Fig.4.19 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'huile de la *Mentha rotundifolia* à 298 K

Les Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'huile de la *Mentha rotundifolia* sont calculés en utilisant l'équation (4. 4) et égale à 12,88 L/mL, -23,46 KJ/mol pour K_{ads} et ΔG°_{ads} respectivement.

La valeur négative de l'énergie libre d'adsorption montre la spontanéité du processus d'adsorption physique.

4.2.5 Etude de l'effet du temps d'immersion

La figure 4.20 montre que l'évolution de la courbe est beaucoup plus importante en absence d'inhibiteur qu'à en sa présence.

En présence de l'inhibiteur, la perte de masse est pratiquement constante en fonction du temps, cela montre l'importante efficacité de notre inhibiteur à 298 K.

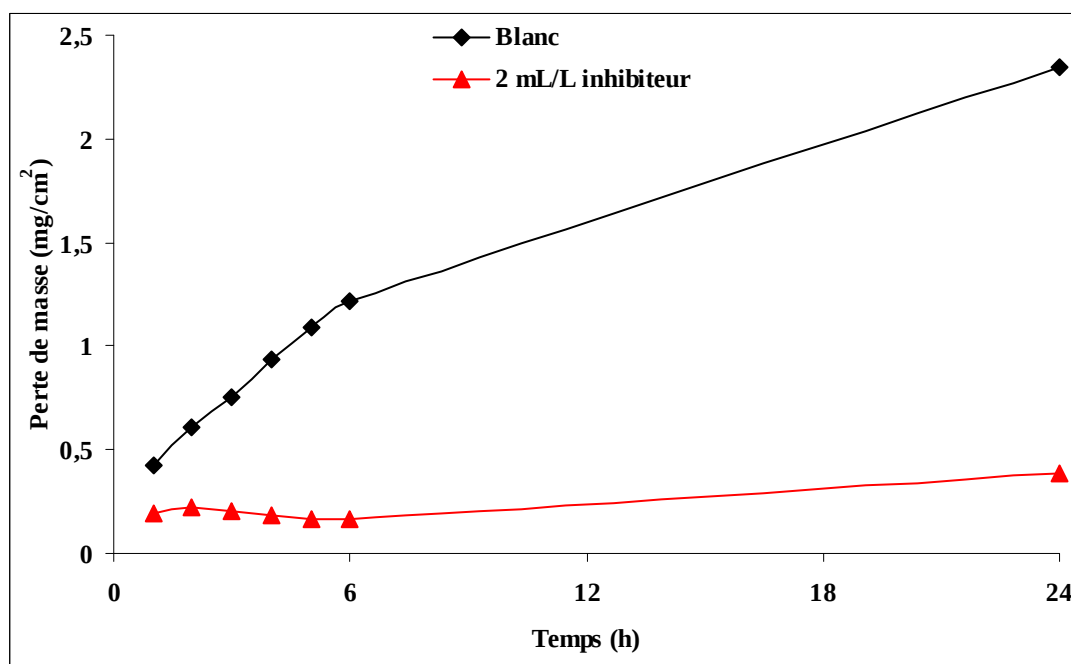


Fig.4.20 Variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en présence de 2 mL/L de l'huile de *Mentha rotundifolia* à 298K.

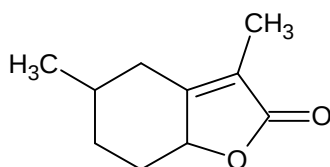
4.3 Mécanisme d'inhibition de la *Mentha rotundifolia*

L'utilisation d'extraits ou des huiles essentielles est certes économiquement plus intéressante que celle d'une molécule seule, qui nécessite soit un protocole de séparation soit une synthèse. Néanmoins, l'utilisation d'extraits pose plusieurs problèmes ; la proportion des diverses molécules présentes dans l'extrait et/ou huile varie sensiblement d'un extrait à l'autre, d'une plante à l'autre, de la partie de prélèvement à une autre (feuilles, tiges, écorces, etc.). D'autre part, d'un point de vue scientifique, il est quasi-impossible de remonter aux mécanismes d'interface ; ce qui reste particulièrement frustrant et les résultats sont également plus difficiles à valoriser.

La présente étude nous montre clairement, que les molécules présentes dans l'extrait et dans l'huile de la *Mentha rotundifolia* inhibent la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M par l'intermédiaire des composés constitutants.

Le principal composé organique de la *Mentha rotundifolia* est le *Menthylactone*, mais ce n'est pas le seul, et presque impossible, dans l'état actuel de notre recherche, de savoir si c'est effectivement le *Menthylactone* ou un autre constituant de cette plante qui est responsable de cet effet inhibiteur par adsorption sur la surface métallique de l'acier.

le *Menthylactone* dont le nom normalisé IUPAC est le 3,5-diméthyl-5,6,7,7a-tétrahydro-1-benzofuran-2(4H)-one a pour formule brute $C_{10}H_{14}O_2$. Et pour formule développée plane :



En milieu acide chlorhydrique, l'interaction entre la surface métallique et le composé majoritaire (*Menthallactone*) peut se faire de plusieurs manières :

- Cette molécule possède un carbocation, après une délocalisation des électrons par effet inductif, et peut interagir avec la surface du métal chargée négativement suite à l'adsorption des ions chlorures « Cl⁻ » sur la surface métallique.
- Elle peut s'adsorber sur le métal, chargé positivement, en raison des doublets électroniques non liants de l'atome d'oxygène.
- L'adsorption de ce type de molécules peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons π (composé hétérocyclique et hétéroatomes) et les orbitales « d » vacantes des atomes du fer.

Il est important de signaler que l'inhibition de la corrosion de l'acier pourra être renforcée par synergie entre les molécules existant dans la composition de l'extrait et/ou l'huile de la *Mentha rotundifolia*, mais pour préciser la nature du constituant responsable de l'inhibition, une étude plus spécifique est nécessaire.

CHAPITRE 5

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LA *MENTHA PULEGIUM* EN MILIEU HCl 1M

Dans ce chapitre nous allons étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier dans la solution une fois molaire d'hydrochloridrique, en utilisant l'extrait acide et l'huile de la *Mentha pulegium*. Pour entamer cette étude dont l'objectif est de tester l'effet inhibiteur de ces mélanges sur la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M, nous allons suivre le même protocole utilisé dans le chapitre précédent, en faisant appel à la méthode gravimétrique et aux mesures électrochimiques après une caractérisation de nos extraits dans une première partie. L'évaluation des paramètres thermodynamiques, effet de la température et du temps d'immersion feront l'objet de la deuxième partie.

5.1 Etude du pouvoir inhibiteur de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*

5.1.1 Caractérisation de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*

La solution de l'extrait acide a été analysée par FTIR et UV. La figure 5.1 représente les bandes d'absorption dans IR de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*.

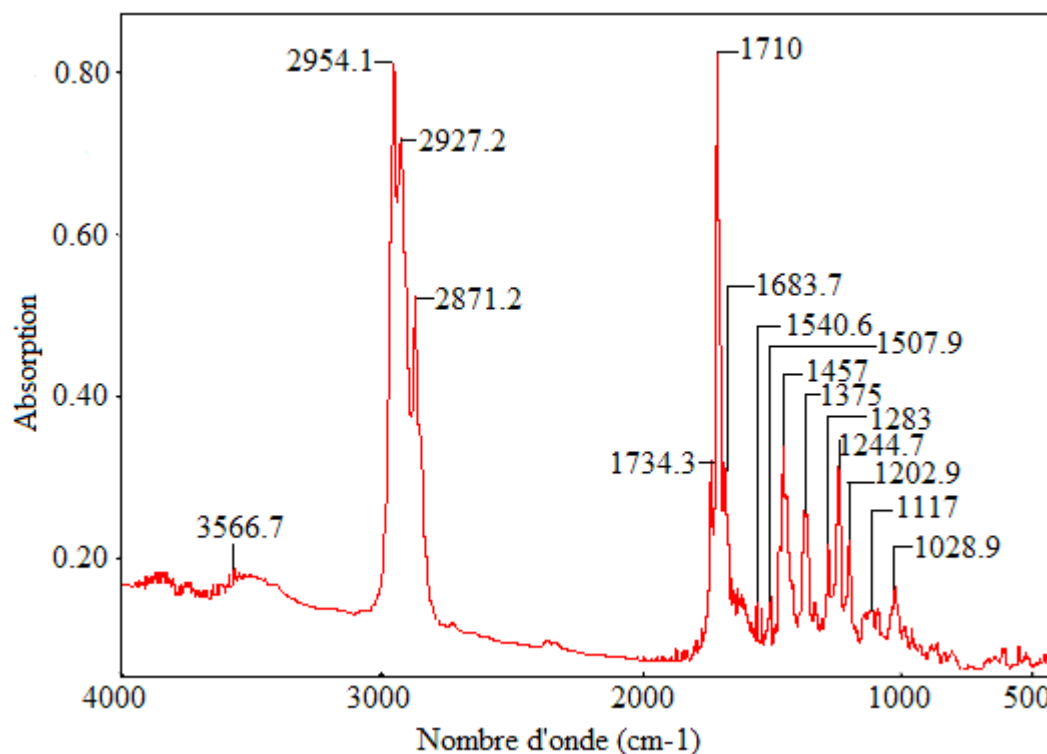


Fig.5.1 Spectre IR de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*

L'analyse du spectre de la figure 5.1 permet de constater l'existence des bandes de vibration des liaisons OH libre à 3566 cm^{-1} , des bandes de vibration C-H des groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$ à 2954 , 2928 et 2871 cm^{-1} , une bande de vibration de la liaison C=O de la fonction ester à 1743 cm^{-1} , une intense bande d'absorption relative à la liaison carbonyle (C=O) à 1710 et C=C à 1683 cm^{-1} ; il montre aussi une bande de vibration vers 1374 cm^{-1} et une bande de déformation à 1082 cm^{-1} relatives au groupement C-O de l'alcool [149, 150].

Dans la littérature, l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteurs verts de la corrosion des métaux est expliqué par la richesse en molécules ayant des groupements OH, C=O, C=C, etc. dans leurs structures chimiques.

Deux bandes de même intensité sont bien distinguées sur le spectre UV (Figure. 5.2) et localisées à 286 et 322 nm . L'absence de structure aromatique dans la composition chimique de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* permet d'attribuer ces deux absorptions aux groupements carbonyle de la fonction ester et la fonction cétone.

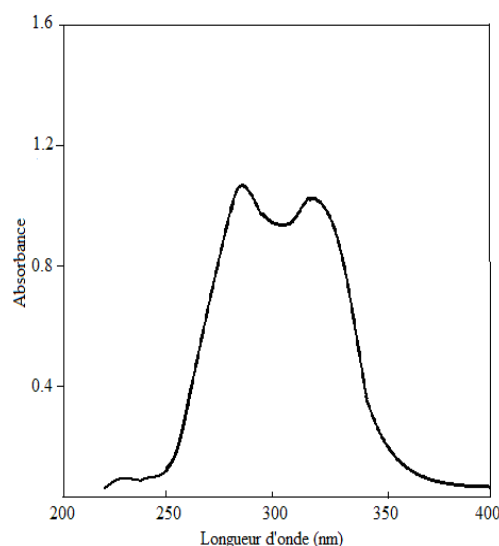


Fig. 5.2 spectre UV de l'extrait acide
De la *Mentha pulegium*

5.1.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à 298 K

5.1.2.1 Méthode gravimétrique

L'étude de l'action inhibitrice de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M est effectuée par la gravimétrie à 298 K durant 6h d'immersion. L'efficacité inhibitrice E_g (%) est calculée par la relation (3. 2)

Les paramètres gravimétriques de l'extrait acide et l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont donnés dans le tableau 5.1 et la figure 5.3 respectivement.

Tableau 5.1 Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*, à différentes concentrations, à 298 K.

Concentration de l'inhibiteur (g/L)	W (mg/cm ² h)	E _g (%)	Θ
Blanc	0,1693	/	/
0,625	0,1049	38,04	0,38
1,250	0,0820	51,55	0,52
2,500	0,0620	63,36	0,63
3,000	0,0295	82,54	0,83
3,500	0,0325	80,80	0,81

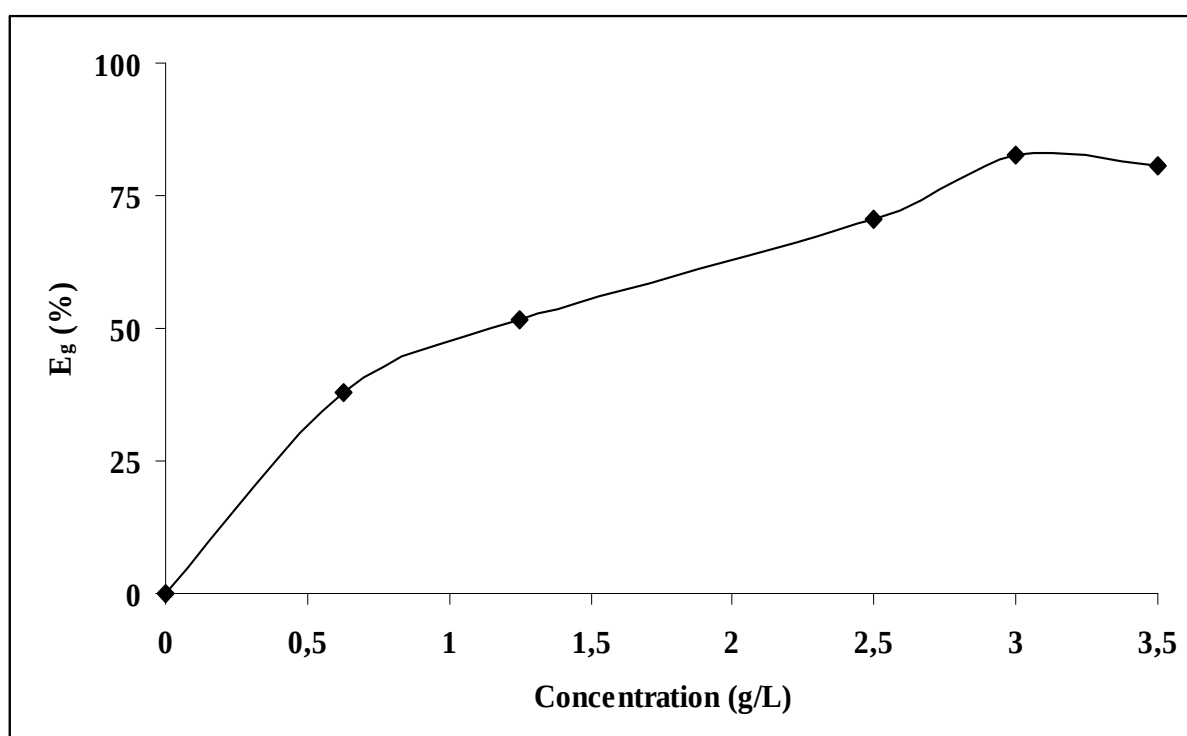


Fig.5.3 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur à 298 K

L'examen des résultats gravimétriques permet de noter que:

- la vitesse de corrosion W diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait acide testé et par conséquent, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint un pouvoir inhibiteur de 82,5 % en présence de 3g/L de l'extrait acide de *Mentha pulegium*.
- L'augmentation de l'efficacité d'inhibitrice avec la concentration de l'extrait est peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte θ par l'adsorption des molécules inhibitrices issues de l'extrait acide la *Mentha pulegium* sur la surface du métal.

5.1.2.2 Méthode de Courbes de polarisation

La figure 5.4 illustre les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M à 298 K sans et avec addition de l'extrait acide la *Mentha pulegium* à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 6). Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont reportés dans le tableau 5.2

Tableau 5.2 Paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations à 298K.

Inhibiteur (g/L)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV/dec)	E_i (%)
Blanc	-454	422,30	115,40	-
0,625	-447	220,90	140,70	47,69
1,250	-449	208,10	141,00	50,72
2,500	-450	133,60	138,00	68,63
3,000	-451	49,22	144,50	88,34
3,500	-450	80.21	131,00	81,00

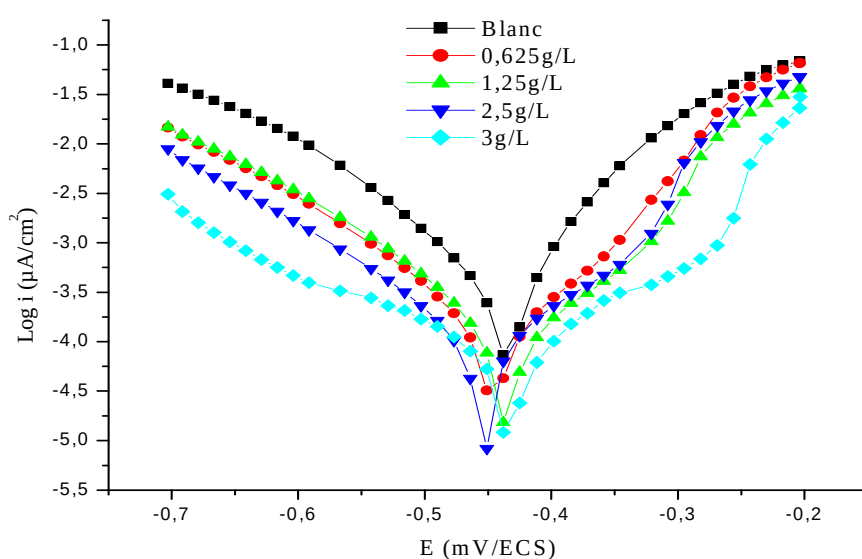


Fig.5.4 Courbes de polarisation dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations à 298K.

L'étude du produit testé par la méthode électrochimique montre que:

- Les densités de courant de corrosion i_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* augmente. Et par conséquent, l'efficacité inhibitrice E_i (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur vert.
- L'addition de cet extrait modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .

- Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction d'évolution de l'hydrogène se fait selon un mécanisme d'activation pur. Ces droites sont pratiquement parallèles, ce qui suggère aussi que l'addition de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* étudié ne modifie pas le mécanisme de réduction des protons.
- La variation de la concentration de l'inhibiteur conduit à une légère variation de la valeur de la pente de Tafel cathodique (b_c) par rapport à celle du milieu blanc (HCl 1M).
- La stabilisation des valeurs du potentiel de corrosion avant et après l'addition de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* est expliquée par le caractère mixte de l'inhibiteur vert.

5.1.2.3 Méthode d'Impédance Electrochimique

La figure 5.5 et le tableau 5.3 représentent les diagrammes de Nyquist et les paramètres d'impédance de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'extrait acide de la *Mentha pulegium*. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 9).

Tableau 5.3 Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations à 298 K.

Inhibiteur (g/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{Rt} (%)	$f_{\max}$ (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{f}/\text{cm}^2$)
Blanc	62,63	/	25,82	98,46
0,625	116,80	46,37	45,39	30,03
1,250	122,20	48,74	49,08	26,55
2,500	207,70	69,84	100,81	7,60
3,000	457,30	86,30	146,01	2,38
3.500	355.21	82,36	131,56	5,17

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) sont calculées à partir de la différence aux fréquences minimales et maximales sur l'axe des réels (diamètre de demi-cercle). La valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) correspond à la fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{\max}$) s'avère dans (4. 1).

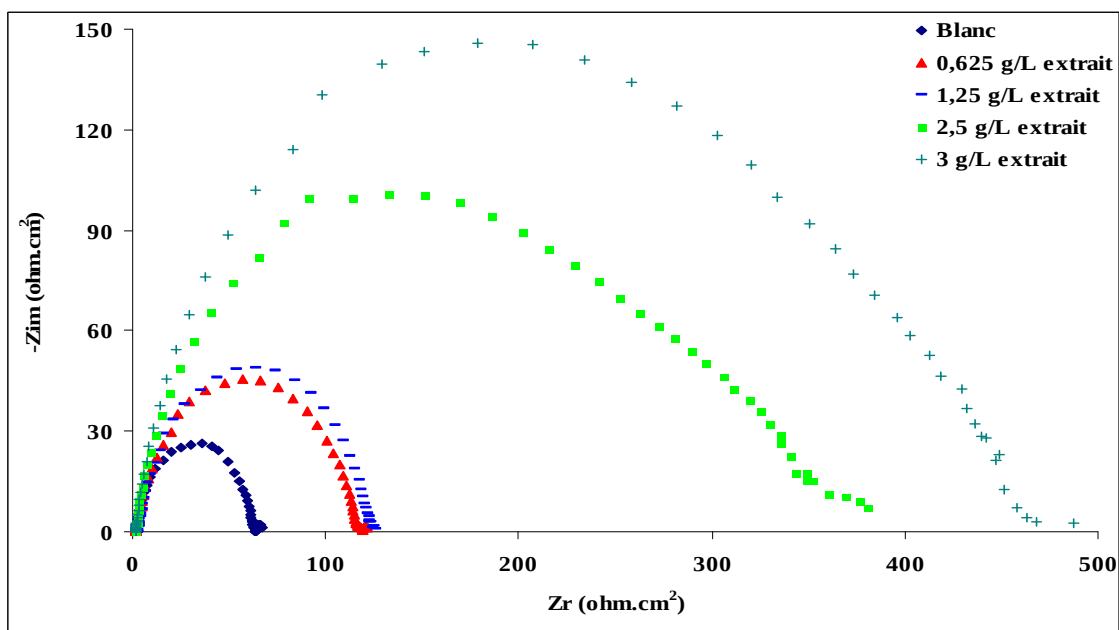


Fig.5.5 Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations.

À partir de la figure 5.5, on remarque clairement qu'avec ou sans inhibiteur, le diagramme d'impédance montre la même tendance, une boucle capacitive, dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration.

On constate aussi, que les demi-cercles de diagrammes d'impédance montrent le contrôle de la corrosion de l'acier par le processus de transfert de charge. Les paramètres d'impédance (tableau 5.3) indiquent une augmentation de la résistance de transfert de charge R_t , une diminution de la capacité de la double couche électrique (C_{dl}) au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; ces résultats indiquent que l'extrait acide de la *Mentha pulegium* inhibe la corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption [161]. La diminution de la valeur C_{dl} peut être attribuée à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, qui suggère que les molécules inhibitrices agissent par adsorption à l'interface métal/solution en conséquence du remplacement des molécules d'eau par les molécules inhibitrices [163].

5.1.3 Etude de l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibition de l'extrait de la *Mentha pulegium*

5.1.3.1 Influence de la concentration sur les paramètres d'activation

Les valeurs des vitesses de corrosion de l'acier, en absence et en présence de l'inhibiteur et de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations choisies (0,5, 1, 2, 3g/L) sont données dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* à différentes températures.

Température (K)	Concentration (g/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)	θ
298	Blanc	0,1693	-	-
	0,625	0,1049	38,04	0,38
	1,25	0,0820	51,55	0,52
	2,5	0,0620	63,36	0,63
	3,0	0,0295	82,54	0,83
308	Blanc	0,3381	-	-
	0,5	0,1973	41,64	0,42
	1,0	0,1446	57,23	0,57
	2,0	0,1229	63,64	0,64
	3,0	0,0626	81,84	0,82
318	Blanc	1,1464	-	-
	0,5	0,6128	46,54	0,47
	1,0	0,4842	57,76	0,58
	2,0	0,3492	69,53	0,70
	3,0	0,2207	80,74	0,81
328	Blanc	4,0315	-	-
	0,5	2,0115	50,01	0,50
	1,0	1,9213	52,34	0,52
	2,0	1,2824	68,19	0,68
	3,0	0,6920	82,83	0,83
338	Blanc	12,3910	-	-
	0,5	6,7928	45,17	0,45
	1,0	5,8214	53,01	0,53
	2,0	4,2126	66	0,66
	3,0	1,8520	85,05	0,85

L'effet de la température sur l'effet inhibiteur de la *Mentha pulegium* a été étudié à différentes concentrations de l'inhibiteur dans le domaine de température (298-338 K) durant 1h d'immersion par la méthode de gravimétrie.

La température peut modifier la nature de l'interaction métal-inhibiteur comme l'étude de son effet peut aussi nous renseigner sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies d'activation du processus de corrosion. D'où le grand intérêt d'étudier l'effet de la température sur les paramètres d'activation de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* .

Les résultats montrent que dans l'intervalle de température allant de 298 à 338 K, les vitesses de corrosion augmentent, sans et avec addition de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*, sans toutefois apporter un changement notable à la valeur de l'efficacité. Ce comportement suggère que l'inhibiteur de la corrosion de l'acier par l'extrait acide de la *Mentha pulegium* se fait par une chimisorption à la surface du métal.

Les droites d'Arrhenius obtenues (figure 5.6 et figure 5.7) nous ont permis de déterminer les paramètres d'activation (la figure 5.6 pour déterminer l'énergie d'activation E_a , et la figure 5.7 pour déterminer ΔH_a° et ΔS_a°) qui sont enregistrés dans le tableau 5.5. Les valeurs des énergies d'activations E_a sont calculées en utilisant la relation (4. 2), et celles de ΔH_a° , ΔS_a° par l'équation (4. 3).

Tableau 5.5 Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'extrait de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations.

Concentration (g/L)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)	$E_a - \Delta H_a^\circ$ (kJ/mol)
Blanc	92,41	89,77	416,86	2,64
0,5	88,95	86,32	404,57	2,63
1,0	91,71	89,07	410,98	2,64
2,0	89,95	87,31	403,03	2,64
3,0	89,31	86,67	382,31	2,64

L'examen de ces résultats permet de constater que :

- Les paramètres thermodynamiques d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) de la réaction de dissolution de l'acier en HCl 1M en présence et en absence de l'inhibiteur évoluent de la même façon.
- La diminution des valeurs de E_a en présence de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* est typique à la chimisorption de ces molécules issues de l'extrait sur la surface de l'acier [175]. La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^i) ou en absence d'inhibiteur (E_a), [164] nous permet de constater que ces inhibiteurs ($E_a^i \leq E_a$) présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [176]. Putilova et al. considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [177].
- Le signe positif de ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de la dissolution de l'acier.

- La diminution des valeurs élevées et positives de l'entropie ΔS_a^0 implique que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution de désordre lors de l'intervention de l'inhibiteur (lors de transformation des réactifs en complexe activé) [178, 179].
- Les valeurs ΔH_a et E_a varient de la même façon avec la concentration de l'inhibiteur (la différence reste presque constante $\approx 2,64$) ; on remarque aussi que les valeurs calculées de $E_a - \Delta H_a^\circ$ sont à peu-près égale à du produit RT à une température de 317 K (2,64 kJ/mol).

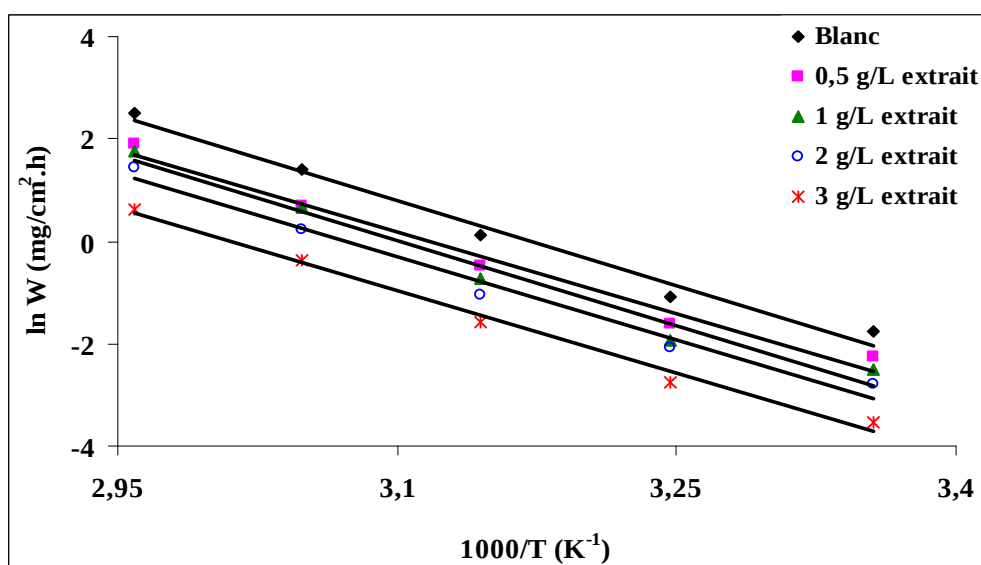


Fig.5.6 Droites d'Arrhenius obtenues à partir de la perte de masse de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de la *Mentha pulegium*.

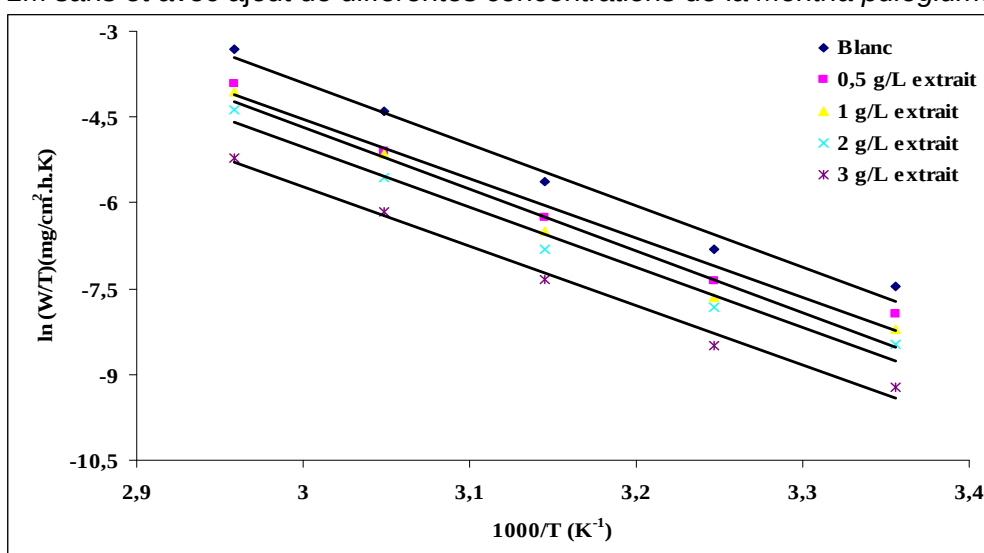


Fig.5.7 Variation de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations.

5.1.3.2 Influence de la température sur les isothermes d'adsorption

Le tracé de la courbe θ en fonction de $\ln C$ de l'extrait acide de la *Mentha pulegium*, (isotherme de Temkin) à différentes températures (figure 5.8) permet de calculer les paramètres d'adsorption tels que la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption en exploitant les équations (4. 4) et (4. 5)

Les paramètres thermodynamiques d'adsorptions (K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads}) sont rassemblés dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'extrait de la *Mentha pulegium* sur la surface de l'acier à différentes températures.

Température (K)	K_{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol.K)
298	7,98	-22,72	36,23	194
308	15,32	-24,69		
318	23,93	-26,67		
328	24,04	-27,52		
338	14,34	-26,91		

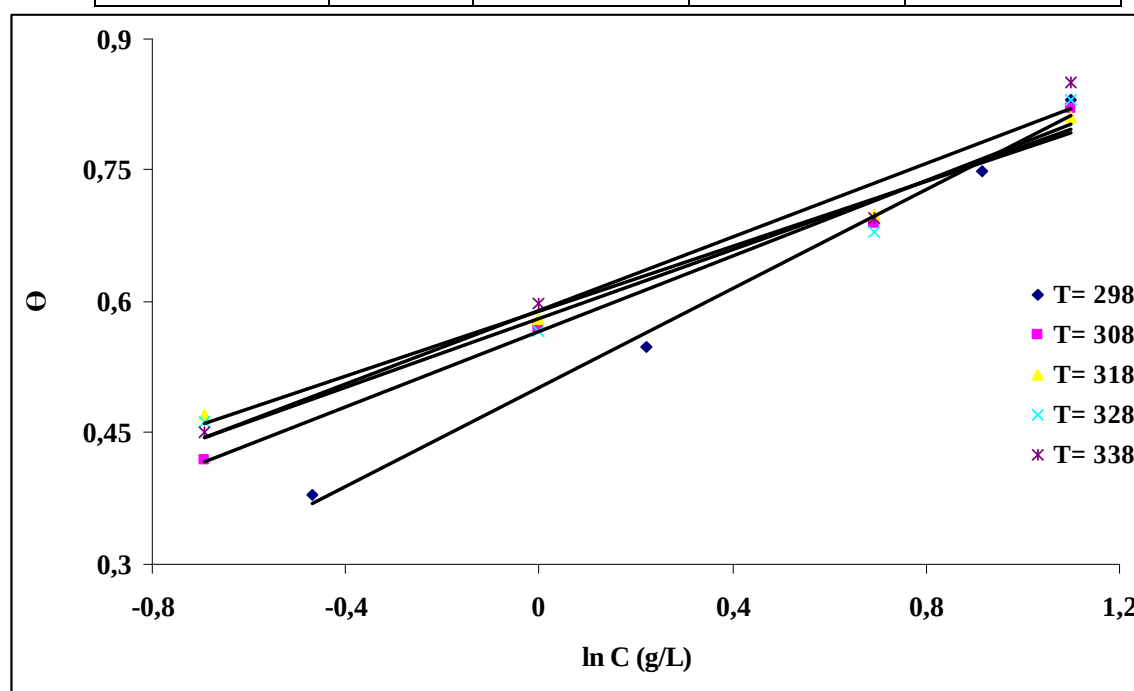


Fig.5.8 Isotherme de Temkin de l'adsorption de l'extrait de la *Mentha pulegium* à la surface de l'acier en milieu HCl 1M à différentes températures.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption d'inhibiteurs peut fournir des informations précieuses au sujet de mécanisme d'inhibition de la corrosion.

Les valeurs négatives de l'énergie libre montrent la spontanéité du processus d'adsorption, le signe positif de ΔH°_{ads} indique que l'adsorption des molécules de l'inhibiteur est un processus endothermique [180].

5.1.4 Effet du temps d'immersion

L'étude de l'effet de la durée d'immersion a été réalisée par la méthode du perte du poids durant 24h. L'analyse des courbes obtenues nous a permis de remarquer clairement que la perte de masse en présence de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* (3g/L) est plus faible que celle en absence d'inhibiteur (figure 5.9).

On constate aussi que l'écart entre les deux courbes devient plus important avec la durée d'immersion, donc on peut dire que l'extrait de la *Mentha pulegium* est bon un inhibiteur et présent une stabilité en fonction du temps.

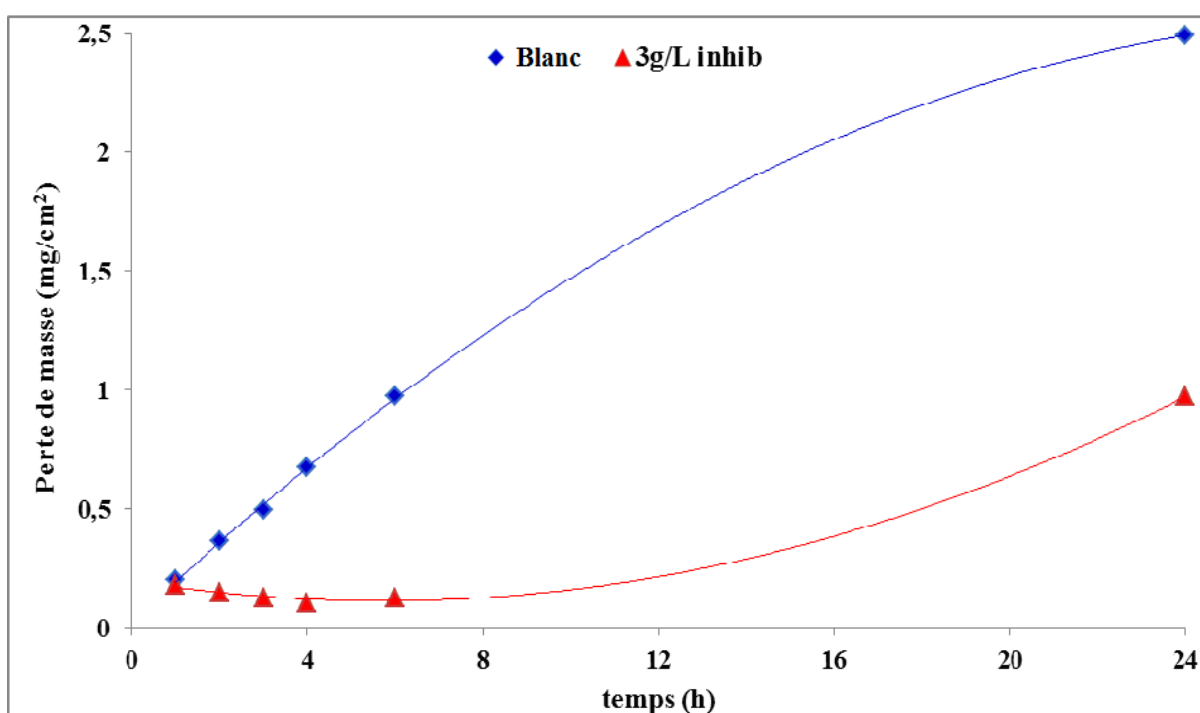


Fig.5.9 Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 3g/L de l'extrait acide de la *Mentha pulegium* à 298 K pendant 24h.

5.2 Inhibition par l'huile essentielle de la *Mentha pulegium*

5.2.1 Caractérisation de l'huile par GS/MS

Le tableau 5.7 résume la composition de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* analysée par couplage GC - SM (figure 5.10)

Tableau 5.7 Composés identifiés par GC-SM de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* obtenue par entraînement à la vapeur

Temps de rétention (min)	Composés	Composition (%)
5,66	(R)- α -pinène	1,79
8,77	D-limonène	6,28
12,21	3-acétate d'octyle	< 1
14,15	p-Menthan-3-one	51,57

14,67	Menthol	4,48
17,74	Pulégone	21,3
18,50	p-menth-1-en-3-one	< 1
18,88	Acétate de menthyle (neomenthol)	13,45

L'huile essentielle extraite de la *Mentha pulegium* est composée majoritairement de p-Menthan-3-one (51,57%), pulégone (21,3%), Acétate de menthyle (13,45%), D-limonène (6,28%), et de Menthol (4,48%).

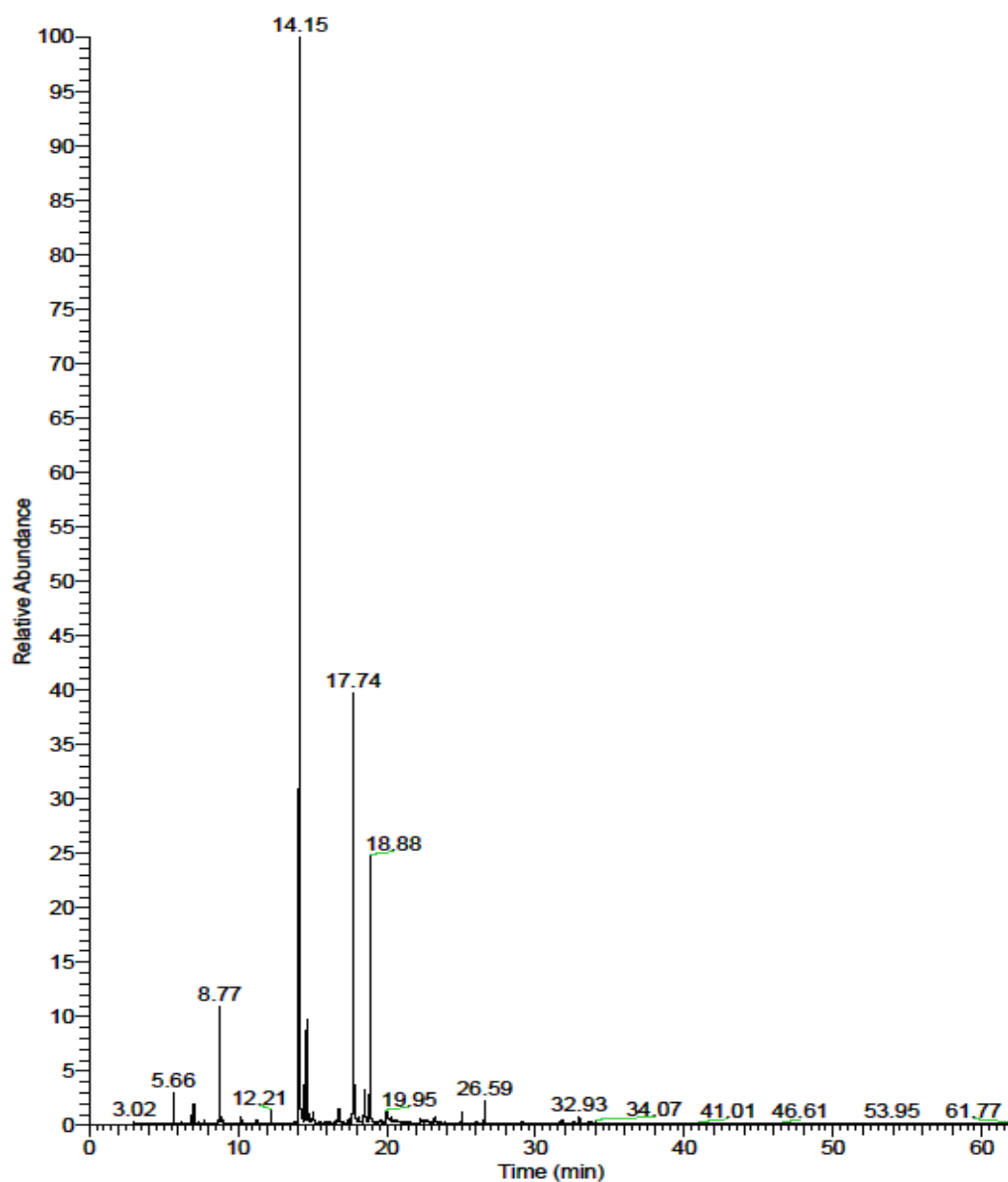


Fig.5.10 Chromatogramme de l'huile essentielle extraite de la *Mentha pulegium*

5.2.2 Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à 298 K

5.2.2.1 Méthode gravimétrique

Le tableau 5.8 présente les valeurs des efficacités d'inhibitions obtenues à partir des mesures de perte de poids pour l'acier dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* solubilisée dans l'éthanol.

Tableau 5.8 Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec ajout de l'huile de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations à 298 K

Huile de la <i>Mentha Pulegium</i> (mL/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)	Θ
0,0	0,210	-	-
0,5	0,155	27	0,27
1,0	0,120	42	0,42
1,5	0,103	51	0,51
2,0	0,065	69	0,69
2,5	0,050	76	0,76
3,0	0,040	80	0,80

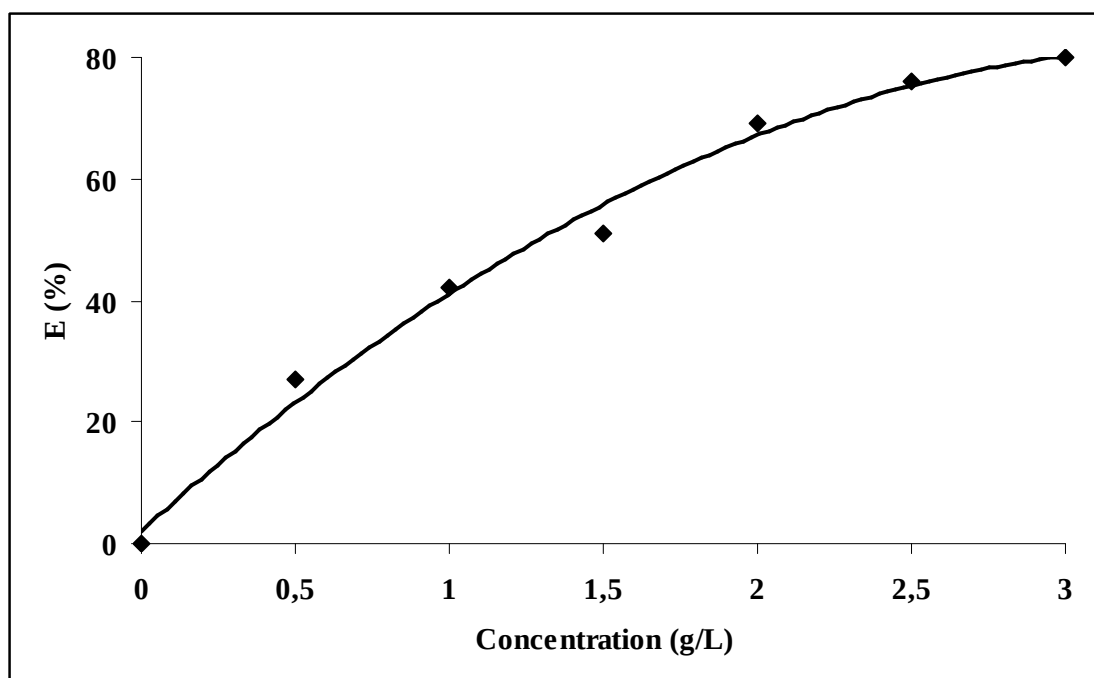


Fig.5.11 Variation de l'efficacité de l'inhibition en fonction de la concentration de l'huile de la *Mentha pulegium* dans HCl 1M à 298 K.

D'après la courbe de la figure 5.11 et les résultats du tableau 5.8, On peut conclure que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'huile essentielle. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte θ par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal, à mesure que la concentration en inhibiteur augmente.

5.2.2.2 Etude électrochimique

5.2.2.2.1 Méthode de courbes de polarisation

La polarisation, cathodique et anodique, a été effectuée dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de *M. pulegium*.

L'examen de la figure 5.12 montre que pour les différentes concentrations, les courbes cathodiques présentent un large domaine de linéarité indiquant que la loi de Tafel est vérifiée. Une telle évolution traduit le fait que la décharge du proton se fait suivant un mécanisme d'activation pure.

Les divers paramètres électrochimiques ont été calculés à partir des droites de Tafel et consignés dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 Paramètres électrochimiques de l'acier dans HCl 1M en présence de l'huile de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations et les efficacités correspondantes

Inhibiteur (mL/L)	E_{corr} (mV/ ECS)	b_c (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_i (%)
Blanc	-440	-132	480	/
1	-444	-142	291	39
2	-452	-134	168	65
3	-443	-128	91	81

D'après le tableau 5.9, on constate que la présence de l'huile de la *Mentha pulegium* a décalé le potentiel de corrosion vers le potentiel cathodique. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'huile de la *Mentha pulegium*. Elles sont comparables à celles obtenues par gravimétrie. Il est intéressant de noter que le courant de corrosion du processus est considérablement diminué avec l'addition de l'inhibiteur. Le tableau 5.9, indique aussi que la valeur de la pente cathodique de Tafel (b_c) reste presque inchangée par l'addition de l'huile essentielle et permet de constater qu'aucune variation du mécanisme du processus de corrosion ne s'est produite. Cette l'huile essentielle s'est, et son efficacité inhibitrice atteint 80 % pour une concentration de 3 mL/L à 298K.

L'examen de la figure 5.12 montre que l'addition de l'huile de *Mentha pulegium* au milieu corrosif diminue les courants de corrosion. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est élevée. Les courbes de polarisation cathodiques présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée. Ainsi, la décharge du proton H^+ à la surface de l'acier se fait suivant un mécanisme d'activation pure.

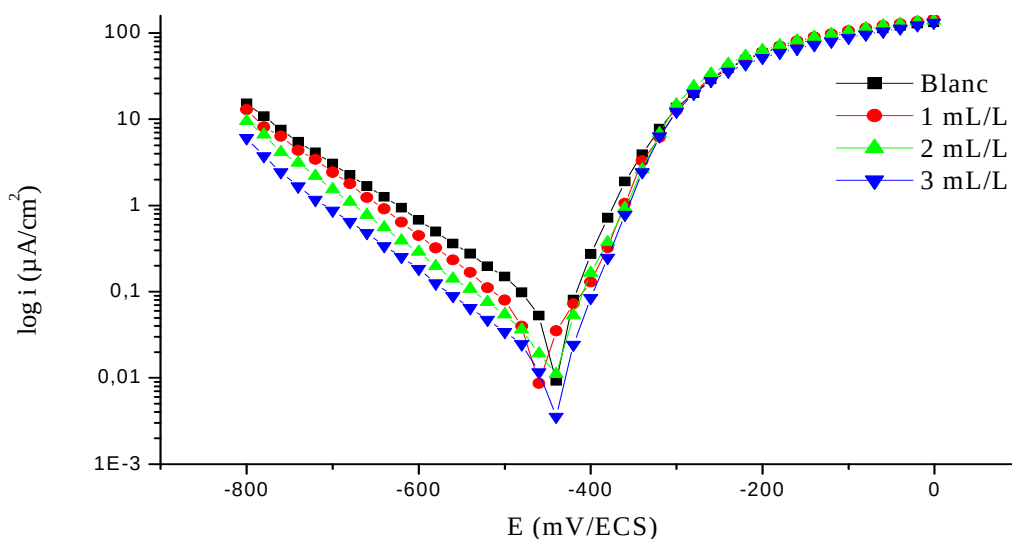


Fig. 5.12 Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M en présence de différentes concentrations de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* à 298 K.

Dans le domaine anodique, l'addition de cet inhibiteur dans HCl 1M se traduit par une diminution des courants de corrosion, mais il n'ya pas d'effet pour des potentiels supérieurs à -300 mV/ECS, (potentiel de désorption des espèces adsorbées à la surface [125, 126]). Ce résultat montre que l'action inhibitrice de l'extrait acide dépend du potentiel.

5.2.2.2.2 Méthode d'impédance électrochimique

L'étude de l'action inhibitrice de l'huile de la *Mentha pulegium* sur la corrosion de l'acier en milieu acide par spectroscopie d'impédances électrochimiques est effectuée à la température de 298 K.

Les paramètres d'impédance et les efficacités inhibitrices obtenus, en utilisant les équation (3. 9) et (4. 1), sont regroupés dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 Paramètres d'impédance à 298 K en présence de l'huile de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations.

Inhibiteur (mL/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{Rt} (%)	θ	$f_{\max}(\text{Hz})$	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
0	80,30	/	/	32,86	60,30
1	125,64	36,08	0,3608	47,23	26,85
2	214,60	62,58	0,6258	86,9	8,53
3	414,80	80,64	0, 8064	159,04	2,41

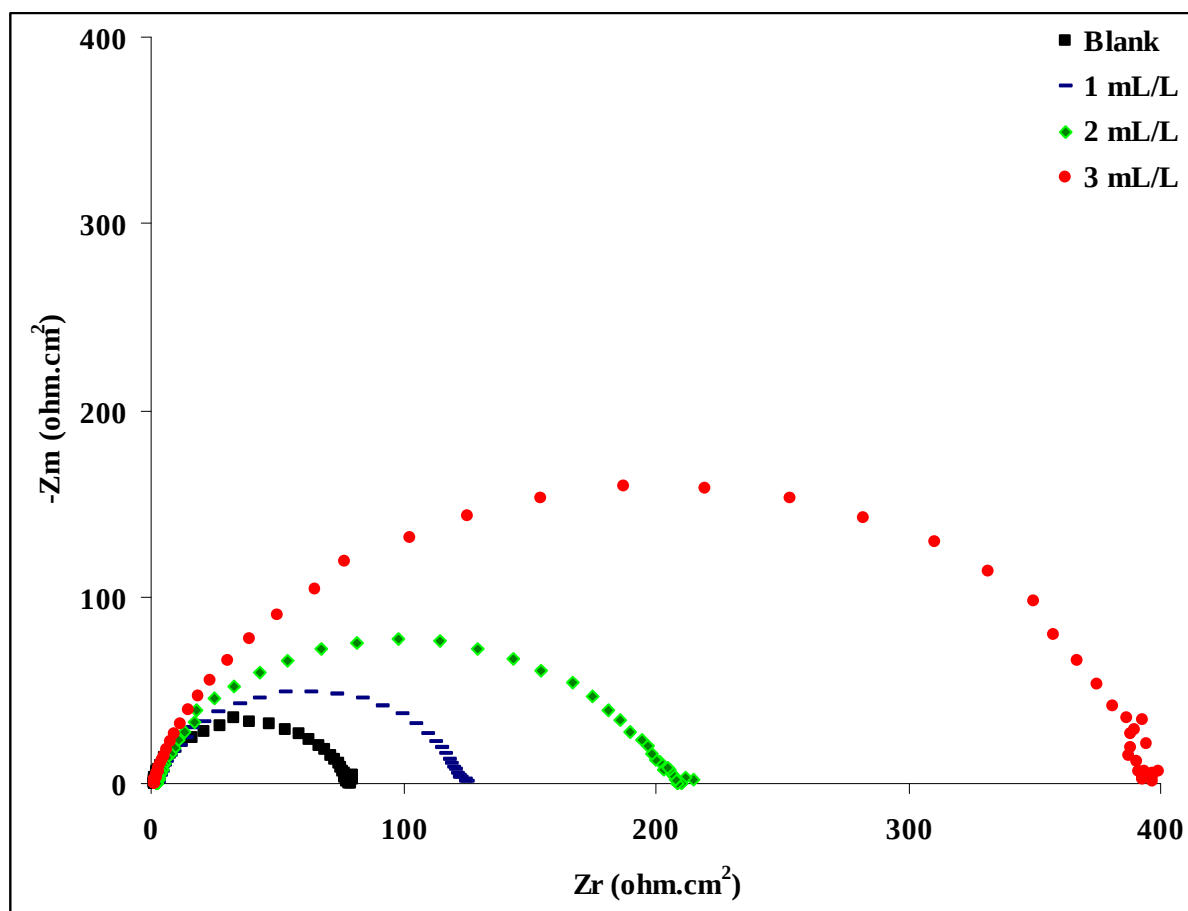


Fig.5.13 Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile de la *Mentha pulegium* à différentes concentrations à 298 K.

Les diagrammes d'impédances (Figure 5.13) obtenus en milieu HCl 1M en présence et en absence de l'huile de la *Mentha pulegium*, montrent un seul demi-cercle capacitif. Un tel comportement est attribué au processus de transfert de charge.

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration en l'huile de la *Mentha pulegium*, dans le milieu corrosif se traduit par une augmentation marquée de la taille de la boucle capacitive. Une telle évolution est attribuée au processus de transfert de charge.

L'examen du tableau 5.10 montre, aussi, une diminution de la capacité de double couche avec la concentration. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier [78]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus la capacité de la double couche diminue [181].

Nous constatons aussi qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminée par gravimétrie et par les mesures électrochimiques.

5.2.3 Effet de la température

L'effet de la température sur le comportement de l'acier en présence de 3 mL/L de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* est étudié entre 298 et 338 K.

On a trouvé d'après les mesures de perte de poids et les vitesses de corrosion en acier qui s'en suivent, que dans les solutions acides, l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* est un inhibiteur acceptable à hautes températures. Les valeurs des vitesses de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de 3 mL/L de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium*, en fonction de la température, sont données dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence de 3 mL/L de l'huile essentielle de la *Mentha pulegium* pendant une heure d'immersion.

Température (K)	W (mg/cm ² .h)	W' (mg/cm ² .h)	E _g (%)
298	0,21	0,04	80
308	0,43	0,11	75
318	1,49	0,33	78
328	5,27	1,05	80
338	13,62	2,72	80

Pour obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, les paramètres cinétiques d'activation tels que l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie (ΔH_a^0) et l'entropie (ΔS_a^0) ont été évalués selon la loi d'Arrhenius (4. 2) et la formule alternative de l'équation d'Arrhenius (4. 3). La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température est une droite (figure 5.14).

Les valeurs des énergies d'activation E_a sont calculées et égales à 79,03 et 83,40 kJ/mol pour le processus de corrosion dans l'acide en absence et en présence de 3 mL/L d'inhibiteur respectivement. Ce résultat nous laisse suggérer un phénomène d'adsorption physique des molécules inhibitrices de l'huile de la *Mentha pulegium* sur la surface de l'acier.

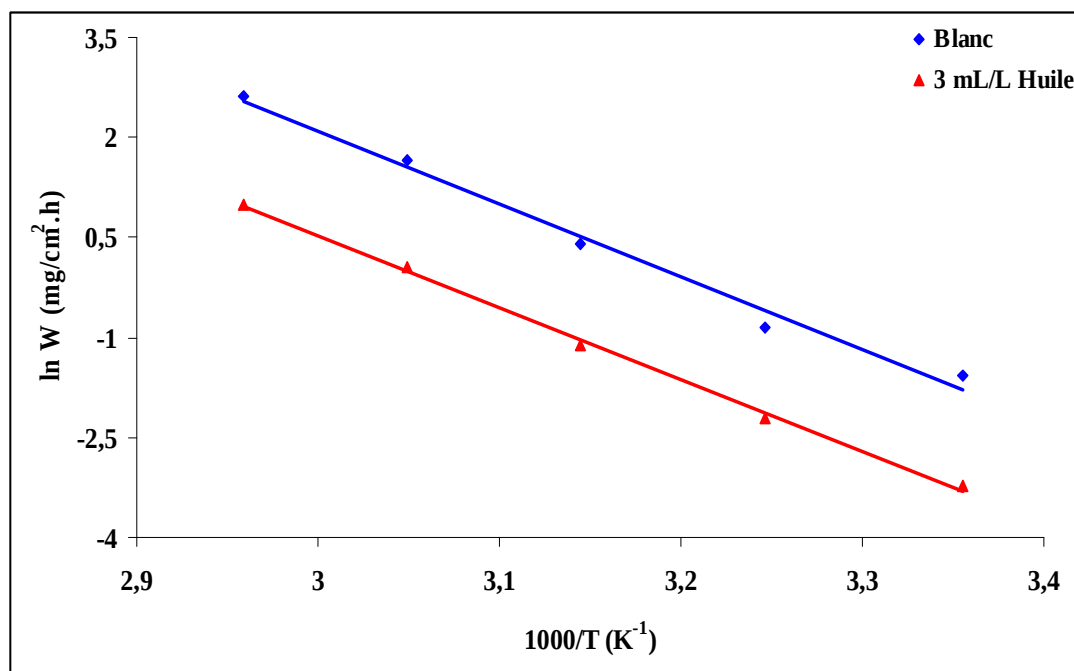


Fig.5.14 Droites d'Arrhenius de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 3 mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium*.

L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'huile indique que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion augmente d'où la dissolution sera d'avantage bloquée sur la surface métallique [182, 183].

D'autre part, la figure 5.15 montre que la variation de $\ln (W/T)$ en fonction de l'inverse de la température sont des droites avec une pente de $(-\Delta H_a/R)$ et l'extrapolation de ces droites $\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ / R$ et permettent de calculer les paramètres d'activation ΔH_a° et ΔS_a° .

L'analyse de ces résultats permet de conclure que :

- Les valeurs de l'enthalpie d'activation ΔH_a° sont égales à 98,14 et 90,72 kJ/mol en absence et en présence de 3 mL/L de l'huile respectivement. Le signe positif de l'enthalpie ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. La diminution de la valeur de l'enthalpie avec la concentration montre la diminution de la dissolution de l'acier.
- Les valeurs de l'entropie d'activation ΔS_a° sont égales à 407,53 et 371,83 J/mol.K en absence et en présence de 3 mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium* respectivement. Cette diminution de la valeur de l'entropie, reflète une augmentation de l'ordre moléculaire après l'addition de l'inhibiteur [154].

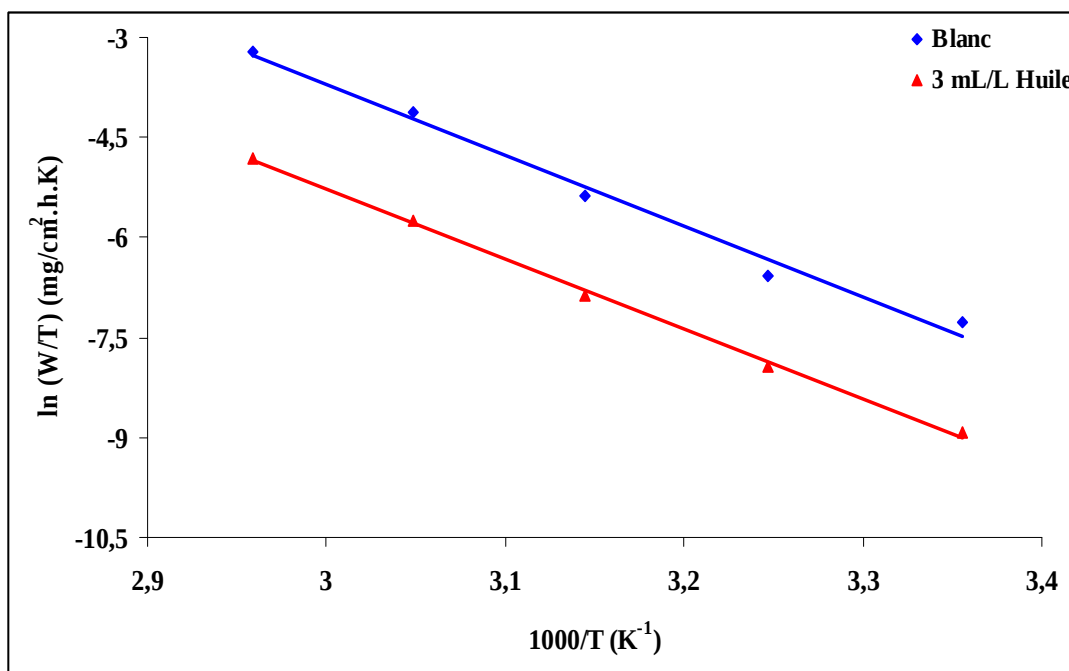


Fig.5.15 Courbes de $\ln (W/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence de 3mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium* de l'acier/HCl 1M.

5.2.4 Isotherme d'adsorption

La nature de l'interaction de l'inhibiteur avec la surface durant le processus de l'inhibition de la corrosion des métaux et leurs alliages est déterminée en fonction des caractéristiques de l'adsorption de l'inhibiteur [43, 44]. La détermination de taux de recouvrement de la surface par les molécules de l'inhibiteur est très utile quant à la discussion des caractéristiques de l'adsorption.

Plusieurs isothermes d'adsorption ont été testés pour la description du comportement d'adsorption de l'huile de la *Mentha pulegium*, et il est constaté que l'adsorption des molécules inhibitrices de cette huile à la surface de l'acier dans le milieu acide obéit à la loi de l'isotherme de Temkin.

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation (1. 2) ; La constance K est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation (4. 4).

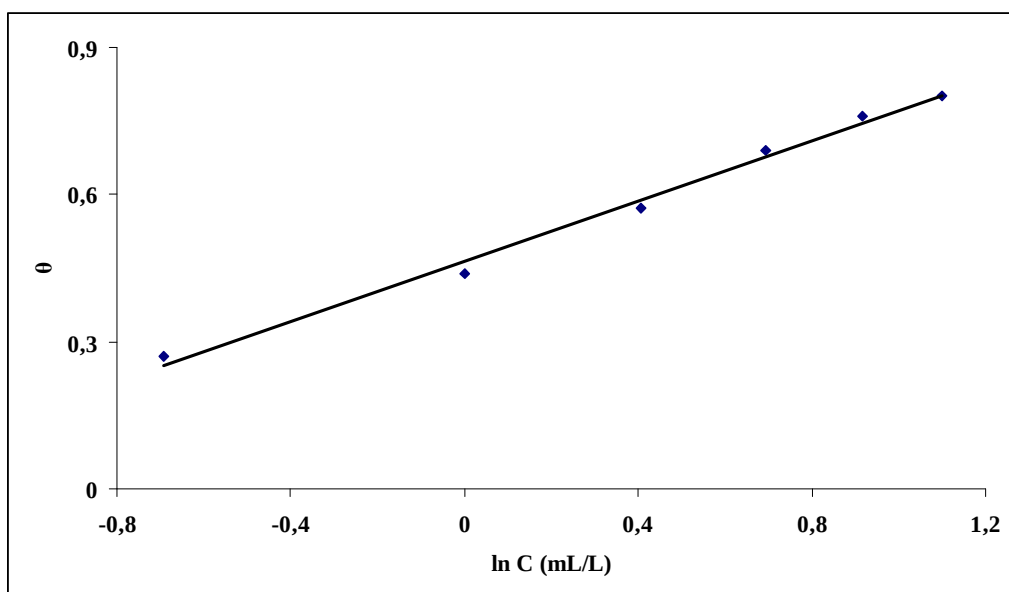


Fig.5.16 Isotherme d'adsorption de Temkin de l'huile de la *Mentha pulegium* à 298K sur la surface de l'acier.

Ainsi, en employant les équations précédentes, nous pouvons calculer l'énergie libre standard de l'adsorption $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$. Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques à 298 K sont de 29,88 L/mL, -25.55 kJ/mole pour K_{ads} et $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ respectivement. Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption de l'huile de la *Mentha pulegium* est spontané.

5.2.5 Etude de l'effet du temps d'immersion

La figure 5.17 représente la variation de la perte de la masse avec la durée d'immersion en absence et en présence de 3mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium* à 298 K.

Nous remarquons que, en absence de l'inhibiteur, la perte de masse de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion, alors que l'addition de 3mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium* diminue la vitesse de corrosion et ralentit son évolution avec le temps d'immersion.

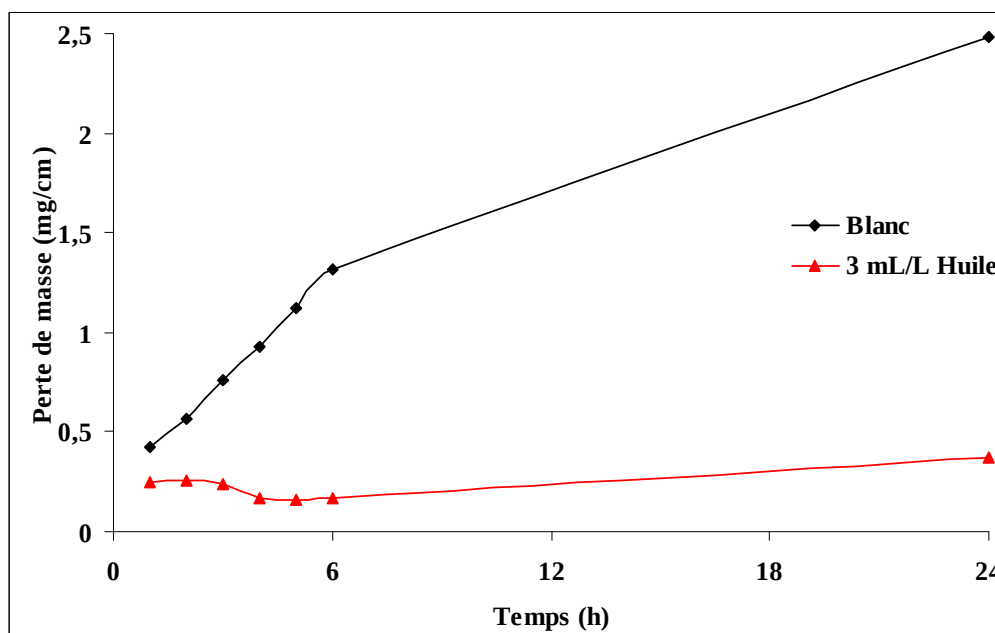


Fig.5.17 Variation de la perte de masse en fonction du temps de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 3mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium*.

L'évolution de l'efficacité inhibitrice avec le temps en présence de 3mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium* (figure 5.18) montre un accroissement rapide de leur efficacité, au cours des premières heures d'immersion. L'efficacité inhibitrice tend ensuite vers une valeur stationnaire après 6 heures d'immersion environ.

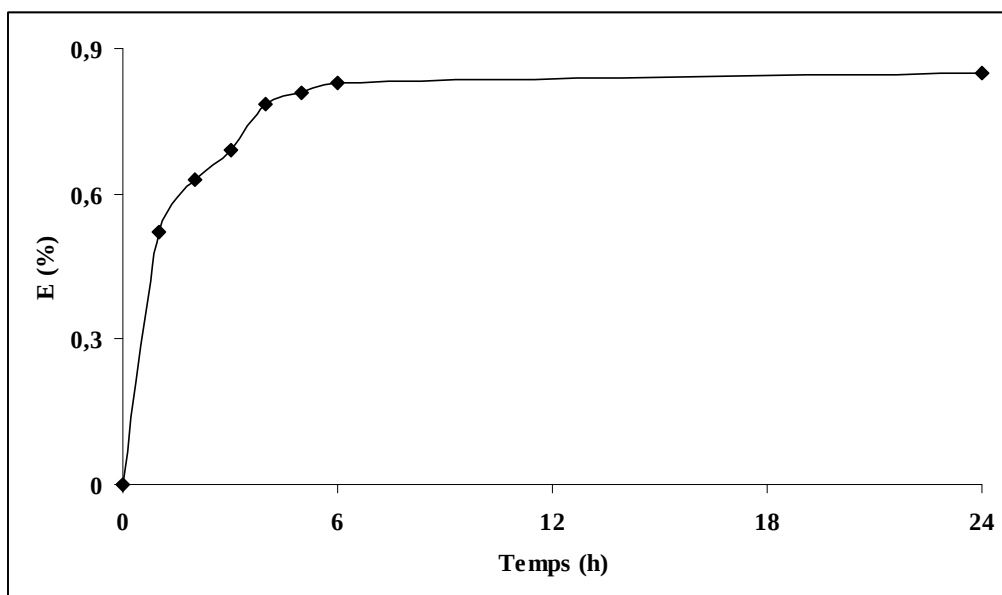
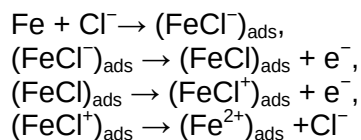


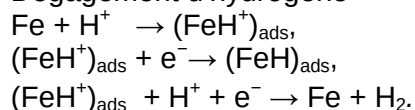
Fig.5.18 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps en présence de 3mL/L de l'huile de la *Mentha pulegium* à 298K pendant 24h.

5.3 Mécanisme d'inhibition

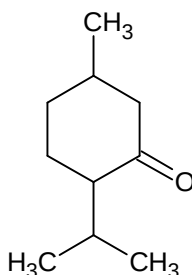
En milieu acide chlorhydrique, la surface du métal est chargée négativement en raison de présence des ions chlorure spécifiquement adsorbés selon le mécanisme de corrosion suivant [14, 90, 151]:



Dégagement d'hydrogène



Le *p-Menthan-3-one* est le composé majoritaire, dont le nom selon IUPAC est le 5-méthyl-2-(propan-2-yl) cyclohexanone, de formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ et la structure chimique est :



L'atome d'oxygène de *p-Menthan-3-one* peut être facilement protoné dans la solution acide, en raison de la densité d'électrons, conduisant à la formation de l'espèce inhibitrice de charge positive. L'adsorption peut se produire par une et/ou plusieurs manières :

1. Interactions électrostatique entre l'inhibiteur de charge positive (la forme protonée de *p-Menthan-3-one*) avec les ions chlorures (Cl^-) chargés négativement spécifiquement adsorbés sur la surface métallique.
2. Interactions donneur-accepteur entre les électrons π de groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) et les orbitales « d » vacantes des atomes de fer.
3. Interactions entre les doublets non liants de l'hétéroatome (oxygène) de la molécule inhibitrice et les orbitales vacantes (d) des atomes de fer sur la surface métalliques.

CHAPITRE 6

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER PAR LE *RUTA CHALEPENSIS* EN MILIEU HCl 1M

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'activité inhibitrice du *Ruta chalepensis* vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Cette étude comprend :

- caractérisation de l'extrait et de l'huile du *Ruta chalepensis* ;
- l'influence de ces extraits sur le processus de la corrosion à l'aide de mesure pondérale et de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- une étude de l'effet du temps d'immersion et de la température afin de tirer les paramètres thermodynamiques ;
- la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur ;
- une proposition de mécanisme d'inhibition par les molécules de ces extraits.

6.1 Etude de l'inhibition par l'extrait du *Ruta chalepensis*

6.1.1 Caractérisation de l'extrait

La figure 6.1 représente les bandes d'absorption IR de l'extrait du *Ruta chalepensis*, préparé selon la méthode indiquée dans le chapitre 3.

Dans le spectre IR de la figure 6.1, on remarque l'appariation de deux pics situés à 2955 et 2855 cm^{-1} responsable de la vibration de la liaison C-H relatif aux groupements méthyle et méthylène. Un pic localisé à 1718 cm^{-1} est spécifique à la vibration de la liaison C=O des cétones. Ce spectre montre aussi des pics de déformation vers 1465, 1359 cm^{-1} dû respectivement aux groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, des absorptions types élongations vers 1162 cm^{-1} (C-O) [149, 150].

La caractérisation par UV, montre clairement que l'extrait du *Ruta chalepensis* absorbe sur une longueur d'onde de 320 nm (figure 6.2)

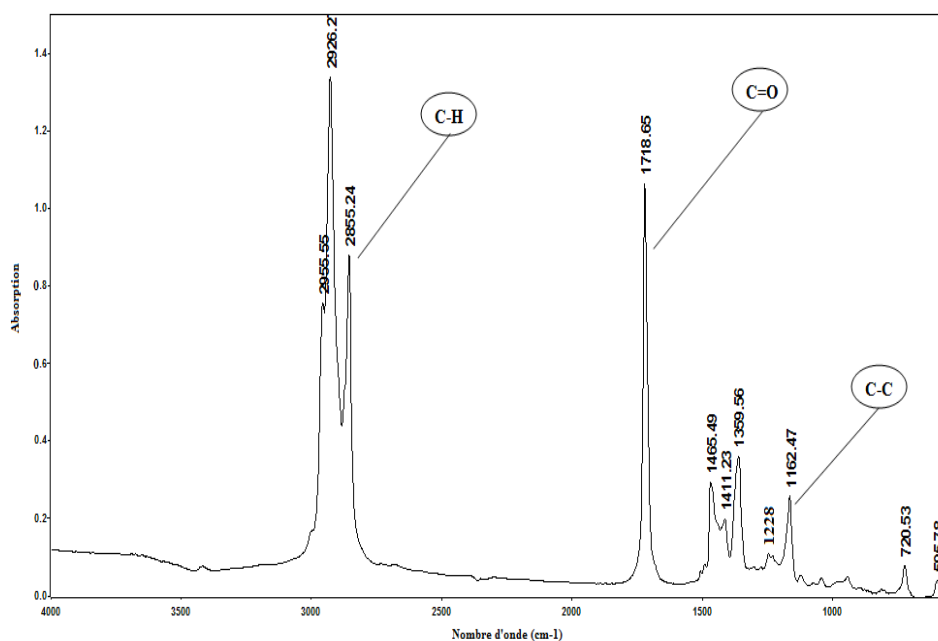


Fig.6.1 Spectre IR de l'extrait du *Ruta chalepensis*

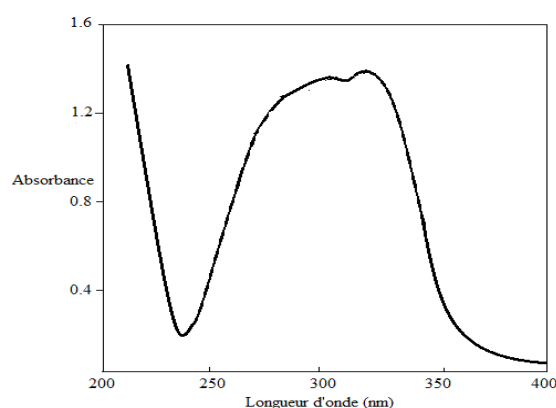


Fig.6.2 Spectre UV de l'extrait du *Ruta chalepensis*

6.1.2 Influence de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

L'étude de l'influence de la concentration de l'extrait du *Ruta chalepensis* sur l'efficacité inhibitrice à 298 K est réalisée par les méthodes : gravimétrique, les droites de Tafel et l'impédance électrochimique.

6.1.2.1 Méthode gravimétrique

L'étude de l'influence de la concentration de l'extrait du *Ruta chalepensis* sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 298 K. L'efficacité inhibitrice, issue des mesures gravimétriques, est calculée par la relation (3. 2).

Les résultats de l'évaluation gravimétrique portés au tableau 6.1 permettent de remarquer que l'addition de l'extrait testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de

corrosion, et le pouvoir inhibiteur de l'extrait du *Ruta chalepensis* atteint 84,22% à la concentration maximale de 3,5 g/L.

Tableau 6.1 Mesures gravimétriques de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence de l'extrait du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations à 298 K.

Concentration (g/L)	W (mg/cm ² h)	E _g (%)
0,0	0,1693	/
0,5	0,0799	52,80
1,0	0,0563	66,74
1,5	0,0526	68,93
2,0	0,0453	73,24
2,5	0,0346	79,56
3,0	0,0302	82,16
3,5	0,0267	84,22
4,0	0,0332	80,38
4,5	0,0317	81,27

L'examen du tableau 6.1 permet de remarquer que l'addition de l'inhibiteur vert testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Ainsi, l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale 84,22% à 3,5 g/L. La figure 6.3, montrent que l'extrait du *Ruta chalepensis* a, à 298 K, un pouvoir inhibiteur quasi-constant autour de 80% et ce à partir de la concentration 2g/L.

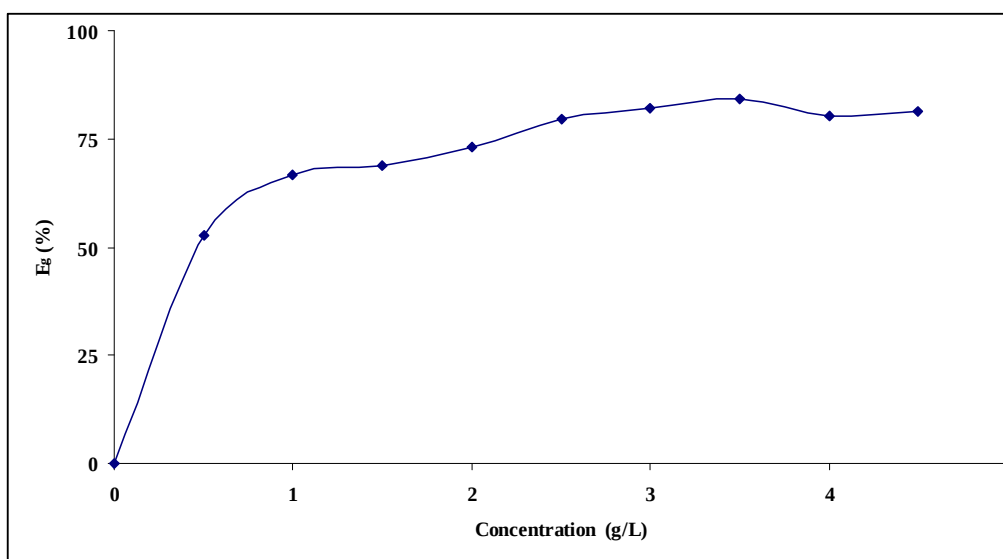


Fig.6.3 Influence de la concentration de l'extrait du *Ruta chalepensis* sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 298 K.

6.1.2.2 Méthode de courbes de polarisation

La figure 6.4 illustre les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M à 298 K sans et avec addition l'extrait du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations.

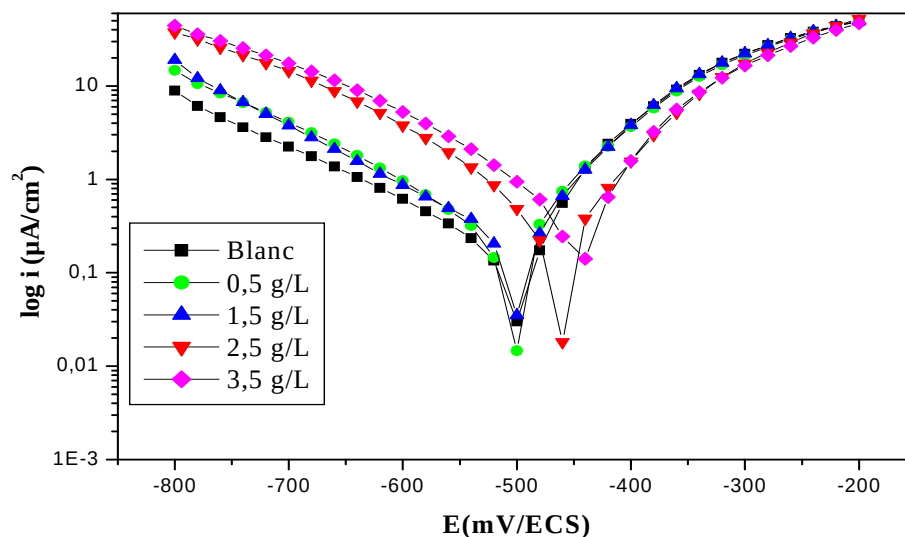


Fig.6.4 Courbes de polarisations de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait testé à différentes concentrations à 298 K.

Nous remarquons que l'addition de l'extrait du *Ruta chalepensis* au milieu corrosif diminue les densités de courant. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est élevée. Les parties cathodiques font apparaître une étendue importante où le Log i varie linéairement avec E , impliquant que la loi de Tafel est vérifiée dans le domaine cathodique. Ainsi, la décharge du proton H^+ à la surface de l'acier se fait suivant un mécanisme d'activation pure.

Les paramètres électrochimiques déduits de ces courbes sont reportés dans le tableau 6.2. L'efficacité inhibitrice, issue des mesures électrochimiques, est calculée par la relation (3. 6).

Tableau 6.2 Paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait du *Ruta chalepensis* à 298 K.

Concentration (g/L)	E_{corr} (mV/ECS)	b_c (mV/dec)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_i (%)
Blanc	-499	115,4	426,2	/
0,5	-487	169	251,45	41
1,5	-544	160	157,69	63
2,5	-533	158	102,28	76
3,5	-502	165	55,40	87

Dans le domaine anodique, toutes les concentrations testées de l'extrait affectent l'allure de la courbe de polarisation. Ce résultat montre que l'action inhibitrice ne dépend pas du potentiel (pour $E > E_{\text{corr}}$). Nous constatons donc, que cet inhibiteur présente un caractère mixte.

6.1.2.3 Méthode d'impédance électrochimique

La figure 6.5 et le tableau 6.3 représentent les diagrammes de Nyquist et les paramètres d'impédance respectivement de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'extrait du *Ruta chalepensis*.

Tableau 6.3 Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition d'inhibiteur à différentes concentrations à 298 K.

Inhibiteur	C (g/L)	Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\eta\text{F}/\text{cm}^2$)	E_{Rt} (%)
Extrait du <i>Ruta chalepensis</i>	0,0	62,63	25,82	98,46	/
	0,5	210,43	77,13	9,81	70
	1,0	245,17	90,86	7,14	74
	1,5	313,03	131,77	3,86	80
	2,0	327,25	125,61	3,87	81
	2,5	392,67	156,63	2,58	84
	3,0	404,18	159,67	2,46	85
	3,5	493,76	196,51	1,64	87

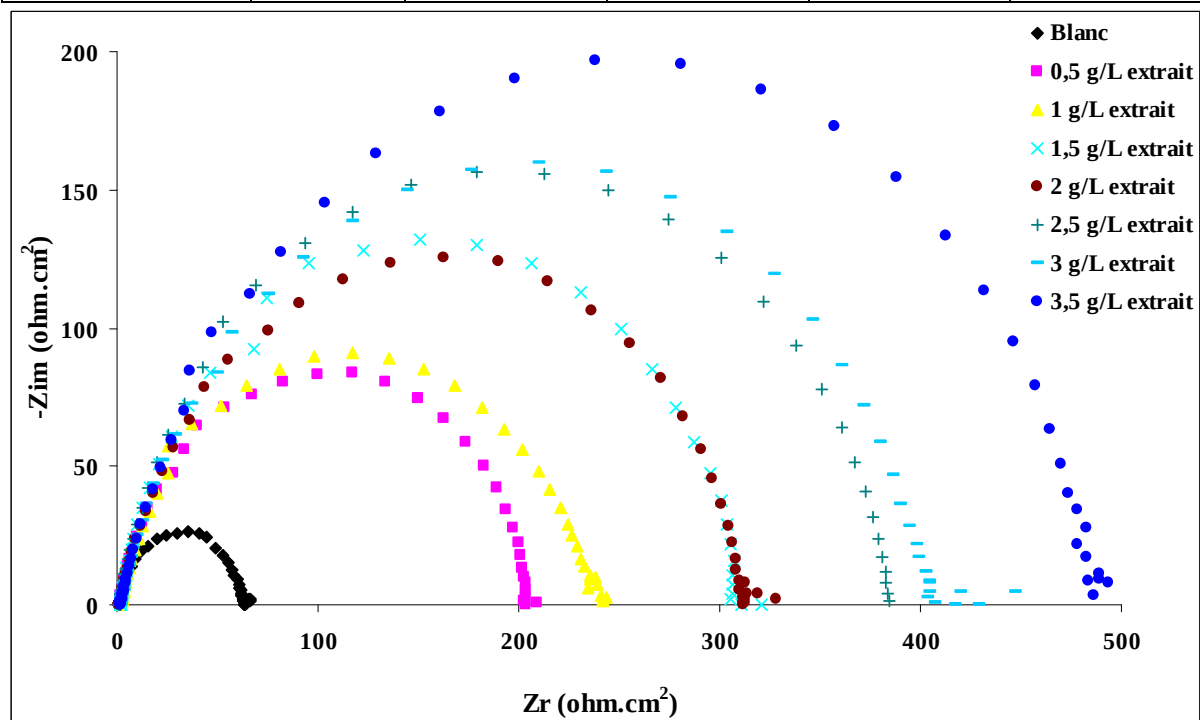


Fig.6.5 Diagrammes d'impédance de Nyquist enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'extrait du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations à 298 K.

On remarque clairement qu'avec ou sans inhibiteur, le diagramme d'impédance montre la même tendance (une boucle capacitive) dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration. Ce type de diagramme indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge. Après analyse du tableau 6.3, nous constatons que les valeurs de la résistance de transfert R_t augmente avec la concentration de l'extrait ajouté, jusqu'à la concentration de 3,5g/L, correspondant à une efficacité de 84%, et que parallèlement les valeurs de C_{dl} diminuent. Cette évolution de R_t et C_{dl} est vraisemblablement due au déplacement des molécules d'eau par les ions Cl^- de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant la vitesse de réaction de dissolution du métal et de réduction des protons H^+ . Les résultats obtenus montrent clairement que l'extrait pourrait être utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M.

6.1.3 Etude de l'effet de la température sur l'efficacité de l'extrait du *Ruta chalepensis*

6.1.3.1 Influence de la concentration sur les paramètres d'activation

Les valeurs des vitesses de la corrosion W de l'acier, en absence et en présence de l'inhibiteur et de l'efficacité inhibitrice aux différentes concentrations choisies sont données dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en présence de différentes concentrations de l'extrait du *Ruta chalepensis* à différentes températures.

Température (K)	Concentration (g/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)	θ
298	Blanc	0,1693	/	/
	0,5	0,0799	52,80	0,53
	1,5	0,0526	68,93	0,69
	2,5	0,0346	79,56	0,80
	3,5	0,0267	84,22	0,84
308	Blanc	0,3381	/	/
	0,5	0,1423	57,91	0,58
	1,5	0,0745	77,96	0,78
	2,5	0,0676	80,00	0,80
	3,5	0,0621	81,63	0,82
318	Blanc	1,1464	/	/
	0,5	0,6080	46,96	0,47
	1,5	0,2640	76,97	0,77
	2,5	0,2120	81,50	0,82
	3,5	0,2692	76,51	0,77
328	Blanc	4,0315	/	/
	0,5	1,8140	55,00	0,55
	1,5	1,1230	72,14	0,72
	2,5	0,8006	80,14	0,80
	3,5	0,2917	92,76	0,93
338	Blanc	12,3910	/	/
	0,5	5,4090	56,34	0,56
	1,5	2,6752	78,41	0,78
	2,5	2,1064	83,00	0,83
	3,5	0,7404	94,02	0,94

Il est important de signaler que l'augmentation de la température provoque un accroissement remarquable des vitesses de corrosion sans et avec addition de l'extrait du *Ruta chalepensis*. Cependant, nous constatons que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la température. Ce résultat montre que le phénomène de désorption n'est pas très important à hautes températures.

La figure 6.6 illustre la variation du Logarithme de la vitesse de la corrosion en fonction de l'inverse de la température à différentes concentrations. Nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations, les courbes $\ln W = f(1/T)$ suivent la loi d'Arrhenius.

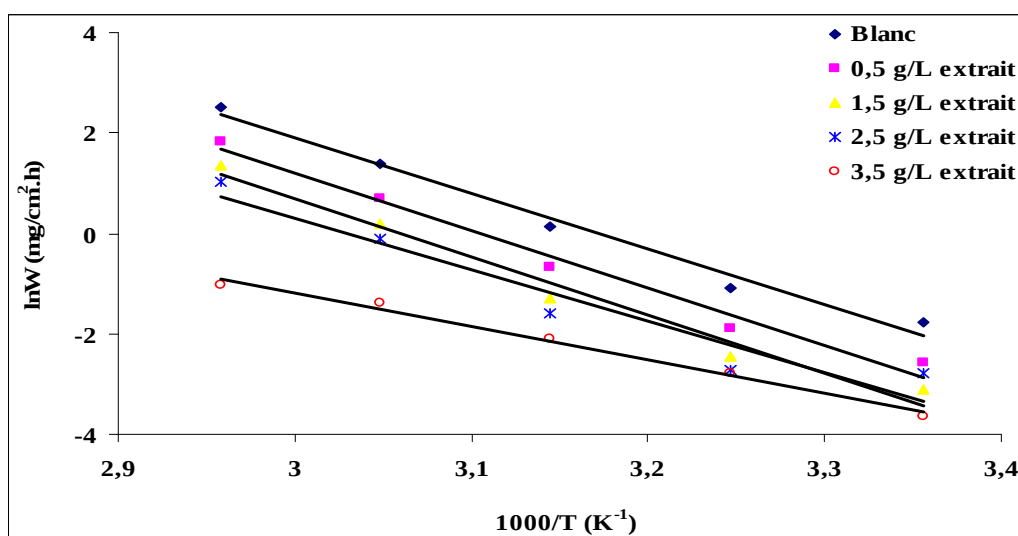


Fig.6.6 Droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait du *Ruta chalepensis*.

La variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température est sous forme des droites permettant de déterminer les valeurs de ΔH_a^0 et ΔS_a^0

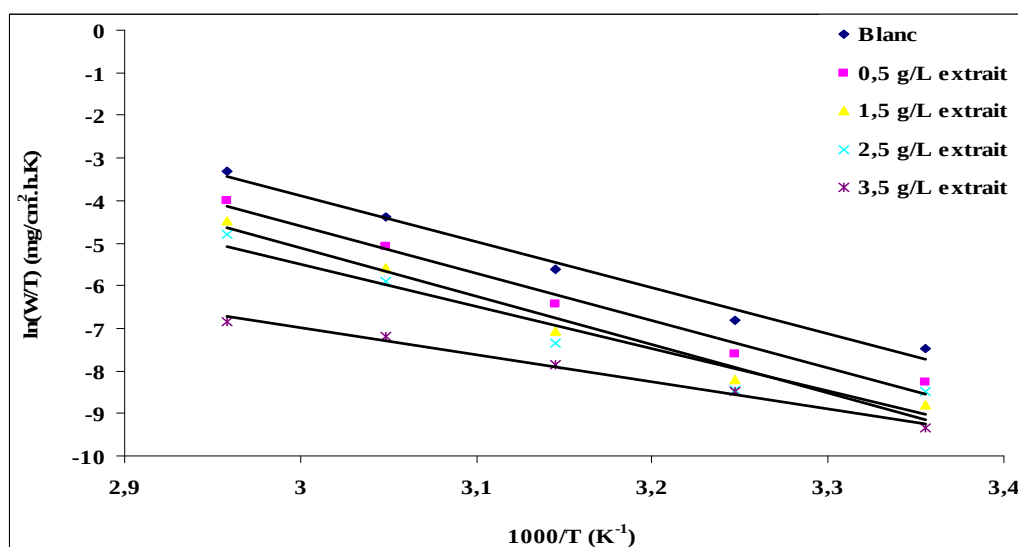


Fig.6.7 Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec l'extrait du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations.

Les paramètres d'activation calculés, à partir des droites d'Arrhenius (équations 4. 2 ; 4. 3) sont rassemblés dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5 Paramètres thermodynamiques d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'extrait du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations.

Concentration (g/L)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (Kj/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)	$E_a - \Delta H_a^\circ$ (kJ/mol)
Blanc	92,41	89,77	380,30	2,64
0,5	91,71	89,08	371,68	2,63
1,5	88,18	85,54	355,40	2,64
2,5	89,29	86,66	356,73	2,63
3,5	68,91	66,27	288,93	2,64

L'examen du tableau 6.5 permet de signaler que :

- * Les paramètres thermodynamiques d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) de la réaction de dissolution de l'acier en HCl 1M en absence de l'inhibiteur sont plus élevés que ceux de la solution avec inhibiteur.
- * Le signe positif de ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de la dissolution de l'acier.
- * L'entropie d'activation ΔS_a° est positive, et diminue en présence d'inhibiteur, ceci reflète une diminution du désordre après l'addition de l'inhibiteur.
- * La diminution des valeurs de E_a en présence de l'extrait du *Ruta chalepensis* est typique à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier, ainsi que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température.

Nous remarquons que la variation de l'énergie d'activation E_a et celle de l'enthalpie ΔH_a° varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur (figure 6.8), vérifiant la relation thermodynamique entre E_a et ΔH_a° :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT$$

La diminution de ΔH_a° en fonction de la concentration de cet extrait, montre que la réaction de dissolution est de plus en plus facile avec l'augmentation de la concentration et de la température.

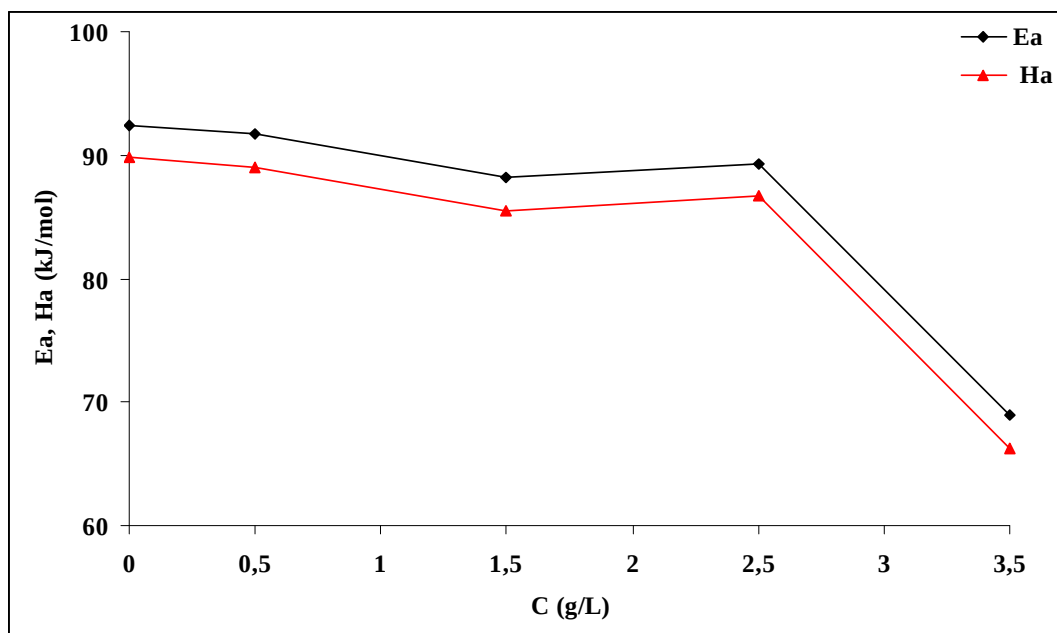


Fig.6.8 Variation de l'énergie et l'enthalpie d'activation de l'acier en milieu HCl 1M en fonction de la concentration de l'extrait du *Ruta chalepensis*.

6.1.3.2 Isotherme d'adsorption et température

Le tracé de la courbe θ en fonction de $\ln C$ de l'extrait du *Ruta chalepensis*, (isotherme de Temkin) à différentes températures permet de calculer les paramètres d'adsorption tels que la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie d'adsorption, l'entropie d'adsorption et l'énergie libre avec les équations précédemment citées.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorptions (K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads}) sont calculés par les équations (4. 4 et 4. 5) et rassemblés dans le tableau 6.6.

Tableau 6.6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'extrait du *Ruta chalepensis* sur la surface de l'acier à différentes températures.

Température (K)	K_{ads} (L/g)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol.K)
298	58,62	-20,05	62,36	130,71
308	233,10	-23,47		
318	38,95	-19,04		
328	37,29	-18,93		
338	40,84	-19,15		

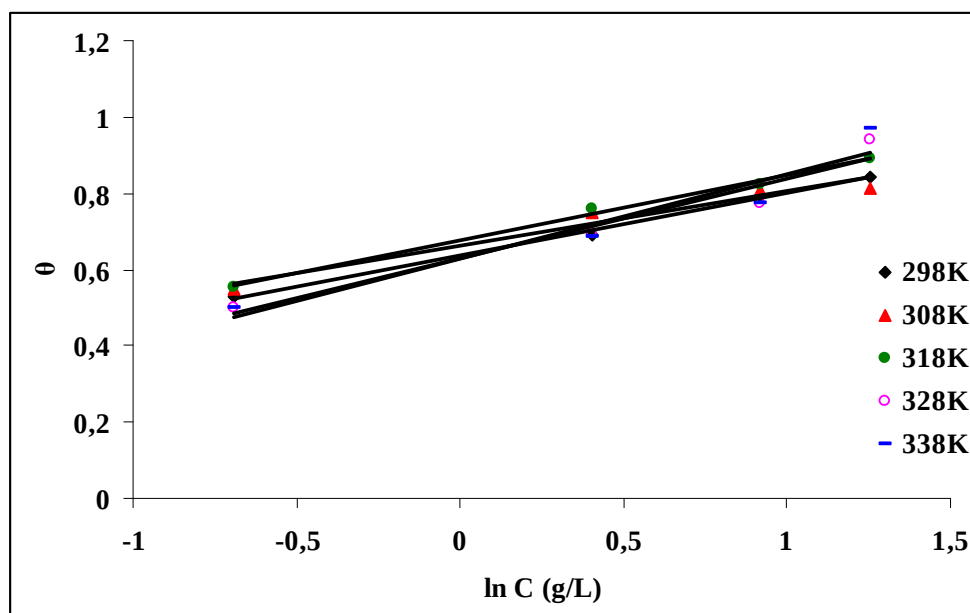


Fig.6.9 Isotherme de Temkin de l'adsorption de l'extrait, à différentes températures à la surface de l'acier en milieu HCl 1M.

Le processus d'adsorption endothermique ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 0$) est attribué à la chimisorption. Pendant que le processus de l'adsorption exothermique ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) peut impliquer la physisorption ou chimisorption ou un mélange des deux processus. Dans les cas présents; le signe positif de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ indique que l'adsorption des molécules de l'inhibiteur est un processus endothermique, donc une adsorption chimique.

6.1.4 Effet du temps d'immersion

La figure 6.10 représente la variation de la perte de masse avec la durée d'immersion en absence et en présence de l'extrait du *Ruta chalepensis*.

Nous remarquons que, en absence de l'inhibiteur, la vitesse de perte de masse de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion. Cependant, l'addition de l'extrait du *Ruta chalepensis* diminue la vitesse de corrosion et ralentit son évolution avec le temps d'immersion.

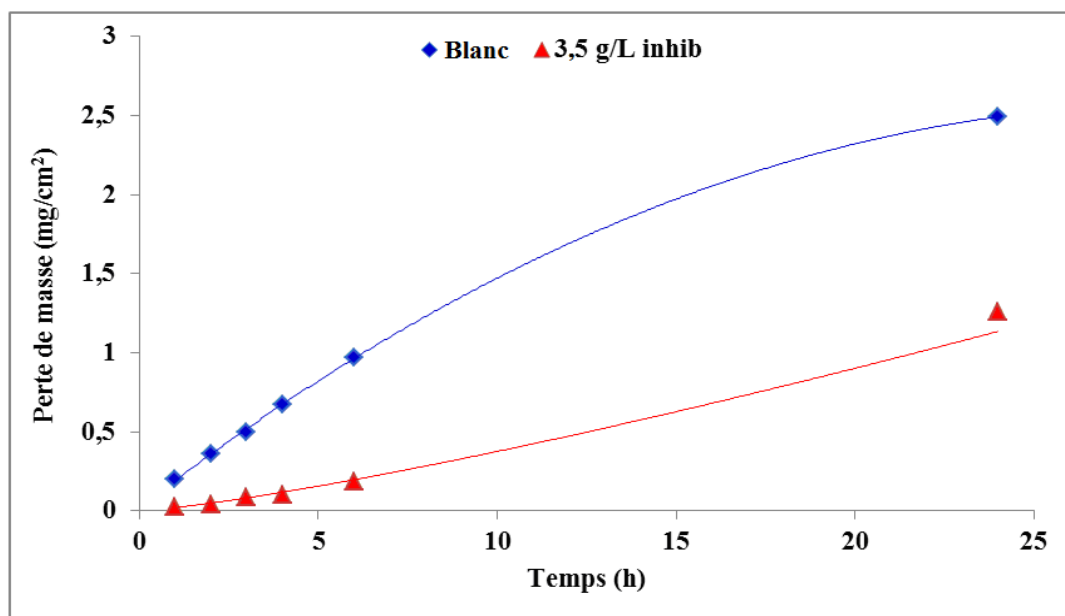


Fig.6.10 Variation de la perte de masse de l'acier dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de 3,5 g/L de l'extrait du *Ruta chalepensis* à 298 K.

L'évolution de l'efficacité inhibitrice en présence de 3,5 g/L de l'extrait du *Ruta chalepensis* avec le temps (figure 6.11) montre un accroissement rapide au cours des premières heures d'immersion. Ensuite elle tend vers une valeur stationnaire après 6 heures d'immersion environ.

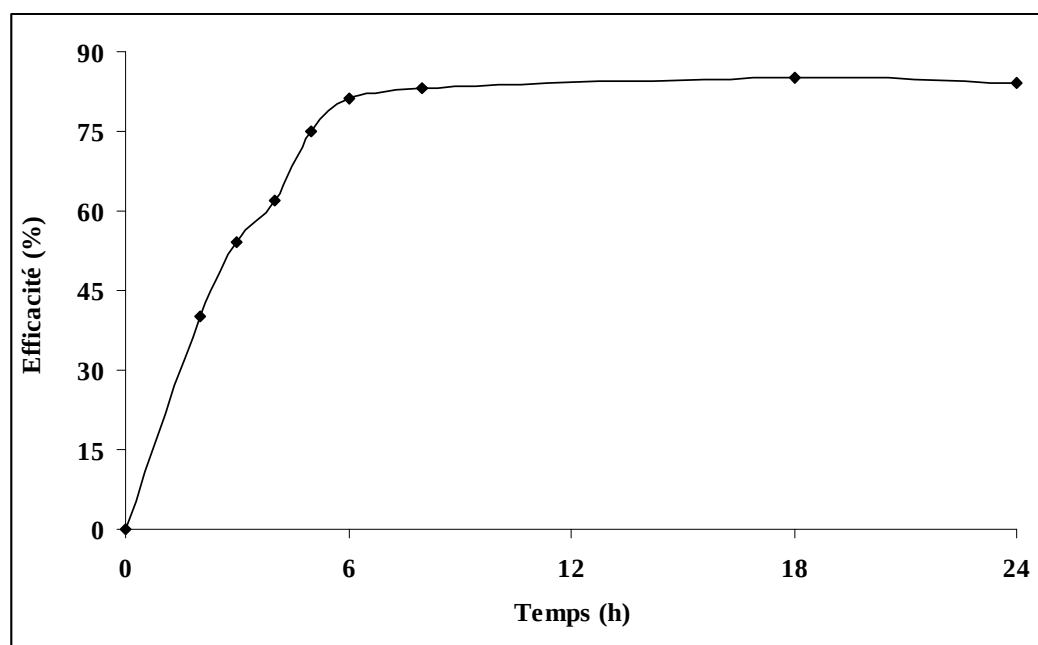


Fig.6.11 Variation de l'efficacité inhibitrice, en présence de 3,5 g/L de l'extrait du *Ruta chalepensis*, en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M à 298 K.

6.2 Inhibition par l'huile essentielle de *Ruta chalepensis*

6.2.1 Caractérisation de l'huile par GC/MS

Le tableau 6.7 regroupe les composants de l'huile essentielle du *Ruta chalepensis*, extraite par l'entraînement à la vapeur, analysée par GC/MS (figure 6.12).

Tableau 6.7 Composés identifiés par GC/SM dans l'huile essentielle du *Ruta chalepensis* obtenue par entraînement à la vapeur.

t _r (min)	Composés	Compositions (%)	t _r (min)	Composés	Compositions (%)
13.2	Nonan-2-one	1.7	24.7	Dodecan-2-one	9.2
14.8	Nonanal	2.9	26.8	Tridecan-2-one	3.6
16.7	Nonan-1-ol	1.6	27.9	2-Phenyl-octanone	3.3
19.3	Decan-2-one	6.0	31.3	6-(3',5'-Benzodioxyl)-2-hexanone	1.2
22.1	Undecan-2-one	69.6	38.2	8-(3',5'-Benzodioxyl)-2-octanone	0.5

L'échantillon de l'huile du *Ruta chalepensis* étudié ici est riche en 2-undecanone (69,6%) avec des teneurs assez intéressantes en 2-Dodecanone (9,2%) et 2-Decanone (6%).

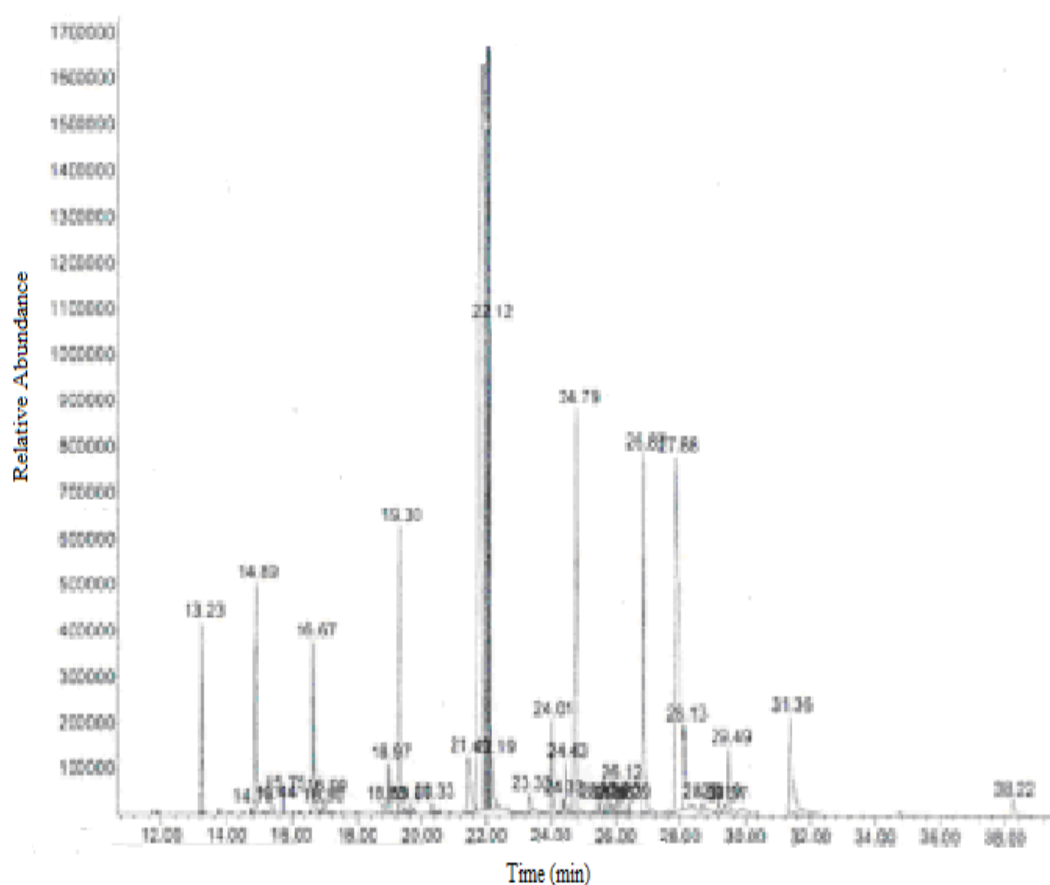


Fig.6.12 Chromatogramme de l'huile essentielle extraite du *Ruta chalepensis*

6.2.2 Effet de la concentration de l'huile sur l'efficacité inhibitrice à 298K

6.2.2.1 Méthode gravimétrique

L'étude de l'influence de la concentration de l'huile du *Ruta chalepensis* sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 298 K pendant 6h. Cette huile a été utilisée en tant qu'inhibiteur avec des gouttes d'éthanol (pour avoir une solution homogène). Les données gravimétriques sont regroupées dans le tableau 6.8. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3. 2).

Tableau 6.8 Mesures gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec ajout de l'huile du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations à 298 K pendant 6 heures.

Huile du <i>Ruta chalepensis</i> (mL/L)	W (mg/cm ² .h)	E _g (%)
0,0	0,2100	/
0,5	0,1486	29,23
1,0	0,1140	45,71
1,5	0,1012	51,80
2,0	0,0811	61,38
2,5	0,0542	74,19
3,0	0,0631	69,95

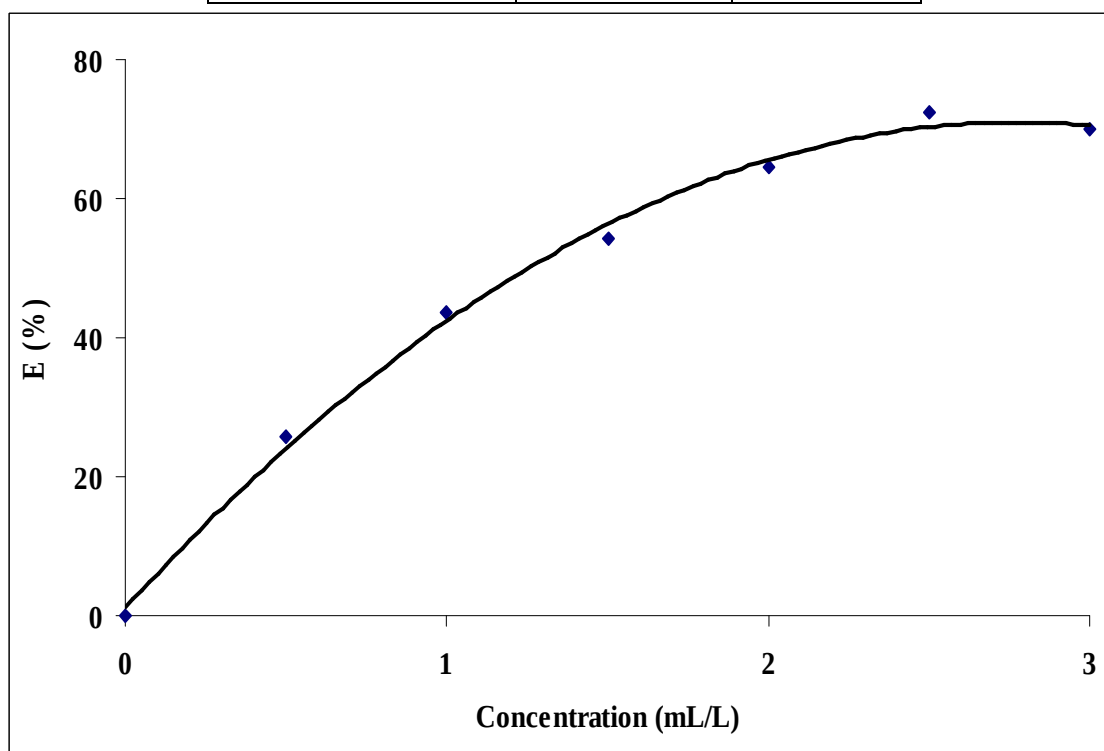


Fig.6.13 Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'huile du *Ruta chalepensis* à 298 K.

Les résultats présentés dans le tableau 6.8 et la figure 6.14 précédente, de la variation de l'efficacité en fonction de la concentration, indiquent que le pouvoir protecteur augmente avec la concentration et atteint 74,19% à la concentration 2,5mL/L à 298 K.

6.2.2.2 Méthode de courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1M à 298 K sont respectivement représentées en absence et en présence de l'huile du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations dans la figure 4.14. Les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau 6.9. L'efficacité inhibitrice, issue des mesures électrochimiques, est calculée par la relation (3. 6).

Tableau 6.9 Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices, pour différentes concentrations de l'inhibiteur, obtenus par la méthode de Tafel dans HCl 1 M à 298 K.

Inhibiteur	Concentration (mL/L)	E_{corr} (mV/ESC)	b_c (mV/ dec)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_i (%)
Huile du <i>Ruta chalepensis</i>	0,0	-464	177	480	/
	0,5	-467	180	374,4	22
	1,5	-534	167	254,4	47
	2,5	-439	175	139,2	71

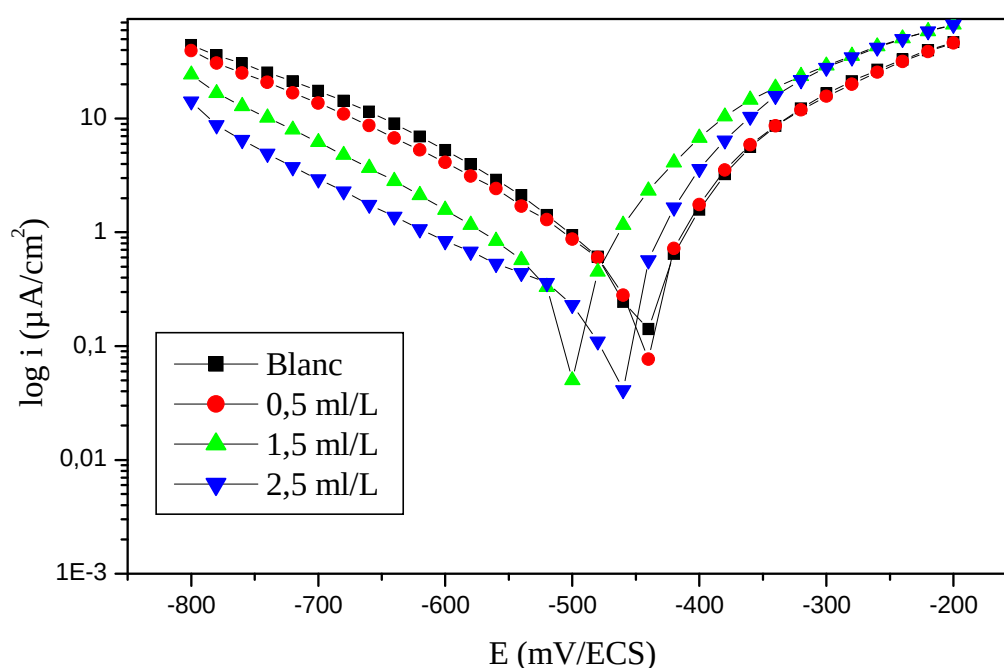


Fig.6.14 Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M, à différentes concentrations de l'huile du *Ruta chalepensis* à 298 K.

D'après les courbes de polarisation (Figure 6.14), on constate que l'huile étudiée agit sur les processus cathodiques et anodiques. Son addition diminue les densités de courant cathodique. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en huile est élevée. La loi de Tafel est vérifiée dans le domaine cathodique, la décharge de proton se fait donc selon une activation pure, cela implique que l'aire de la surface accessible pour cette

décharge est réduite. Il y'a donc un blocage des sites actifs par les sites adsorbants. Les droites de Tafel sont parallèles, l'addition des composés de cette l'huile ne modifie pas le mécanisme de réduction de l'hydrogène. Dans le domaine anodique, toutes les concentrations testées affectent l'allure de la courbe de polarisation. Ce résultat montre que l'action inhibitrice ne dépend pas du potentiel (pour $E > E_{corr}$). Le pouvoir inhibiteur atteint une valeur maximale de 71% à la concentration de 2,5mL/L.

6.2.2.3 Méthode d'impédance électrochimique

Les résultats obtenus à partir de la méthode de l'impédance électrochimique sont regroupés dans le tableau 6.10 et la figure 6.15, les concentrations choisies sont 0,5, 1,5, 2,5mL/L. L'efficacité inhibitrice, issue des mesures d'impédance électrochimiques, est calculée par la relation (3. 9). La valeur de la capacité de la double couche (C_{dl}) correspond à la fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximal ($-Z_{max}$) selon l'équation (4. 1).

Tableau 6.10 Paramètres d'impédance et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations à 298 K.

Inhibiteur	Concentration (mL/L)	R_t ($k\Omega.cm^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\eta F/cm^2$)	E_{Rt} (%)
Huile de <i>R. chalepensis</i> L.	0,0	80,30	32,86	60,34	/
	0,5	126,84	46,13	27,21	36,69
	1,5	204,52	77,23	10,08	60,73
	2,5	350,90	102,47	4,42	77,11

On constate que les valeurs de la résistance de transfert augmente avec la concentration de l'huile du *Ruta chalepensis* avec une diminution de C_{dl} et par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente et atteint une valeur maximale de 77,11% à la concentration de 2,5mL/L.

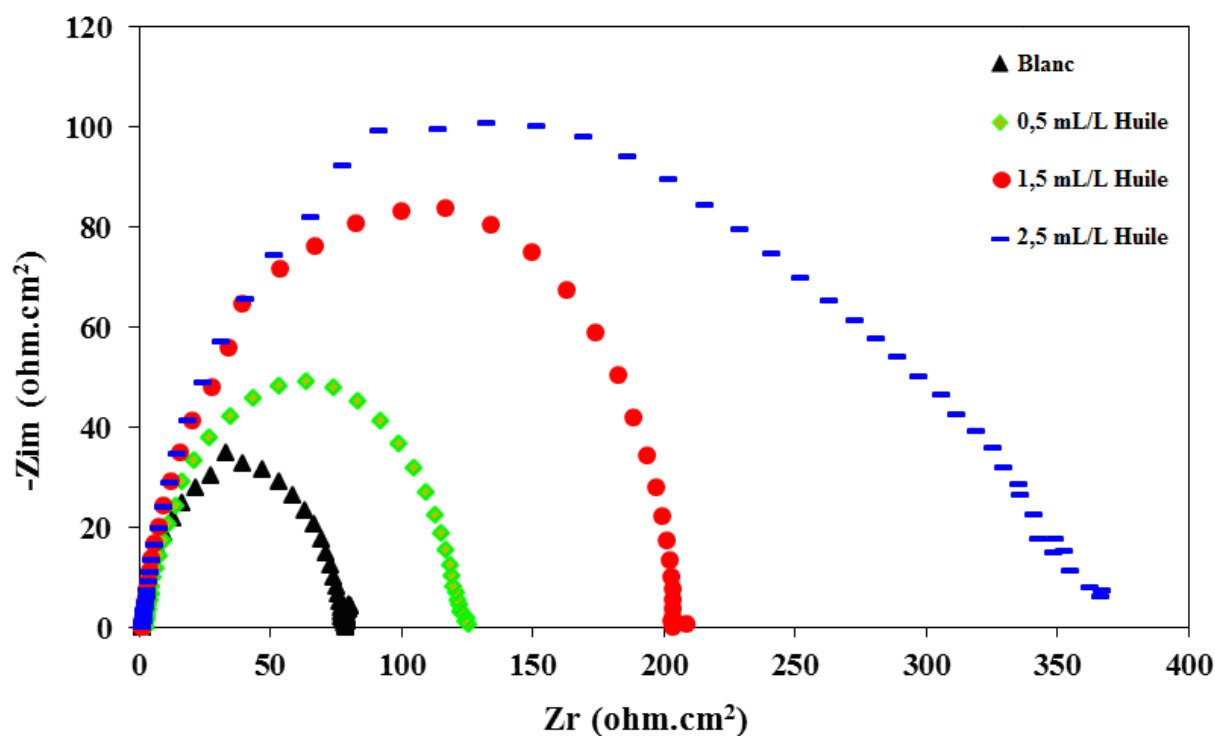


Fig.6.15 Diagrammes d'impédance enregistrés sur l'électrode d'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'huile du *Ruta chalepensis* à différentes concentrations à 298 K.

On remarque aussi que toutes les courbes ont une forme de demi boucle indiquant qu'il s'agit d'un processus d'adsorption.

On constate en outre que les résultats tirés à partir de cette méthode sont très proches de ceux de la gravimétrie et des droites de Tafel.

6.2.3 Effet de la Température

L'effet de la température est étudié dans cette partie entre 298 et 338 K en se basant sur les résultats gravimétriques et cela pour la concentration qui a donné la meilleure efficacité c'est à dire 2,5 mL/L.

Tableau 6.11 Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier à 2,5mL/L de l'huile essentielle du *Ruta chalepensis* pendant une heure d'immersion.

Température (K)	W (mg/cm ² h)	W' (mg/cm ² h)	E _g (%)
298	0,2100	0,0542	74,19
308	0,4300	0,1204	72,00
318	1,4900	0,4321	71,00
328	5,2700	1,6337	69,00
338	13,6200	3,6774	73,00

Les résultats présents dans ce tableau montrent que la vitesse de corrosion dans HCl 1M augmente avec la température mais l'efficacité reste quasi-constante (autour de 72%), indiquant que cet inhibiteur est efficace même à haute température.

Le tracé des droites d'Arrhenius (figure 6.16) permet de calculer les énergies d'activation en utilisant l'équation (4. 2).

Les valeurs des énergies d'activations E_a sont calculées et égales à 100,83 et 103,55 kJ/mol pour le processus de corrosion dans l'acide en absence et en présence d'inhibiteur (2,5mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis*) respectivement.

On constate que l'augmentation de l'énergie d'activation E_a en présence l'inhibiteur reflète le processus d'adsorption physique de l'huile du *Ruta chalepensis* sur la surface de l'acier. Ainsi que la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température.

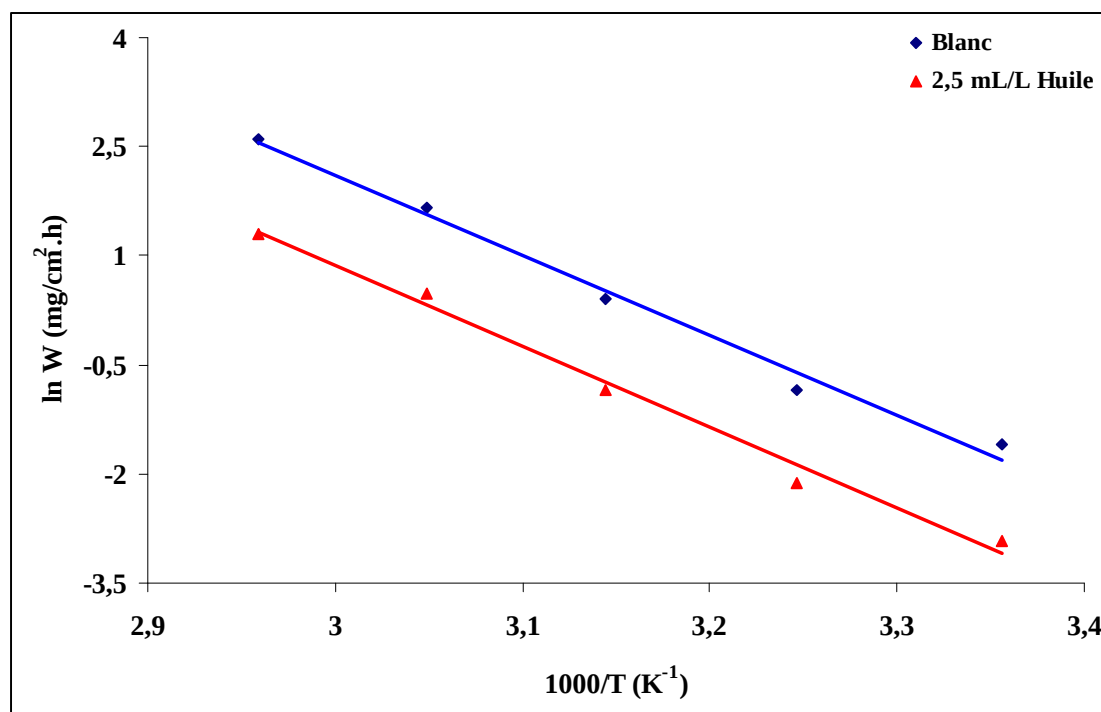


Fig.6.16 Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 2,5mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis* à différentes températures.

Pour calculer l'enthalpie d'activation ΔH_a , et l'entropie d'activation ΔS_a , on trace les courbes de $\ln (W/T)$ en fonction $(1/T)$ en utilisant l'équation (4. 3).

Les paramètres de thermodynamique d'activations (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) sont rassemblés dans le tableau 6.12

Tableau 6.12 Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de l'huile du *Ruta chalepensis* à 2,5mL/L.

Milieu	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol.K)
Blanc	100, 83	98,35	407,53
Huile du <i>Ruta chalepensis</i>	103,55	97,86	396, 29

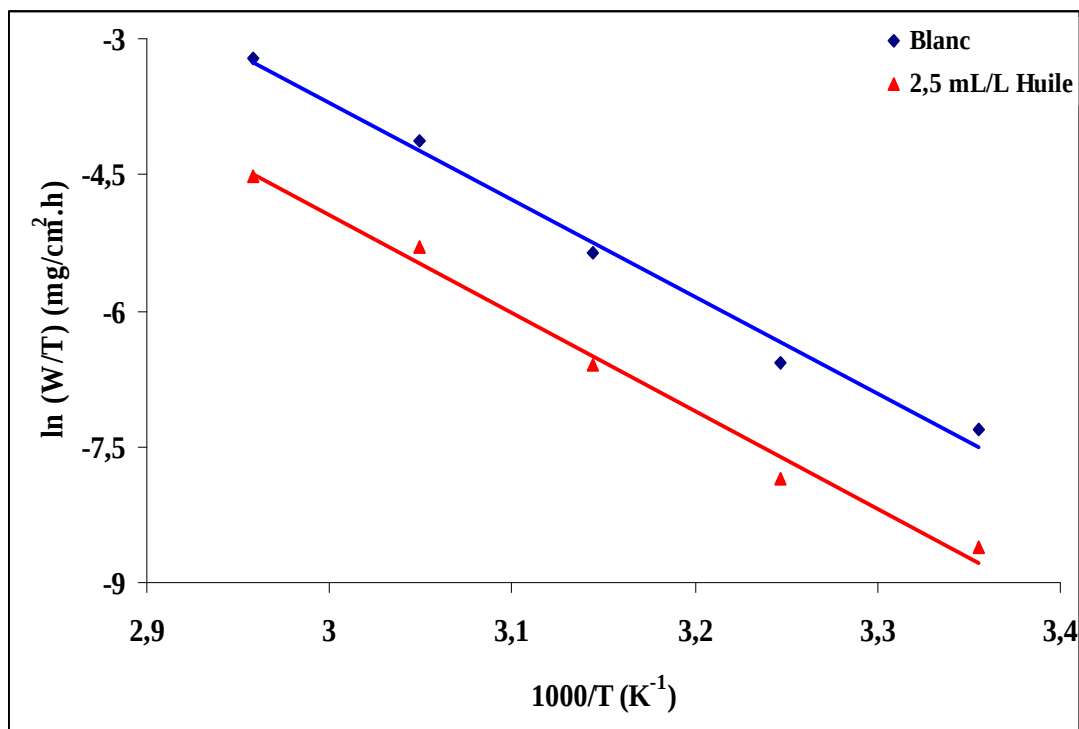


Fig.6.17 Variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec ajout de 2,5mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis*.

Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'inhibition est endothermique et s'accompagne d'une augmentation de l'ordre de système.

6.2.4 Isothermes d'adsorption

Après examen de différentes isothermes, c'est celle de Langmuir qui a vérifié le mieux le comportement de l'adsorption de l'huile du *Ruta chalepensis*. Le tracé de la courbe

$\frac{C}{\theta} = f(C)$, selon la relation (1. 1), donne une droite ($R^2=0,979$).

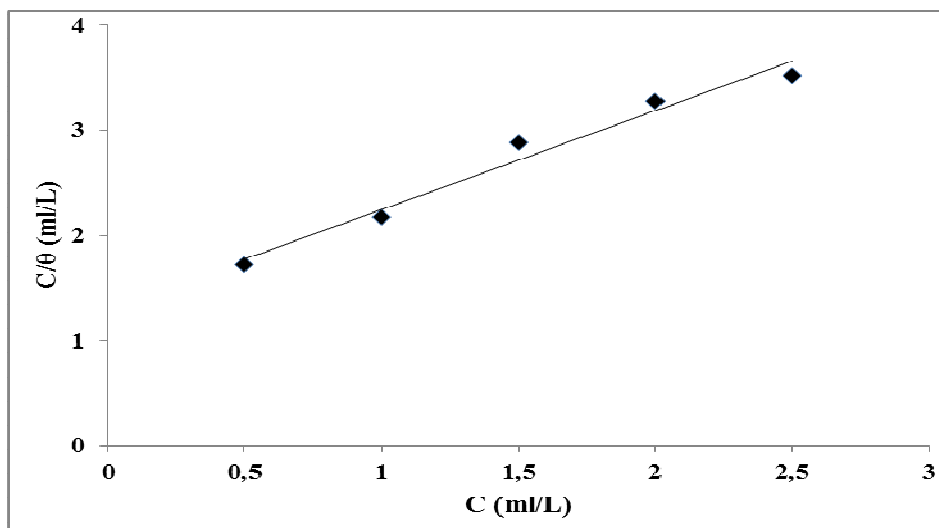


Fig.6.18 Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'huile du *Ruta chalepensis* à 298 K sur la surface de l'acier.

L'énergie libre d'adsorption $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ et la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} , en utilisant l'équation (4. 3) sont calculées et égales à -16,29 kJ/mol et 12,88 L/mL respectivement. La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ reflète la spontanéité du processus d'adsorption physique.

6.2.5 Etude de l'effet du temps d'immersion

La figure 4.19 représente la variation de la perte de la masse avec la durée d'immersion en absence et en présence de 2,5 mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis* à 298 K.

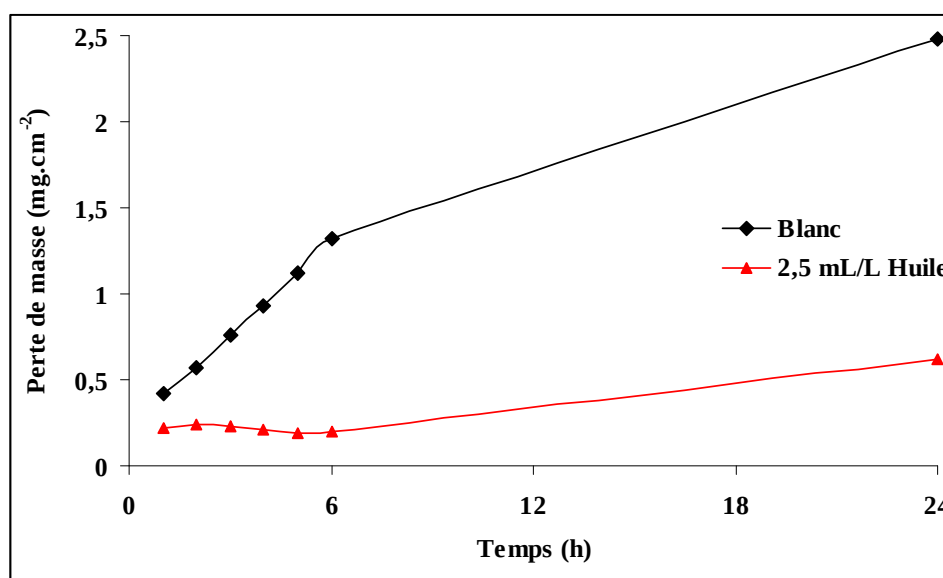


Fig.6.19 Variation de la perte de masse en fonction du temps de l'acier dans HCl 1M avec et sans 2,5 mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis* à 298 K.

Nous remarquons que, en absence de l'inhibiteur, la perte de masse de l'acier dans HCl

1M augmente rapidement avec le temps d'immersion. Alors que l'addition de 2,5 mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis* diminue la vitesse de corrosion et ralentit son évolution avec le temps d'immersion.

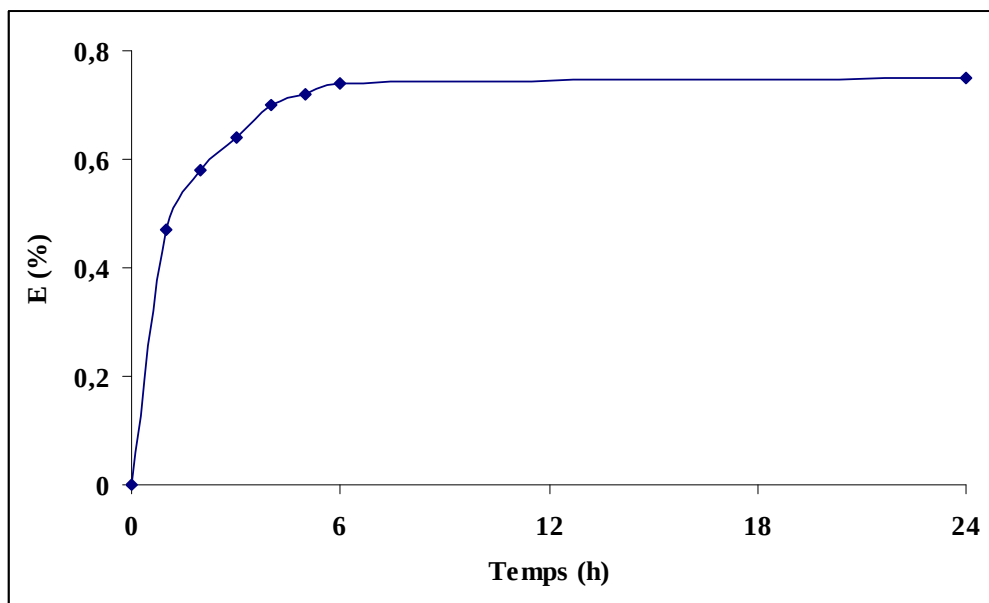


Fig.6.20 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion, en présence de 2,5 mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis* à 298 K.

La courbe de l'efficacité inhibitrice avec le temps d'immersion en présence de 2,5 mL/L de l'huile du *Ruta chalepensis* (figure 6.21) montre un accroissement rapide de l'efficacité, au cours des premières heures d'immersion, ensuite elle tend vers une valeur stationnaire après 6 heures d'immersion environ.

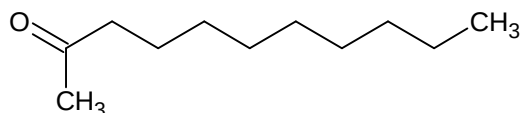
6.3 Mécanisme d'inhibition du *Ruta chalepensis*

Il a été rapporté qu'en milieu acide, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est généralement expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : physique ou chimique ; et dépend de la nature et la charge superficielle du métal, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type d'électrolyte.

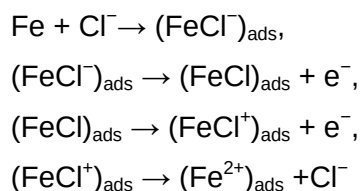
Dans la présente étude, il a été montré par les mesures électrochimique que la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M est diminuée en présence de différentes concentrations de l'extrait et huile du *Ruta chalepensis* et que cette inhibition augmente avec la concentration des extraits. Les résultats montrent clairement que le mécanisme d'inhibition implique le blocage par adsorption des sites anodiques et cathodiques de la surface de l'acier par des molécules inhibitrices. Ces molécules se sont avérées être les composés majoritaires des extraits. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'inhibiteurs nous a permis de tirer des informations précieuses sur le mécanisme

d'inhibition. Comme il a été montré, l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur par rapport à l'énergie d'activation du blanc est typique de l'adsorption physique ; Le processus d'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Par contre, la diminution de l'énergie d'activation est expliquée par la chimisorption.

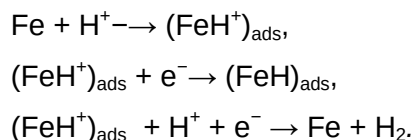
L'huile essentielle du *Ruta chalepensis* est composée majoritairement de 2-Undécanone (69%), dont la structure chimique est :



En milieu acide chlorhydrique, la surface du métal est chargée négativement en raison de présence des ions chlorures spécifiquement adsorbés sur la surface du métal selon le mécanisme de corrosion suivant [14, 90, 151]:



Dégagement d'hydrogène



D'autre part, l'atome d'oxygène du 2-Undécanone de l'inhibiteur peut être facilement protoné, en raison de la densité d'électrons, conduisant à la formation de l'espèce d'inhibitrice de charge positive. L'adsorption peut se produire donc, par interaction électrostatique entre l'inhibiteur de charge positive et les ions chlorures chargés négativement sur la surface métallique conduisant à une physisorption [179]. En outre, une liaison de coordination peut être formée entre les doublets électroniques non liants de l'atome d'oxygène de composé majoritaire du mélange d'inhibiteur et les orbitales vacantes (d) d'atomes du fer.

Il faut noter aussi que les molécules de 2-Undécanone s'adsorbent verticalement sur la surface de l'acier avec des interactions latérales importantes ; ces interactions conduisent à la formation d'une couche de molécules (film protecteur) en raison de l'espace occupé par la chaîne latérale.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif de contribuer à une meilleure gestion et protection de l'environnement par la valorisation des ressources végétales (huiles essentielles et extraits végétaux). Il s'inscrit dans une démarche de développement durable.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives:

La première étape décrit la sélection, l'extraction de plantes, la détermination de la composition chimique. Les huiles essentielles et les extraits se présentent sous la forme de mélanges complexes. Cette complexité résulte de la diversité structurale et fonctionnelle des constituants qui, paradoxalement, sont construits à partir de la même entité. Les spectres de GC/MS et bandes d'absorption d'infra-rouge ont permis d'identifier ces extraits.

Ces composés obtenus sont des produits moins chers et éco-compatibles avec des rendements acceptables et présentent une solubilité vis-à-vis de la plupart des solvants organiques, ils sont solubles dans les acides, éthanol, le dichlorométhane, etc. ce qui permet de les utiliser dans la pratique dans différents milieux.

La deuxième étape consiste à déterminer l'efficacité de ces nouveaux inhibiteurs verts et éco-compatibles sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes gravimétriques et électrochimiques, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance.

En conséquence, la vitesse de corrosion a été mesurée par les mesures de perte de poids, l'extrapolation au potentiel de corrosion de la droite de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude :

L'ajout des extraits étudiés inhibe la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

Les courbes cathodiques se présentent sous forme de droite de Tafel indiquant que la réaction d'évolution de l'hydrogène à la surface du métal se fait selon un mécanisme d'activation pure.

La densité du courant de corrosion diminue lorsque la concentration des inhibiteurs augmente.

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés pour tous les extraits augmente avec la concentration en inhibiteur. Ces inhibiteurs sont efficaces en milieu chlorhydrique 1M, cela est vraisemblablement du fait que les ions Cl^- s'adsorbent sur la surface métallique, d'autre part, l'anion Cl^- facilite l'adsorption d'inhibiteur sous la forme de carbocation.

Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations d'extraits étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration. En effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration.

L'étude de l'effet du temps d'immersion sur le pouvoir inhibiteur des plantes testés permet de confirmer la stabilité de nos inhibiteurs dans la durée étudiée.

Pour tous ces extraits, le pouvoir inhibiteur dépend de la température dans la gamme 298- 338 K. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir ou bien l'isotherme de Temkin.

Cette étude a également permis de mettre en évidence le processus d'adsorption des molécules issues des extraits étudiés sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a). La diminution ou l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la température permet de remonter au mécanisme d'adsorption des molécules inhibitrices.

Finalement, ce travail a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices des extraits de trois espèces de plantes naturelles avec des pourcentages d'inhibition similaires voire plus élevés que ceux que l'on retrouve dans la littérature.

La comparaison des résultats obtenus dans ce travail, à travers les deux méthodes utilisées (pondérales et électrochimiques) montre une concordance satisfaisante de ces résultats.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- Utiliser d'autres techniques pouvant caractériser la surface telles que la spectroscopie infrarouge à réflexion, la microbalance à quartz, la spectroscopie des photoélectrons (XPS) ;
- Elargir le champ d'étude à d'autres familles de métabolites primaires et secondaires telles que les flavonoïdes, alcaloïdes et les tanins mais en améliorant les méthodes d'extraction par des méthodes plus douces et propres ;
- Faire une étude technico-économique pour une éventuelle exploitation industrielle des produits étudiés ;
- Etudier l'inhibition de la corrosion du cuivre et de l'aluminium ainsi que dans d'autres milieux (H_2SO_4 , HNO_3 ,.....) par ces inhibiteurs verts.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E.E., Oguzie, "Adsorption and corrosion inhibitive properties of Azadirachta indica in acid solutions", *Pigments and Resin Technology*, 35 (2006) 334-340.
- [2] A. Yurt, G. Bereket, A Rivrak, A. Balaban, B. Erk, "Effect of Schiff Bases Containing Pyridyl Group as Corrosion Inhibitors for Low Carbon Steel in 0.1 M HCl » *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1025-1032.
- [3] Y-W. Kim, K. Chung, S-H. Yoo, S-Y. Baik, J-S. Kim, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, *Corros. Sci.* 59 (2012) 42-54.
- [4] M.A. Quraishi, D. Jamal, Inhibition of mild steel corrosion in the presence of fatty acid triazoles, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 425.
- [5] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470.
- [6] P.R. Roberge, Corrosion inhibitors, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [7] S.A. Umoren, O. Ogbobe, E.E. Ebenso and U.J. Ekpe, « Effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using polyvinyl alcohol » *Pigment & Resin Technol.* 35 (2006) 284-292.
- [8] I.B. Obot , N.O. Obi-Egbedi, "Ginseng root: a new efficient and effective eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy of type AA 1060 in hydrochloric acid solution », *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1277-1288.
- [9] Sajendran. S et al. Corrosion Inhibition by Spirulina. *Zastita Materijala*, 50 (2009) 223-226.
- [10] O. Blajiev and A. Hubin, "Inhibition of copper corrosion in chloride solutions by amino-mercapto-thiadiazol and methyl-mercapto-thiadiazol: an impedance spectroscopy and a quantum-chemical investigation », *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2761–2770.
- [11] P.B. Raja and M. Sethuraman, "Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *Mater. Lett.*, 62 (2008) 2977–2979.
- [12] R.M. Salah, A.A. Ismail, A.A. EL Hosary, "corrosion inhibition by natural occurring substances. VII. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids", *Brit. Corros. J.* 17 (1982) 131-135.
- [13] E. Khamis, N. Alandis, "Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel", *Material wissenschaft und Werkstofftechnik*, 33 (2002) 550-554.
- [14] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, "Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution". *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848-2856.

- [15] A. Bouyanzer, B. Hammouti, "A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel" *Pigm. Res. Techn.* 33 (2004) 287-292.
- [16] M. Lebrini, Thèse de doctorat, Lille (2005).
- [17] H.E. Waldrip, "Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion", *Corrosion*. 4 (1948) 611-618.
- [18] E. Hamner Norman, "Scope and importance of inhibitor technology". In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers (1973)
- [19] Norman E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms", *Mat. Prot.* 4 (1965) 79.
- [20] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S.Sez. V, Suppl. 6 (1975).
- [21] E.E.Fouad el-Sherbini, "Perchlorate pitting corrosion of tin in Na_2CO_3 solutions and effect of some inorganic inhibitors" *Corros. Sci.* 48 (2006) 1093-1105.
- [22] M. Koudela, J. Sanchez, J. Augustinsky, "On the Nature of Surface Films Formed on Iron in Aggressive and Inhibiting Polyphosphate Solutions" *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1186-1192.
- [23] G.H. Nancollas, "Phosphate Precipitation in Corrosion Protection Reaction Mechanisms" *Corrosion*. 39 (1983) 77-82.
- [24] R. Agrawal, T.K.G. Namboodhiri, "The inhibition of sulphuric acid corrosion of 410 stainless steel by thioureas" *Corros. Sci.* 30 (1990) 37-52
- [25] M. Elazhar, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, "Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media" *Corros. Sci.* 43 (2001) 2229-2238.
- [26] X.L. Cheng, H.Y. Ma, S.H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z.M. Yao, "Corrosion of stainless steels in acid solutions with organic sulfur-containing compounds" *Corros. Sci.* 41(1999) 321-333.
- [27] M.A. Quraishi, M.A.Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishnaier, «Influence of molecular structures of substituted benzo-thiazoles on the corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in H_2SO_4 » *Brit. Corros. J.* 32 (1997) 72-76.
- [28] N. Saito, N. Nishihara, K. Aramaki, "The formation of a highly protective and persistent film against iron corrosion in acid solutions with triethylstibine" *Corros. Sci.* 32 (1991) 577-591.
- [29] M. Bartos, N. Hackerman, "A Study of Inhibition Action of Propargyl Alcohol during Anodic Dissolution of Iron in Hydrochloric Acid", *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428-3433.

- [30] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hokovic, D. Lencic, J. Vorkapic-Furac, K. Berkovic, "Structural Investigation of N-Arylpyrroles as Iron Corrosion Inhibitors in Hydrochloric Acid" *Corrosion (NACE)*.48 (1992) 924-930.
- [31] M. Inara, N. Saito, N. Nishihara, K. Aramaki, "A persistent corrosion-protective film formed on iron in acid solutions with triethylbismuthine", *Corros. Sci.* 33 (1992) 389-401.
- [32] S. Kertit, B. Hammouti, "1-Phenyl-5-Mercapto-1,2,3,4-Tetrazole as corrosion inhibitor of iron in 1M HCl" *Appl. Surf. Sci.* 93 (1995) 59-66.
- [33] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, "The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media", *Corros. Sci.* 42 (2000) 127-146.
- [34] M.A. Quraishi, S. Ahmed, M.Q. Ansari, "Inhibition of steel corrosion by some new triazole derivatives in boiling hydrochloric acid", *Brit. Corros. J.* 32 (1997) 297-300.
- [35] A.A. El-Meligi, S. Turgoose, A.A. Ismail, S.H. Sanad, "Technical note Effect of corrosion inhibitors on scale removal during pickling of mild steel", *Brit. Corros.J.*35 (2000) 75-77.
- [36] A. Frigani, L. Tommesani, G. Brunoro, C. Montricelli, M. Fogagnols, «Influence of the alkyl chain on the protective effects of 1,2,3-benzotriazole towards copper corrosion.: Part I: inhibition of the anodic and cathodic reactions », *Corros. Sci.* 41(1999) 1205-1215.
- [37] F. Zucchi, G. Trabenelli, M. Fonsati, "Tetrazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in chloride solutions", *Corros. Sci.*38 (1996)2019-2029.
- [38] S. Kertit, B. Hammouti, M. Taleb, M.Brighli, "Peptidic compounds as corrosion inhibitors of iron in acid chloride solution" *Bull. Electrochem.* 13 (1997)241-244.
- [39] G. Schmitt, K. Bedbur, "Proceedings of the 9th InternationalCongress on Metal".ic Corrosion, Toronto, Canada. 1(1984)
- [40] C. Robert, J. Ayers, N. Hackerman, "Corrosion Inhibition in HCl Using Methyl Pyridines", *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 507-513.
- [41] W.Machu, "1st European Symposium on corrosion Inhibitors", *Ann. Univ. Ferrara, Italy.* (1960)183.
- [42] J. Benrd, A. Michel, J. Philibert, J. Talbort, « *Métallurgie générale* », Masson, (1969).
- [43] G. Trabenelli, F. Mansfeld, "Corrosion mechanisms", Marcel Dekker, New York, (1987).
- [44] F. H. Alhajar, F.M. Alkharafi, "2-amino-thiazole and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine as corrosion inhibitors for copper", *Corros. Sci.* 28 (1988) 163-171.
- [45] K. Aramaki, T. Kiuchi, T. Sumiyoshi, H. Nishihara, "Surface enhanced Raman scattering and impedance studies on the inhibition of copper corrosion in sulphate solutions by 5-substituted benzotriazoles", *Corros. Sci.* 32 (1991) 593-607.
- [46] Z.A. Iofa, V. Batrkov, C. Ngokba, "Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt", *Electrochim. Acta.*09 (1964) 1645-1653.
- [47] R. Driver, R. J. Meakins, "Tafel Slopes and Chemical Structure of Inhibitors of the Acid Corrosion of Steel ", *J. Brit. Corros.Sci.* 9 (1974) 233-243.

- [48] C. Fiaud, *Technique d'ingénieur*, M160, (1990).
- [49] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, "Adsorption of n-Decylamine on Solid Metal Electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 736-743.
- [50] L. I. Antropov, "A correlation between kinetics of corrosion and the mechanism of inhibition by organic compounds", *Corros. Sci.* 7 (1967) 607-620.
- [51] V. Jovancievic, Boyanget, J. O'M. Bockris, "Spectroelectrochemical Studies of electrochemically prepared Poly-3-Methylthiophene", *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 94.
- [52] K. Aramaki, H. Nishihara, "6th European Symposium on Corrosion Inhibitors", *Ann. Univ. Ferrara, Italy*. (1985).
- [53] K. Aramaki, "5th European Symposium on Corrosion. Inhibitors", *Ferrara Italy*. (1980)
- [54] E. McCafferty, "Corrosion Control by Coatings", H. Leidheiser, Science Press, Princeton, N. J. (1979).
- [55] A.G. BARD, L.R. Faulkner, "Electrochimie", Edition Masson. (1983).
- [56] Z. Galis, "Fundamentals of electrochemical Analysis", Ellis Horwood limited. New York (1976).
- [57] D. Landolt, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », 1st Edn, Alden Press, Oxford (1993).
- [58] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, "Triazoles As Inhibitors of Corrosion of Mild Steel In Acids", *Brit. Corros. J.* 5 (1970) 270-273.
- [59] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, "The influence of the chromium content on the inhibitive efficiency of some organic compounds", *Corros. Sci.* 33 (1992) 1135-1139.
- [60] J. Uhrea et K. Aramaki, "A Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study on Adsorption of Some Sulfur-Containing Corrosion Inhibitors on Iron in Hydrochloric Acid Solution", *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3245-3251.
- [61] J. O'M. Bockris et B. Yang, "The Mechanism of Corrosion Inhibition of Iron in Acid Solution by Acetylenic Alcohols", *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2237-2252.
- [62] A.G. Gadai, M.W. Badawy, H.H. Rehan et M.M. Abou Romia, "Inhibition of corrosion of α -brass (Cu-Zn, 67/33) in acid chloride solutions by some amino pyrazole derivatives" *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 928-932.
- [63] V. Carrasiti, F. Zucchi and G. Trabanelli, "3th European Symposium on Corrosion Inhibitors", *Ann. Univ. Ferrara. Italy*. (1970) 525.
- [64] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gulliniet V. Carassiti, "Inhibierung der Korrosion von Eisen in Säuren mit Hilfe von organischen Schwefelverbindungen" *Werkstoffe Und Korrosion.* 20 (1969) 1012-1015.
- [65] M. Dupart et F. Dabosi, "5th European Symposium on Corrosion Inhibitors", *Ann. Univ. Ferrara Italy*. (1985) 81.
- [66] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, 6th Eur. Symp. Corr. Inh. P23. Ferrara Italy. (1985).

- [67] G. Trabianilli, V. Carrassiti, "Mechanism and Phenomenology of organic Tnhibitors in Advance in Corrosion Sciences and Tecchnology", Ed.M.G. Plenum Press. New York.
- [68] F.B. Growcock et V.R. Lopp, "The inhibition of steel corrosion in hydrochloric acid with 3-phenyl-2-propyn-1-ol" Corros. Sci. 28 (1988) 397-410.
- [69] F.H. Donahue et K. Nobe, " Theory of Organic Corrosion Inhibitors: Adsorption and Linear Free Energy Relationships" J. Electrochem. Soc.112 (1965) 886-891.
- [70] J.Vosta, J.Eliasek, P.Knizek, " A Quantum-chemical Study of the Corrosion Inhibition of Iron by Means of Aniline Derivatives in Hydrochloric Acid", Corrosion. 32 (1976) 183-186.
- [71] A. Akimaya, K. Nobe, "Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring-Substituted Benzoic Acids" , J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 999-1003.
- [72] Z. Szklarska-Smialowska et M. Kaminski, "Effect of various substituents in thiophene on the inhibitor efficiency" Corros. Sci. 13 (1973) 1-10.
- [73] K. Aramakiet, N. Hackerman, "Inhibition Mechanism of Medium-Sized Polymethyleneimine", J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 568-574.
- [74] T.P. Hoar, R.P. Khera, "I European Symposium on Corrosion Inhibitors", Ann. Univ. Ferrara Italy. (1960) 73.
- [75] A. M. Ottoboni, "The Dose Makes The Poison", Van Nostrand Reinhold, 1997.
- [76] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A.Rodriguez Chacon, "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys: a review", Corros. Sci. 40 (1998) 1803-1819.
- [77] M. A. Arenas, A. Conde, J. J. Damborenea, "Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinfoil", Corros. Sci. 44 (2002) 511-520.
- [78] E. Cano, P. Pinilla, J. Polo, P. J. M. Bastidas, "Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution", Mater.Corros. 54 (2003) 222-228.
- [79] P.B Raja, M.G. Sethuraman, "Natural product as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review", Mater. Lett. 62 (2008) 113
- [80] K.S. Parikh, K.J. Joshi, "Natural compounds onion (*Allium Cepa*), Garlic (*Allium Sativum*) and bitter melon (*Momordica Charantia*) as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid", Trans. SAEST. 39 (2004) 29-35.
- [81] A. Chetouani, B. Hammouti, "Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna", Bull.Electrochem.19 (2003) 23-25.
- [82] B. Hammouti, S. Kertit, A. Melhaoui, "Bgugaine a natural pyrrolidine alkaloid product as corrosion inhibitor of iron in HCl medium", Bull.Electrochem. 11 (1995) 553-555.
- [83] S.J. Zakvi, G.N. Mehta, "Acid corrosion of mild steel and its inhibition by *Swertia Augustifolia* – Study by electrochemical techniques", Trans. SAEST.(1988) 23407-410.

- [84] S.A. Verma, G.N. Mehta, "Effect of Acid Extracts of powdered seeds of *Eugenia Jambolans* on corrosion of Mild steel in HCl Study by DC Polarisation Techniques", *Trans. SAEST.* 32 (1997) 89-93.
- [85] P. Sakthivel, P.V. Nirmala, S. Umamaheswari, A.A.A. Antony, G.P. Kalaigyan, A. Gopalan, T.Vasudevan, "Corrosion inhibition of mild steel by extracts of *Pongamia Glabra* and *Annona Squamosa* in acidic media", *Bull. Electrochem.* 15 (1999) 83-86.
- [86] S.A. Verma, G.N. Mehta, "Effect of Acid extracts of *Acacia Arabica* on acid corrosion of mild steel", *Bull. Electrochem.* 15 (1999) 67-70.
- [87] N.S. Patel, S. Jauhari, G.N. Mehta, "Inhibitive effect by acid extract of *ficusexasperata* leaves on the sulphuric acid corrosion of mild steel", *E-Journal of Chemistry.* 6 (2009)189-194.
- [88] E.E. Oguzie, "Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Telfariaoccidentalis*", *Pigm. Res. Techn.*34 (2005) 321-326.
- [89] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-el-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. EL-Zayady, M. Saadaway, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media", *Corros. Sci.* 48 (2006) 2765-2779.
- [90] G. Gunasekaran, L.R. Chauhan, "Eco friendly inhibitor for corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid medium", *Electrochemica. Acta.* 49 (2004) 4387-4395.
- [91] K.O. Orubite, N.C. Oforka, "Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypafructicans Wurm*", *Materials Letters.* 58 (2004) 1768-1772.
- [92] A. Bouyanzer, B. Hammouti, "Naturally occurring ginger as a corrosion inhibitor for steel in molar hydrochloric acid at 353K", *Bull. Electrochem.* 20 (2004) 63-65.
- [93] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, "Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil", *Pigm. Res. Techn.* 33 (2004) 26-31.
- [94] E. Chaeib, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, "Inhibition of the corrosion of steel in 1M HCl by eugenol derivatives", *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199-206.
- [95] A. Bouyanzer, B. Hammouti, "study of anti-corrosive effects of *Artemisia* oil on steel", *Pigm. Res. Techn.* 33 (2004) 287-292.
- [96] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, "Inhibition of steel corrosion in 2M H₃PO₄ by *Artemisia* oil", *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6212-6217.
- [97] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, "Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl", *Materials Letters.* 60 (2006) 2840-2843.
- [98] E.E. Oguzie, "Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel", *Mat. Chem. Phys.* 99 (2006) 441-446.
- [99] A.Y. EL-Etre, "Khilla extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel", *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8521-8525.

- [100] A.Y. EL-Etre, M. Aldallah, Z.E. EL-Tantawy, "Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract", *Corros. Sci.* 47 (2005) 385-395.
- [101] A.Y. EL-Etre, "Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin", *Corros. Sci.* 43 (2001) 1031-1039.
- [102] L. Yan, Z. Peng, L. Qiang, H. Baorong, "Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 M H₂SO₄", *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1245-1253.
- [103] F. Zucchi, O.I. Hashi, "Plant extracts as corrosion inhibitors of mild in HCl solution", *Surf. Techn.* 24(1985) 391-399.
- [104] P. BothiRaja, M.G. Sethuyaman, "Inhibition of corrosion mild steel in Sulphuric acid medium by Calotropisprocera", *Pig. Res. Techn.* 38 (2009) 33-37.
- [105] I.A. Mohamed, "Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1M HCl", *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 1163-1168.
- [106] A. Noreen, E. Malarvizhi, P. Maheshwari, R. Susai, N. Palaniswamy, "Corrosion inhibition by caffeine-Mn²⁺ system", *I. J. Chem. Techn.* 11 (2004) 346-351.
- [107] Y.J. Yee, "A Study on the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and Rosmarinus Officinalis L", *Memoire de Master, University of Manchester Institute of Science and Technology*, (2004).
- [108] O. James, O. Akaranta, "Corrosion inhibition of aluminum in 2.0 M hydrochloric acid solution by the acetone extract of red onion skin", *Afric. J. Pure Appl. Chem.* 3 (2009) 262-268.
- [109] A.R. Sathiyathan, S. Maruthanuthu, M. Selvanayagan, S. Mohanan, N. Palaniswamy, "Corrosion inhibition of mild steel by ethanolic extracts of Ricinus communis leaves", *I. J. Chem. Techn.* 12 (2005) 356-360.
- [110] A.Y. EL-Etre, "Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution", *Corros. Sci.* 40 (1998) 1845-1850.
- [111] A.Y. EL-Etre, M. Abdallah, "Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water", *Corros. Sci.* 42 (200) 731-738.
- [112] S.P. Ramesh, K.P. VinodKumar, M.G. Sethuraman, "Extract of Andrographis paniculata as Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Acid Medium", *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 141-145.
- [113] M.G. Sethuraman, P. Vadivel, K.P. VinodKumar, "Tea wasters as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium", *J. Electrochem. Soc. India.* 50 (2001) 143-147.
- [114] M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudic, V. Katalinic, "Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution", *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 823-830.
- [115] M. Abdallah, "Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions", *Portug. Electrochim. Acta.* 22 (2004) 161-175.

- [116] O.A. Gregory, F.O. Igbo, "Inhibitive action of *Vernonia amygdalina* on the corrosion of aluminium alloys in acidic media", *Materials Letters*, 57 (2003) 3705-3711.
- [117] B. Muller, "Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccarides", *Corros. Sci.* 44 (2002) 1583-1591.
- [118] E.E. Oguzie, "Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract", *Corros. Sci.* 49 (2007) 1527-1539.
- [119] A.A. EL Hosary, R.M. Saleh, A.M. Shams el Din, "Corrosion inhibition by naturally occurring substances- I. The effect of *Hibiscus Subdariffa* (karkade) extract on the dissolution of Al and Zn", *Corros. Sci.* 12 (1972) 897-904.
- [120] K. Abiola. Olusegun, J.O.E, Otaigbe, O.J. Kio, « *Gossypium hirsutum* L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution", *Corros. Sci.* 51 (2009) 1879-1881.
- [121] Vanessa Vasconcelos Torres, Roberto Salgado Amado, Camila Faia de Sá, Tatiana Lopez Fernandez, Carlos Alberto da Silva Riehl, Alexandre Guedes Torres, Eliane D'Elia, "Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution", *Corros. Sci.* 53 (2011) 2385-2392.
- [122] E. ElOuariachi, J. Paolini, M. Bouklah, A. Elidrissi, A. Bouyanzer, B. Hammouti, J-M. Desjobert and J. Costa, "Adsorption properties of *Rosmarinus officinalis* oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5M H_2SO_4 ", *Acta Metal. Sin.* 23 (2010) 13-21.
- [123] A.O. Odionganyi, S.A. Odoemelam, N.O. Eddy, "Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of Ethanol Extract of *Vernonia Amygdalina* for the Corrosion of Mild Steel in H_2SO_4 ", *Port. Electrochimica. Acta.* 27 (2009) 33-45.
- [124] A.Y. El-Etre, "Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract", *Corros. Sci.* 45 (2003) 2485 -2495.
- [125] O.L. Riggs, *Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition in Corrosion Inhibitors* by C.C. Nathan (ed.) NACE (1973)
- [126] P. Delaveau « *Plantes agressives et poisons végétaux* ». Copyright Horizons de France, Paris (1974).
- [127] L. Taddei « 1er Colloque Intern. Plantes Arom et Médic ». Rabat, Mai (1984) 235-238.
- [128] N. Malo, « 10^{ième} Journées Internationales H.E », Digne-Les-Bains 5-6-7 Sept. (1991).
- [129] « *La grande Encyclopédie de la plante* » Flore et Végétation.
- [130] E. Jahandiez, R. Marie, « *Catalogues des plantes du grand Maghreb, spermatophytes et ptéridophytes* ». Tome III ; P., Lechevalier, librairie 12, rue de Tournon Vle, Alger-Paris. (1934).
- [131] A. IL Idrissi, Thèse de troisième cycle 1982, Faculté des Sciences de Rabat « Etude des huiles essentielles de quelques Espèces *Salvia*, *Lavandula* et *Mentha* du Maghreb ».
- [132] H. Gaussen, J.F. Leroy et P. Ozenda, « *Précis de botanique. Végétaux supérieurs* ». Masson, Paris, (1982).

- [133] A. Beloued, « plantes médicinales D'Algérie », O.P.U, (1998)136.
- [134] P. Biserin, M. Masson, J.P. Restellini, « Encyclopédie des plantes médicinales, identification, préparation, soin », Larousse-Bordas, (1997).
- [135] L. Bezanger, M. Torck, « Plante médicinales des régions tempérées », Ed. Maloine S.A. (1980).
- [136] N. Jorek, « Epices et plantes aromatiques », Guide point vert, (Mars 1983).
- [137] J.E. Simon, A.F. Chadwick, L.E. Craker, Herbs: An Indexed Bibliography. "The Scientific Literature on Selected Herbs, and Aromatic and Medicinal Plants of the Temperate Zone". Archon Books, Hamden, CT (1983) 1971-1980.
- [138] C.A. Newall, L.A. Anderson, J.D. Phillipson, "Herbal medicines. A guide for Health-care Professionals". London: The Pharmaceutical Press, (1996).
- [139] J. Bruneton, « Plantes toxiques Végétaux dangereux pour l ' homme et les animaux » Ed. Lavoisier Tec. et Doc., Paris, (1996).
- [140] A.R. Shahverdi, F. Rafii, F. Tavassoli, M. Bacheri, F. Attar, A. Ghahrman, «Piperitone from *Mentha longifolia* var. *chorodictya* Rech F. reduces the nitrofurantoin resistance of strains of enterobacteriaceae», *Phytother. Res.* 18 (2004)9 11-914.
- [141] M.R. Samarth, P.K. Goyal, A. Kumar," Protection of swiss albino mice against whole-body gamma irradiation by *Mentha piperita* (Linn.)", *Phytother. Res.*18 (2004) 546-550.
- [142] S. Fujita,k. Nezu, "Studies on the essential oils of the genus *Mentha*. Part VIII. Components of essential oils of *Mentha rotundifolia* (L)", *Nippon No kagaku Kaishi* (Chemical Society of Japan), 59 (1985) 703-706.
- [143] E. Guildemeister, F. Hoffman, « Les huiles essentielles », la maison de Schimmel et Cie, 2ème édition, Tome 1, (1910).
- [144] F. BABA AISSA, Encyclopédie des Plantes Utiles; Fleurs d'Algérie et du Magheb. Edition :librairie moderne, (2000).
- [145] Gulluce, M. sahin, F. sokmen, M. ozer, H.daferera, D.sokmen. "Antimicrobial and antioxidant properities of the essential oil and menthanol extract from *Mentha longifolia* L. ssp. *Longifolia*". *Food chemistry* 103 (2007) 1449-1456.
- [146] J.R. Pare, J.M.R. Belanger, M. Sigouin, Actes des 8^{èmes} JournéesInternationales Huiles Essentielles de Digne les bains, (1989), 99-109
- [147] Y.R. Naves, « Technologie et Chimie des Parfums Naturels », Masson, Paris (1974).
- [148] L. Cravo, « Etude de l'extraction d'une huile aromatique et de la rectification du miscella », Thèse de doctorat, I.N.P. Toulouse (1991).
- [149] R. M. Silvertsein, G. C. Basler, T. C. Morill, « Identification spectrométrique de composés organiques », 5^{ème} édition, DeBoeck, 1998.
- [150] Ernö. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher , "Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data", 4ème Ed, Berlin Springer, 2009.

- [151] A. Hamdy, N.S. El-Gendy, Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium, Egypt. J. Petrol. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.06.002>
- [152] S. Garai, P. Jaisankar, J.K. Singh, A. Elango, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, Corros. Sci. 60 (2012) 193-204.
- [153] S. Deng and X. Li, « Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution », Corros. Sci. 64 (2012) 253-262.
- [154] S. Saratha, S.V. Priya and P.Thilagavathy. « Investigation of Citrus aurantifolia Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl », E-Journal of Chemistry, 6 (2009) 785-795.
- [155] W.J. Lorentz and F.Mensfeld, "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods" Corros. Sci., 21,(1981) 647-672.
- [156] G. Mengoli, M.M. Musiani, C. Pagura et F. Paolucci, "The inhibition of the corrosion of mild steel in aqueous acids by *in situ* polymerization of unsaturated compounds" Corros. Sci., 32 (1991) 743-753.
- [157] K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, p.516, Academic Press, London (1967).
- [158] J. Heyrowsky, Rec. Trav. Chim., Modern Electrochemistry, 2, 1249, Plenum Press, New York (1974).adra
- [159] A. E. Stoyanova, E. I. Sokolova et S. N. Raicheva, "The inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCL in the presence of linear and cyclic thiocarbamides—Effect of concentration and temperature of the corrosion medium on their protective action" Corros. Sci., 39 (1997)1595-1604.
- [160] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gjstu, "Corrosion inhibition of iron by amphoteric surfactants in 2M HCl » J. Jap. Soc. Corros. Engng, 27 (1978) 573-581.
- [161] A. Khadraoui, A. Khelifa, "Ethanollic extract of *Rutachalepensis* as an eco-friendly inhibitor of acid corrosion of steel", Res. Chem. Intermed, 39 (2013) 3937-3948.
- [162] G.I. Ogundele, W.E. White, "Some Observations on Corrosion of Carbon Steel in Aqueous Environments Containing Carbon Dioxide", Corrosion 42 (1986) 71-78.
- [163] T.P. Hoar et R.D. Holliday, "The inhibition by quinolines and thioureas of the acid dissolution of mild steel" J. Appl. Chem., 3 (1953) 502-513.
- [164] D.N.N. Singh, R.S. Chaudhary, B. Prakash et C.V. Agarwal, Br. Corros. J. 14 (1979) 2335.
- [165] J.D. Talati et D.K. Gandhi, "*N*-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in hydrochloric acid", Corros. Sci., 23 (1983)1315-1332.

- [166] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives», Corros. Sci. 45 (2003) 33-58.
- [167] L. Olen, J.R. Riggs, R.M. Hurd, "Temperature Coefficient of Corrosion Inhibition", Corrosion. 23 (1967) 252
- [168] G.M. Schmid, H.J. Huang, "Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel", Corros. Sci. 20(1980) 1041-1057
- [169] J. Marsh, "Advanced Organic Chemistry", 3rded., Wiley Eastern, New Delhi, (1988)
- [170] S. Martinez, I. Stern, "Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system", Appl. Surf. Sci. 199 (2002) 83-89
- [171] A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, "Inhibitive effect by extract of Mentha rotundifolia leaves on the corrosion of steel in 1 M HCl solution" Res. Chem. Intermed, 40 (2014) 961-972.
- [172] H.S.M. Al-sawaad, "Thermodynamic and quantum chemistry study for dimethylol-5-methyl hydantoin and its derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel N-80 in raw water (cooling water system)" J. Mater. Environ. Sci. 2 (2011) 128-147
- [173] F.M. Donahue and K. Nobe, "Theory of Organic Corrosion Inhibitors: III . LFER Correlation of Inhibition Of Armco Iron by Ring-Substituted Anilines", J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 1012-1015.
- [174] S. Muralidharan, K. L. N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran and S. V. K. Iyer, "Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel", J. Electrochem. Soc, 142 (1995) 1478-1483.
- [175] M.K. Gomma, M. H. Wahdan, "Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution", Mater. Chem. Phys. 39 (1995) 209-213.
- [176] G.K. Gomma, "Mechanism of corrosion behaviour of carbon steel in tartaric and malic acid in the presence of Fe²⁺ ion", Mat. Chem. Phys. (1998) 200-206.
- [177] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, "Metallic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, New-York (1960)
- [178] A. Khadraoui, A. Khelifa, L. Touafri, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, "acid extract of Mentha pulegium as a potential inhibitor for corrosion of 2024 aluminum alloy in 1M HCl solution" J. Mater. Environ. Sci 4 (2013) 663-670.
- [179] A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, B. Hammouti,

S.S. Al-Deyab, "Adsorption and Inhibitive Properties of *Ruta chalepensis* L. Oil as a Green Inhibitor of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium", Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 3334-3348.

[180] A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, B. Hammouti, "Mentha pulegium extract as a natural product for the inhibition of corrosion. Part I: electrochemical studies", Nat. Prod. Res. 28 (2014) 1206-1209.

[181] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K. Iyer, "Polyamino-Benzoquinone polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel", J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1478.

[182] S.A. Ali, A.M.M. El-Shareef, R.F. Al-Ghamdi, M.T. Saeed, "The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium", Corros.Sci. 47 (2005) 2659-2678.

[183] A. Zarrouk, I. Warad, B. Hammouti, A. Dafali, S.S. Al-Deyab, N. Benchat, "The effect of temperature on the corrosion of Cu/HNO₃ in the presence of organic inhibitor" Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1516-1526.

Liste des publications

1. A. Khadraoui, A. Khelifa, "Ethanolic extract of *Rutachalepensis* as an eco-friendly inhibitor of acid corrosion of steel", **Res. Chem. Intermed.** 39 (2013) 3937-3948.
2. A. Khadraoui, A. Khelifa, L. Touafri, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, "acid extract of *Mentha pulegium* as a potential inhibitor for corrosion of 2024 aluminum alloy in 1M HCl solution", **J. Mater. Environ. Sci.** 4 (2013) 663-670.
3. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, "Inhibitive effect by extract of *Mentha rotundifolia* leaves on the corrosion of steel in 1 M HCl solution", **Res. Chem. Intermed.** 40 (2014) 961-972.
4. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, "Adsorption and Inhibitive Properties of *Ruta chalepensis* L. Oil as a Green Inhibitor of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium", **Int. J. Electrochem. Sci.** 9 (2014) 3334-3348.
5. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, B. Hammouti, "Mentha pulegium extract as a natural product for the inhibition of corrosion. Part I: electrochemical studies", **Nat. Prod. Res.** 28 (2014) 1206-1209.
6. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, B. Mettai, Y. Karzazi, B. Hammouti, "Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution by *Mentha Pulegium* Extract", **Port. Electrochim. Acta.**, 32 (2014) 271-280.
7. A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, H. Boutoumi, B. Hammouti, "Synergistic effect of potassium iodide in controlling the corrosion of steel in acid medium by *Mentha Pulegium* extract", **Res. Chem. Intermed.**, (2014); Doi: 10.1007/s11164-014-1870-8.
8. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, Y. Karzazi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, "The oil from *Mentha rotundifolia* as green inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric Acid", **Chem. Engineering. Comm.**, (2014); Doi: 10.1080/00986445.2014.993469