

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**Études expérimentales et théoriques de l'extrait de *Spergularia Rubra*
(Sabline rouge) en tant qu'un inhibiteur vert de corrosion de l'acier au
carbone X70 dans HCl 1M**

Présenté par :

MAHAMAT ALI ADOUM MAHAMAT

Encadré par :

Promotrice : A.KOUACHE
Co-promoteur : A. KHELIFA

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah (soubhanna wata'alla) qui m'a aidé et m'a donné la santé, la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Je tiens à remercier mes encadreurs : Monsieur A.KHELIFA professeur en Génie des procédés à l'université de Blida 1, et Madame A. KOUACHE attachée de recherche au CRTI de Cheraga d'Alger, qui ont toujours de leur disponibilité et ont toujours fait preuve d'une grande écoute tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacré pour que ce mémoire voit le jour.

Je voudrais remercier les responsables du Centre de Recherche en Technologie Industrielle (CRTI) qui m'ont ouvert leur portes et contribué au succès de mon stage.

Je tiens à remercier toute l'équipe du CRTI pour leur accueil et en particulier, le Docteur A.HADAD maître de recherche classe A, qui m'a beaucoup appris et m'a fait bénéficier ses connaissances et expériences, tout en m'accordant sa confiance et une large indépendance durant mes recherches.

Mes remerciements vont au corps professoral et administratif du département de génie des procédés pour la richesse et la qualité de leurs enseignements et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Et, ensuite mes remerciements vont également à Monsieur SOFIANE CHEURFA avec sa famille pour leur présence et leur aide pendant mes années universitaires. Ils sont une seconde famille pour moi.

Je n'oublie pas mes parents qui m'ont tout donné pour que je puisse arriver à ce niveau. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragé tout au long de mon cursus universitaire et au cours de la réalisation de ce mémoire.

Et à eux tous, qu'ils trouvent ici l'expression de toutes mes gratitude.

Merci à tous !

ملخص:

يعد استخدام المثبطات أحد أكثر الطرق فعالية لحماية المعادن من التآكل. في الوقت الحاضر، يعد تطوير مثبطات التآكل غير السامة والقابلة للتحلل أمرا ضروريا. أصبحت المستخلصات النباتية مهمة كمصدر تثبيط مقبول بيئيا ومتوفر بسهولة وقابل للاستخدام لمجموعة واسعة من الوقاية من التآكل. الهدف من هذا العمل هو دراسة التأثير المثبط لمادة نباتية *Spergularia Rubra*، على سلوك التآكل لصلب الكربون X70 المستخدم على نطاق واسع في بناء خطوط الأنابيب، في 1M HCl، باستخدام تقنيات كهروكيميائية مختلفة مثل التحليل الطيفي للمقاومة وطريقة Tafel.

الكلمات المفتاحية: التآكل الحمضي، الفولاذ، التثبيط، المانع الأخضر، سبيرخولارياروبرا (العشب الرملي الأحمر)

Résumé :

L'emploi d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection des métaux contre la corrosion. De nos jours, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion non toxiques et biodégradables est indispensable. Les extraits de plantes sont devenus importantes comme source d'inhibition écologiquement acceptable, facilement disponible et utilisable pour une vaste gamme de prévention de la corrosion.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'action inhibitrice d'une substance Végétale *Spergularia Rubra*, sur le comportement à la corrosion de l'acier au carbone X 70 largement utilisé dans la construction des pipelines, dans HCl 1M, en utilisant différentes techniques électrochimique à savoir la spectroscopie d'impédance et la méthode de Tafel.

Mots clés : Corrosion Acide, Acier, Inhibition, inhibiteur vert, *Spergularia rubra* (Sabline rouge).

Abstract:

The use of inhibitors is one of the most effective methods for protecting metals against corrosion. Nowadays, the development of non-toxic and biodegradable corrosion inhibitors is essential. Plant extracts have become important as an environmentally acceptable, readily available and usable source of inhibition for a wide range of corrosion prevention.

The objective of this work is to study the inhibiting action of a plant substance *Spergularia Rubra*, on the corrosion behavior of X 70 carbon steel widely used in the construction of pipelines, in 1M HCl, using different electrochemical techniques, namely impedance spectroscopy and Tafel's method.

Keywords: Acid Corrosion, Steel, Inhibition, Green Inhibitor, *Spergularia rubra* (Red sandwort).

Liste des symboles et abréviations

| | |
|--------------------------------|---|
| V_{corr} | : La vitesse de corrosion |
| A | : Le facteur pré-exponentiel |
| E_a | : L'énergie d'activation, |
| R | : La constante universelle des gaz parfaits |
| T | : La température absolue |
| C | : La concentration de l'inhibiteur dans la solution |
| K | : Le coefficient d'adsorption. |
| Θ | : Taux de recouvrement |
| a | : Constante d'interaction entre particule adsorbée |
| I_{corr} | : Courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur |
| $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ | : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur |
| $E\%$ | : Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage |
| i_0 | : Le courant d'échange |
| ω | : La pulsation |
| η | : La surtension |
| β_a | : Coefficient de Tafel anodique |
| β_c | : Coefficient de Tafel cathodique |
| ΔH° | : Variations d'enthalpie |
| ΔS° | : Variations d'entropie |
| η_a | : Surtension anodique |
| Φ | : Déphasage |

Sommaire

Remerciement

Résumé

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Listes Tableaux

Introduction général.....1

CHAPITRE 1

CORROSION DES ACIERS.....3

1.1. Généralités sur la corrosion.....4

1.1.1. Définition de la corrosion.....4

1.1.2. Les type de la corrosion4

1.1.2.1. Corrosion chimique5

1.1.2.2. Corrosion électrochimique.....5

1.1.2.3. Corrosion biochimique.....5

1.1.3. Les formes de corrosion.....5

1.1.3.1. Corrosion uniforme5

1.1.3.2. Corrosion par piqûres.....5

1.1.3.3. Corrosion galvanique6

1.1.3.4. Corrosion intergranulaire.....6

1.1.3.5. Corrosion caverneuse7

1.1.3.6. Corrosion sous contrainte (stress corrosion).....7

1.1.3.7. Corrosion par érosion7

1.1.3.8. Corrosion sélective8

| | |
|---|----|
| 1.1.4. Les facteurs de la corrosion | 8 |
| 1.1.5. Les paramètres physico-chimiques..... | 9 |
| 1.1.5.1. Le PH..... | 9 |
| 1.1.5.2. La température..... | 10 |
| 1.1.6. Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides..... | 10 |
| 1.1.7. Lutte contre la corrosion | 11 |
| 1.2. Généralités sur l'inhibition de la corrosion | 12 |
| 1.2.1. Définition des inhibiteurs..... | 12 |
| 1.2.2. Fonction essentielles..... | 12 |
| 1.2.3. Condition d'utilisation..... | 12 |
| 1.2.4. Utilisation industrielles courantes..... | 13 |
| 1.2.5. Les classes d'inhibiteurs..... | 13 |
| 1.2.5.1. La nature des molécules de l'inhibiteur..... | 13 |
| 1.2.5.2. Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)..... | 14 |
| 1.2.5.3. Mode d'action interfaciale | 15 |
| 1.2.5.3.1. Type d'adsorption..... | 16 |
| 1.2.5.3.3. Energie libre d'adsorption | 17 |
| 1.2.6. Inhibition de corrosion de l'acier en milieu acide | 17 |
| 1.2.7. Limitation des inhibiteurs classiques | 18 |
| 1.2.8. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles (Végétales) | 19 |
| 1.2.9. Matière végétale a étudié : Spergularia Rubra..... | 21 |
| 1.2.9.1. Description de la plante..... | 22 |
| 1.2.9.2. Récolte de la plante..... | 23 |
| 1.2.9.3. Classification..... | 23 |
| 1.2.9.4. Habitat..... | 23 |
| 1.2.9.5. Propriétés de la plante..... | 24 |
| 1.2.9.6. Usage médicinal de la plante..... | 24 |

| | |
|--|----|
| 1.2.9.7. Les substances actives et les composants principaux de la plante..... | 24 |
| I.3.1.8. Synthèse bibliographique sur la composition chimique de la <i>Spergularia Rubra</i> | 26 |

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION.....

| | |
|---|----|
| 2.1. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion..... | 29 |
| 2.1.1. Méthodes électrochimiques..... | 29 |
| 2.1.1.1. Mesure du potentiel de corrosion..... | 29 |
| 2.1.1.2. Méthode de Tafel..... | 30 |
| 2.1.1.3. Spectrométrie d'impédance électrochimique | 31 |
| 2.1.2. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface..... | 33 |
| 2.2. Conditions expérimentales | 35 |
| 2.2.1. Matériau..... | 35 |
| 2.2.2. Préparation des échantillons | 35 |
| 2.2.3. Solution corrosive | 36 |
| 2.2.4. Inhibiteur | 36 |
| 2.2.4.1. Caractérisation de l'inhibiteur..... | 37 |
| 2.2.5. Etude électrochimique..... | 42 |
| 2.2.6. Caractérisation des extraits et analyse de surface | 44 |

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION.....

| | |
|--|----|
| 3.1. Caractérisation de l'extrait de <i>Spergularia Rubra</i> (SRE)..... | 47 |
| 3.2. Etude électrochimique..... | 49 |
| 3.2.1. Potentiel en circuit ouvert (PCO)..... | 49 |

| | |
|---|----|
| 3.2.2. La polarisation potentiodynamique..... | 50 |
| 3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique | 53 |
| 3.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques..... | 55 |
| 3.4. Isothermes d'adsorption..... | 56 |
| 3.5. Analyse de surface..... | 59 |
| Conclusion..... | 60 |
| Reference bibliographie | |

Listes des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1. Aspects généraux de la corrosion..... | 4 |
| Figure 1.2. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre..... | 6 |
| Figure 1.3. Représentation schématique d'une pile de corrosion..... | 6 |
| Figure 1.4. Corrosion intergranulaire..... | 6 |
| Figure 1.5. Corrosion caverneuse..... | 7 |
| Figure 1.6. Corrosion par érosion..... | 7 |
| Figure 1.7. Corrosion sélective..... | 8 |
| Figure 1.8. Variation de la vitesse de corrosion de c'acier en fonction du Ph..... | 9 |
| Figure 1.2.1. Formation des couches barrières en milieu acide..... | 14 |
| Figure 1.2.2. Nombre d'articles publiés sur les inhibiteurs de corrosion organiques par année de publication..... | 18 |
| Figure 1.2.3. Les différentes parties de la plante <i>Spergularia Rubra</i> | 22 |
| Figure 1.2.4 : La photo de la plante <i>Spergularia Rubra</i> | 23 |
| Figure 2.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel..... | 30 |
| Figure 2.2. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation | 32 |
| Figure 2.3. Les étapes de la préparation des échantillons..... | 35 |
| Figure 2.4. préparation de la solution corrosive..... | 35 |
| Figure 2.5. Sabline rouge séché..... | 36 |
| Figure 2.6. Extraction et filtration de l'inhibiteur..... | 36 |
| Figure 2.7. Flavonoïde..... | 38 |
| Figure 2.8. Tanins..... | 38 |
| Figure 2.9. Saponine..... | 39 |
| Figure 2.10. Quinone..... | 39 |

| | |
|--|----|
| Figure 2.11. Terpenoïde..... | 40 |
| Figure 2.12. Alcaloïde (Wagner) et (Mayer)..... | 41 |
| Figure 2.13. Spectroscopie UV et IR..... | 41 |
| Figure 2.14. Cellule d'électrolyse en verre pyrex..... | 42 |
| Figure 2.15. Dispositif électrochimique..... | 43 |
| Figure 2.16. Echantillon de l'acier X70 immergé dans une solution avec et sans inhibiteur..... | 44 |
| Figure 2.17. Microscope optique et un microscope à force atomique (AFM)..... | 44 |
| Figure 3.1 Spectre IR de la poudre de <i>Spergularia Rubra</i> | 47 |
| Figure 3.2 Spectre UV-vis de l'extrait de <i>Spergularia Rubra</i> | 48 |
| Figure 3.3. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence d'SRE à 298 K..... | 49 |
| Figure 3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations de SRE, à 298 K..... | 50 |
| Figure. 3.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations d'SRE, à 298 K..... | 52 |
| Figure 3.6. Circuit électrique équivalent de Randles..... | 53 |
| Figure 3.7. Comparaison entre les efficacités déterminées par EIS et Tafel, pour différentes quantités de SRE..... | 54 |
| Figure 3.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir du SRE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C..... | 55 |
| Figure 3.9. Isotherme d'adsorption de Tamkin du SRE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C..... | 56 |
| Figure 3.10 Isotherme d'adsorption de Frumkin du SRE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C..... | 56 |
| Figure 3.11. Spectres FTIR de la <i>Spergularia Rubra</i> avant et après inhibition (160 mg L ⁻¹) pendant 24 H dans HCl 1M..... | 58 |
| Figure 3.12. Des images par microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) polie, b) après immersion dans HCl 1 M, c) en présence de SRE pendant 24 h à 25°C..... | 59 |

Figure 3.13. Des images par microscopie a force atomique(AFM) de la surface d'acier au carbone : a) polie, b) après immersion dans HCl 1 M, c) en présence de SRE pendant 24 h à 25°C.....60

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion..... | 8 |
| Tableau 1.2.1. L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans les milieux acides..... | 19 |
| Tableau 2.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier au carbone X70..... | 34 |
| Tableau 3.1 Résultats du criblage phytochimique de l'extrait de la sabline rouge..... | 46 |
| Tableau 3.2. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations d'SRE à 298 K, obtenus par la méthode de Tafel..... | 51 |
| Tableau 3.3. Paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur a différentes concentrations à 25°C..... | 53 |
| Tableau 3.4. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur à 25°C..... | 57 |

Introduction Général

L'acier au carbone, en raison de son faible coût et de ses meilleures propriétés mécaniques, est devenu un élément majeur du développement des matériaux de construction et de l'industrie. Le problème principal avec l'utilisation de l'acier, est sa faible résistance à la corrosion, particulièrement dans diverses industries impliquant un nettoyage acide. Du fait de l'agressivité de ces acides, une perte économique substantielle est subie par les industries concernées résultant de la corrosion des pièces métalliques [1].

La corrosion des métaux est l'un des problèmes les plus dévastateurs rencontrés par diverses industries. Selon une étude réalisée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE), le coût annuel mondial de la corrosion est estimé à 2,5 billions de dollars américains, soit 3,4 % du PIB mondial [2].

La prévention de la corrosion est devenue donc une opération nécessaire. Plusieurs méthodes de protection contre ce fléau sont employées afin de limiter les préjudices occasionnés, toutefois, le recours aux inhibiteurs demeure le moyen le plus pratique et le plus subtile et souvent acceptable sur le plan du prix de revient.

La plupart des inhibiteurs de corrosion efficaces en milieux acides sont des composés organiques ; ils agissent par adsorption sur la surface métallique conduisant à un blocage des sites actifs de corrosion [3]. Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés et utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion, révélant que presque toutes les molécules organiques contenant des liaisons multiples, des cycles aromatiques et/ou des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène présentent des efficacités inhibitrices significatives. Cependant, la plupart de ces inhibiteurs, utilisés dans les industries, sont des composés toxiques, ce qui représente une menace pour l'homme et l'environnement [4].

Récemment, une prise de conscience écologique croissante dans le monde et des protocoles environnementaux stricts ne permettent pas la synthèse et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion traditionnels dangereux [5].

Les extraits de plantes sont devenus importantes comme source d'inhibition écologiquement acceptable, facilement disponible et utilisable pour une vaste gamme de prévention de la corrosion. Les constituants phytochimiques abondants dans les extraits de plantes comme les flavonoïdes, les phénols, les alcaloïdes, les tannins, etc., possèdent un potentiel considérable d'intérêt industriel incontestable [6].

Le présent travail concerne l'étude de l'action inhibitrice de l'extrait de la plante *Spergularia Rubra* comme inhibiteur vert pour prévenir la corrosion de l'acier X70, dans

HCl 1M en mettant en œuvre les techniques de la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La spectroscopie (FTIR) et (UV/VIS), la microscopie optique et la microscopie à force atomique (AFM) ont été impliquées dans la caractérisation de surface, avant et après inhibition.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres et qui se termine par une conclusion.

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion acide des aciers avec les principaux mécanismes et à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme moyen de protection. Une synthèse bibliographique liée à l'utilisation des extraits naturels de plantes pour la prévention de l'acier contre la corrosion acide,
- Le second chapitre introduit les principales méthodes d'étude des inhibiteurs ainsi que les conditions expérimentales adoptées.
- Le troisième chapitre est dévolu à l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait de la plante *Spergularia Rubra* vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X70 en milieu acide chlorhydrique HCl 1M par des techniques électrochimiques et d'analyse de surface,
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail.

CHAPITRE 1
CORROSION DES ACIERS

Les recherches sur la corrosion et la prévention de la corrosion ont reçu une attention considérable ces dernières années en raison de l'utilisation accrue des métaux dans tous les domaines de la vie et de l'industrie. La corrosion est une détérioration du métal qui entraîne des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables. Cependant, l'emploi des techniques de protection contre la corrosion des aciers est indispensable.

1.1. Généralités sur la corrosion

1.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une détérioration irréversible et spontanée du métal ou de l'alliage par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. En général, la corrosion des métaux peut être définie comme la perte inévitable des propriétés fonctionnelles des dispositifs métalliques lors de l'interaction avec certains éléments présents dans l'environnement. En particulier les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion.

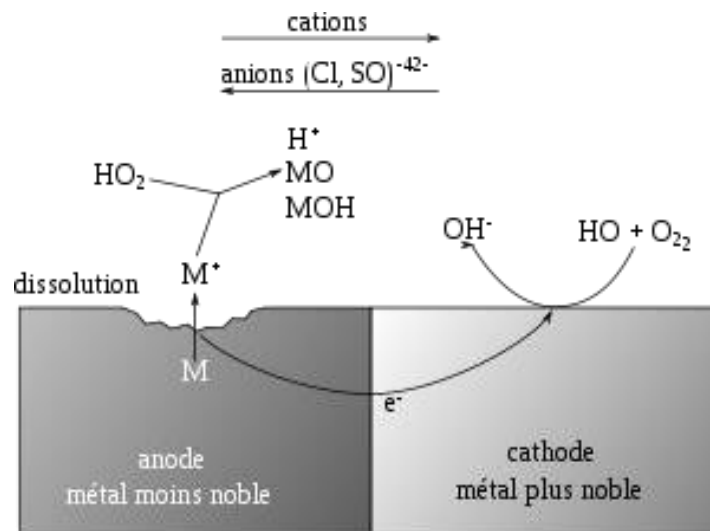


Figure 1.1. Aspects généraux de la corrosion [7].

1.1.2. Les types de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion.

1.1.2.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction uniquement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un fluide non électrolyte. L'oxydation d'un acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est considérée comme une corrosion chimique.

1.1.2.2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte, Elle est accompagnée par la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

1.1.2.3. Corrosion biochimique

Ce type de corrosion correspond à une attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [8].

1.1.3. Les formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion ont été identifiées.

1.1.3.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est caractérisée par un taux de corrosion relativement uniforme sur l'ensemble d'une surface exposée. Ce type de corrosion est habituellement prévu pour les pièces faisant partie d'élément structural qui peuvent être sacrifiés au fil du temps, mais elle affecte tous les métaux communs.

1.1.3.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est marquée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (acier inoxydable, les alliages d'aluminium). Cette forme de corrosion comprend

au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou la propagation.

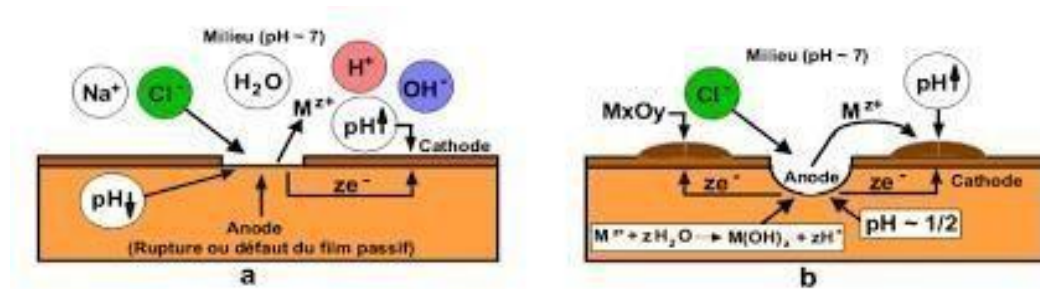


Figure 1.2. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

1.1.3.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique appelé aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux en contact et entraîne une corrosion du métal le moins noble (anode) avec une résistance à la corrosion du métal le plus noble (cathode).

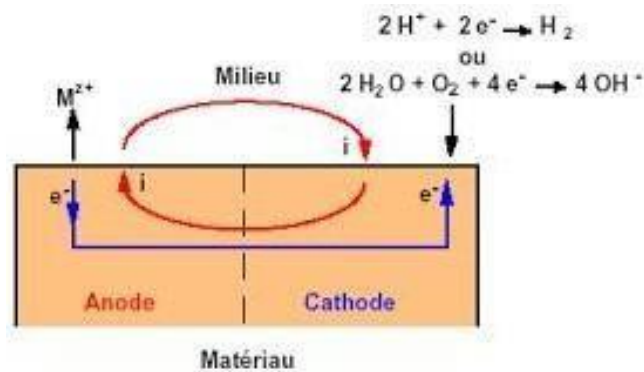


Figure 1.3. Représentation schématique d'une pile de corrosion.

1.1.3.4. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains des cristaux de l'acier, causé par des différents physico-chimiques entre le centre et les bords du grain.

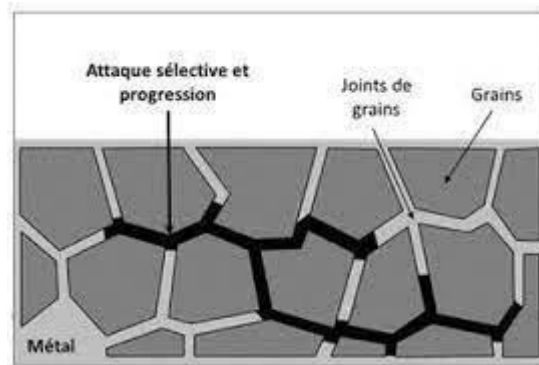


Figure 1.4. Corrosion intergranulaire.

1.1.3.5. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. C'est un phénomène qui se développe dans des zones confinées, telles que les interstices et les recoins. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.



Figure 1.5. Corrosion caverneuse [9].

1.1.3.6. Corrosion sous contrainte (stress corrosion)

Correspond à une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique, qui peut se développer jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique.

1.1.3.7. Corrosion par érosion

On rencontre le phénomène de l'érosion principalement dans les conduites de gaz. Ce phénomène est dû au déplacement des particules solides, sables et produits de corrosion à la vitesse du gaz, qui « rabotent la surface interne de la conduite provoquant une réduction

de l'épaisseur. Le phénomène de l'érosion est particulièrement intense au niveau des coudes à faible rayon de courbure [10].

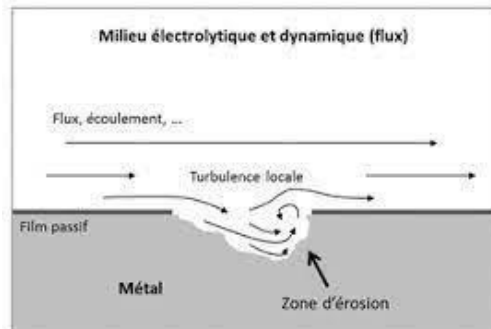


Figure 1.6. Corrosion par érosion.

1.1.3.8. Corrosion sélective

La corrosion sélective est très dangereuse parce qu'elle est indétectable. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [11].

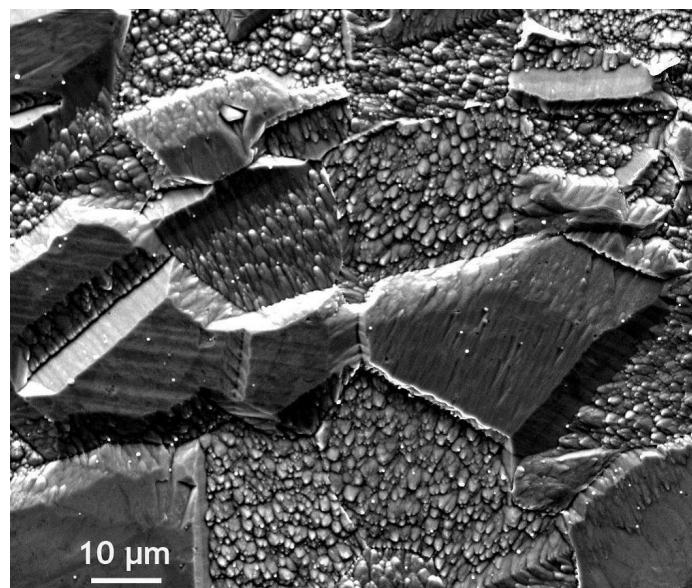


Figure 1.7. Corrosion sélective.

1.1.4. Les facteurs de la corrosion

Bien que la corrosion soit un processus spontané, sa nature et sa vitesse dépendent largement de plusieurs facteurs, qui peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion [12].

| Facteurs du milieu corrosif | Facteur métallurgique | Facteur définissant les conditions d'emploi | Facteurs dépendant du temps |
|---|--|---|---|
| -Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -pression | -Composition de l'alliage -Procèdes d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique | -Etat de surface -Forme de pièces -Emploi d'inhibiteur -Procèdes d'emballage | -Vieillessement -Tension mécanique -Modification des - revêtements protecteurs. |

1.1.5. Les paramètres physico-chimiques

1.1.5.1. Le pH

Le rôle du pH dans les phénomènes de corrosion est relativement bien connu à ce jour, la susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte, une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques.

Les diagrammes d'équilibre potentiel-pH, dits de Pourbaix, montrent que suivant le potentiel et l'acidité ou la basicité du milieu, notamment en solution aqueuse le métal peut se corroder, se passiver ou encore rester stable thermodynamiquement (état d'immunité), en milieu acide le fer se corrode alors qu'il se passive en milieu basique.

La présence des substances chimiques telles que : CO_2 , H_2SO_4 , HCl , H_2S , etc. conduit à une acidification de l'eau contenue dans le brut. Lorsque, le pH est dans le domaine acide ($\text{pH} < 4$), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente. Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion. Si le pH est élevé ($\text{pH} > 10.5$), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces type anionique telles que HFeO_2^- .

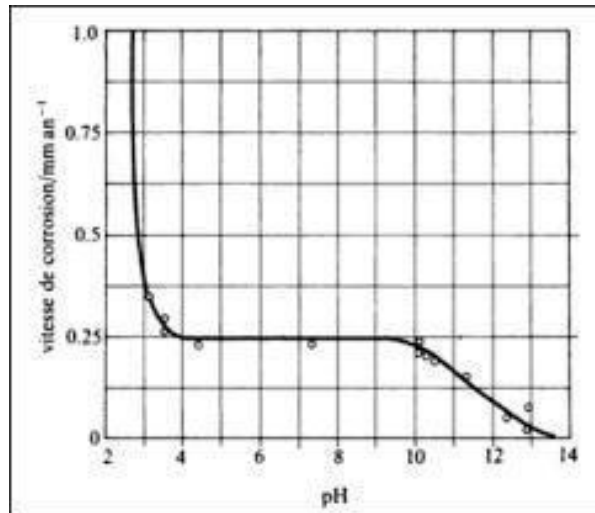


Figure 1.8. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH [13].

1.1.5.2. La température

La corrosion fait intervenir différentes réactions chimiques et surtout électrochimiques, leurs vitesses dépendent de la température puisque les processus élémentaires sont activés thermiquement. Dans la pratique industrielle, on considère souvent que la vitesse de corrosion est doublée lorsque la température s'élève de 10 à 20°C. Dans tous les cas, globalement plus la température est élevée plus la vitesse de corrosion est importante. Il s'agit d'une première approximation qui ne prend pas en compte en particulier la transition active ou passive des métaux passivables.

Dans le cas de la diffusion rencontrée en présence d'oxygène dissous dans l'eau, plus la température est élevée plus la diffusion est rapide, d'où la vitesse de corrosion est importante. La loi d'Arrhenius interprète bien le phénomène :

$$V_{\text{corr}} = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (1.1)$$

V_{corr} : Vitesse de corrosion en (A.m⁻²)

E_a : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en (J.mol⁻¹)

A : Facteur pré exponentiel

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue

Dans un récipient, laissant l'oxygène s'échapper, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à 80°C et chute ensuite à une valeur nettement plus faible. Cette diminution est liée à la solubilité de l'oxygène. Alors que, dans un système clos, l'oxygène ne peut pas s'échapper et la vitesse de corrosion continue à augmenter avec la température jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé.

Quand la réaction de corrosion est contrôlée par le dégagement d'hydrogène, l'augmentation de la vitesse de corrosion double pour chaque intervalle de 30°C. Cependant l'importance de l'influence de la température diffère en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [13].

1.1.6. Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides

L'acier au carbone est énormément utilisé comme matériau de construction principal dans diverses installations industrielles telles que les systèmes de tours de refroidissement, les réservoirs de stockage, la fabrication d'oléoducs et de gazoducs, les puits de pétrole, les chaudières, les ponts, etc.

D'autre part, les solutions acides sont fréquemment utilisées dans les processus industriels tels que le décapage, le détartrage, le décalaminage pour éliminer la rouille et le tartre formés à la surface des aciers, en particulier comme solutions de nettoyage des puits de pétrole, car elles constituent l'option la plus économique. La nature agressive de ces acides provoque la dissolution du matériau lors du nettoyage, ce qui entraîne une dégradation du substrat métallique.

La corrosion est aujourd'hui responsable d'un grand nombre de dégâts économiques et environnementaux et touche de nombreux domaines. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui représente environ à 150 millions de tonnes par ans, ou encore 5 tonnes par seconde.

Les pertes entraînées par la corrosion sont importantes. Parmi les pertes directes : le coût du revêtement protecteur, le remplacement des matériaux corrodés et parmi les pertes indirectes : réparation, perte de production. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel. Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé.

Ces pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [14].

1.1.7. Lutte contre la corrosion

Différentes mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre la corrosion en milieux acides. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception d'une installation, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie.

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

Cependant, selon le cas, le choix de l'emploi des inhibiteurs de corrosion est une approche favorable afin d'éviter la destruction catastrophique des métaux et alliages dans les milieux corrosifs. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original de lutte contre la corrosion, ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse [15].

1.2. Généralités sur l'inhibition de la corrosion

1.2.1. Définition des inhibiteurs

La définition d'un inhibiteur de corrosion par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : « un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [15].

En fait, à cause de la grande variété des systèmes matériau / environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié, le développement de nouveaux inhibiteurs a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie

Le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques, est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action [16].

1.2.2. Fonctions essentielles

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères :

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.
- Peu onéreux [16].

1.2.3. Condition d'utilisation

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

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

-Protection temporaire : pendant une période où 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 [16].

1.2.4. 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 sanitaire, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- ❖ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. À tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

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

❖ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [17].

1.2.5. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteur organique ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteur cathodique, anodique ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principe d'action (adsorption et/ou formation d'un film) [16].

1.2.5.1. La nature des molécules de l'inhibiteur

a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont efficaces pour ralentir la corrosion, sous des conditions précises ; ces derniers s'adsorbent sur la couche de métal et agissent sur le processus anodique et/ou cathodique en fixant les groupements fonctionnels sur la surface qui sont les radicaux : amine (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH) ou carboxyle, (-COOH), etc.

b) Les inhibiteurs minéraux

Considérés comme néfastes pour l'environnement, ce sont des produits de dissociation en solution (anion ou cation) assurent l'inhibition en milieu neutre. Ce sont principalement les axo-anion de type MO_y^{z-} tels que les chromates et les phosphates ou encore des cations comme Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH⁻) [17].

1.2.5.2. Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique)

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer :

- ✓ Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité du courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- ✓ Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- ✓ Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

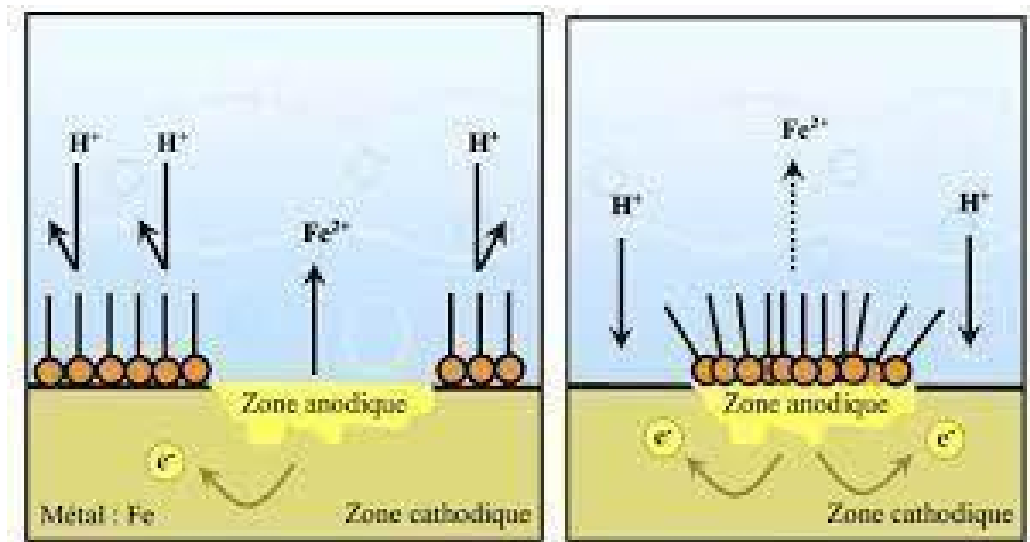


Figure 1.2.1. Formation des couches barrières en milieu acide [18].

1.2.5.3. Mode d'action interfaciale

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être adsorbés à la surface des substrats métalliques et former un film mince protecteur avec effet inhibiteur ou augmenter le potentiel de la surface métallique de sorte que le métal pénètre dans la région de passivation où se forme un film d'oxyde naturel.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se

fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux qui agissent par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur [19].

1.2.5.3.1. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type de l'électrolyte.

a) Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux liaisons de type de Van der Waals qui se créent entre les ions ou le dipôle inhibiteur ou la surface du métal électriquement chargé. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [19].

b) Adsorption chimique

L'adsorption chimique est le type d'interaction le plus important qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal et conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Ils font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique. C'est un processus lent et irréversible (ou difficilement réversible), qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables (des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes) car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes, même pour des températures élevées. La molécule agit généralement comme donneur et le métal comme accepteur, par l'intermédiaire des sous-couches « d » non remplies, s'il s'agit d'un métal de transition. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice peuvent provenir d'un doublet non apparié sur l'azote, le soufre, l'oxygène etc., ou d'une liaison π (double liaison, triple liaison) [20].

1.2.5.3.2. Isothermes d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isotherme classique telle que : Langmuir, Temkin, et Frumkin [13].

a) Isotherme de Langmuir

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

$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.2.1)$$

Les hypothèses de ce modèle sont suivantes :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules quittant la surface (adsorption réversible) [17].

b) Isotherme de Temkin

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

$$K_{ads} C = \exp(-2a\theta) \quad (1.2.2)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et C_i la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$. Cette variation doit être linéaire.

c) Isotherme de Frumkin

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

$$K_{\text{ads}} C = \exp(-2a\theta) \quad (1.2.3)$$

Le paramètre a exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si " a " est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si " a " est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [15].

1.2.5.3.3. Énergie libre d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) est déterminée en connaissant les valeurs de la constante d'équilibre (K_{ads}) calculées à partir des isothermes d'adsorption correspondantes, par la formule suivante : [21]

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(K_{\text{ads}} \cdot C_{\text{Solvant}}) \quad (1.2.4)$$

où C_{Solvant} est la concentration molaire du solvant (dans le cas de l'eau, la valeur est toujours de $55,5 \text{ mol L}^{-1}$), K_{ads} est la valeur de la constante d'équilibre du processus d'adsorption, R est la constante de gaz parfait et T est la valeur de température absolue.

Les paramètres thermodynamiques $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ et $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (1.2.5)$$

Avec ΔH° et ΔS° sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie du processus d'adsorption.

1.2.6. Inhibition de corrosion de l'acier en milieu acide

Durant les trois dernières décennies, en raison de leur effet nocif pour l'homme et l'environnement, les composés inorganiques ont perdu leur lustre en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux, laissant la place à des composés organiques moins nocifs qui ont suscité un intérêt considérable de la part des chercheurs compte tenu de la tendance à la hausse des recherches publiées chaque année dans ce domaine (Figure 2.1).

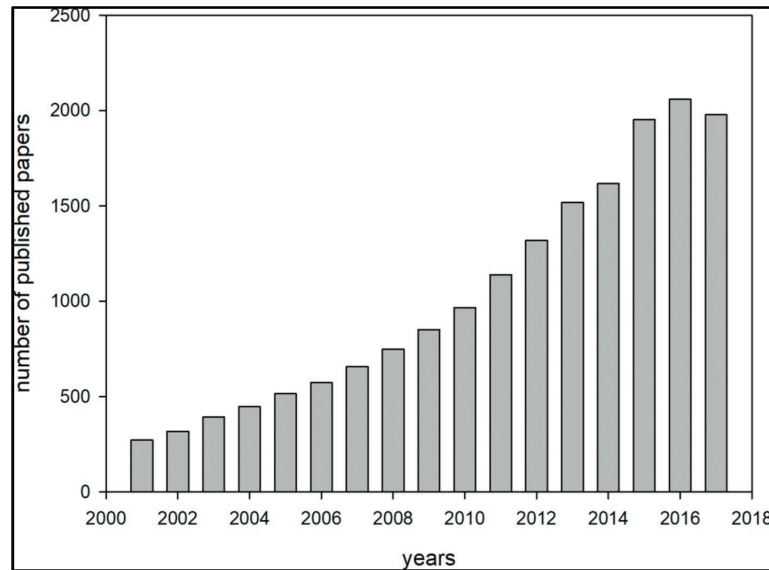


Figure 1.2.2. Nombre d'articles publiés sur les inhibiteurs de corrosion organiques par année de publication.

D'après la littérature, on peut conclure que le mécanisme d'inhibition de la corrosion est basé sur des interactions donneur-accepteur entre les molécules organiques inhibitrices et la surface métallique. Les molécules inhibitrices 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. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs de corrosion, 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 groupes fonctionnels [13].

1.2.7. Limitation des inhibiteurs classiques

Divers inhibiteurs sont constamment développés pour résoudre les problèmes de corrosion dans divers environnements agressifs. Néanmoins, un problème majeur était immédiatement lié à leur toxicité. La plupart des inhibiteurs actuels ou leurs formulations ne répondent plus aux exigences car leurs principaux ingrédients actifs peuvent être nocifs s'ils sont rejetés dans l'environnement. En effet, leur impact négatif sur la vie humaine et l'environnement naturel a nécessité l'arrêt de leur utilisation [22].

1.2.8. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles (Végétales)

De nombreux chercheurs ont étudié l'application des produits végétaux en qualité d'inhibiteurs de corrosion des métaux dans différents milieux agressifs.





Les substances végétales représentent une source inépuisable d'inhibiteurs vert (de remèdes et d'antioxydants) grâce à leurs principes actifs qui contiennent alcaloïdes, flavonoïdes, hétérosides, quinones, vitamines, etc., et huiles essentielles.





Les plantes sont des composés naturels ayant plusieurs propriétés physiques, chimiques et même biologiques. Les extraits de ces substances sont généralement utilisés dans le domaine médical tel que dans la fabrication des produits pharmaceutiques. Ils sont écologiques, non toxiques, moins coûteux et facilement biodégradables.

Les extraits de plante contiennent une grande variété de composés organiques qui peuvent être facilement adsorbés sur la surface du métal, formant ainsi des films protecteurs. Riggs a montré que les paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs organiques sont : la structure géométrique , la longueur de la chaîne carbonée, le type de liaison à travers 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 [23].

À ce jour plus de 4000 articles traitent des extraits naturels des différentes parties de plantes (tige, feuille) comme inhibiteur de corrosion des métaux et alliages dans différents milieux agressifs. Nous présentons, ci-dessous un tableau récapitulatif de certaines substances naturelles ou végétales suggérées et testés comme inhibiteurs verts de corrosion en solutions acides (tableau 1.2.1).

Tableau 1.2.1. L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans les milieux acides.

| Inhibiteur | Milieu | Métal | E (%) | Référence |
|---|-----------|------------------|------------------|-----------|
| <p>MurraKoenigii</p>  | 1M HCl | Acier Ordinaire | 84.6 % | [24] |
| <p>Jasminum nudiflorum Lindl</p>  | 1M HCl | Acier au Carbone | 93.6 % à 1g/l | [25] |
| <p>Agania Spinosa</p>  | 1M HCl | Acier ordinaire | 97.3 % à 5g/l | [26] |
| <p>Siparuna Guianensis</p>  | 1M HCl | Acier au carbone | 88,08% à 2g/l | [27] |

| | | | | |
|--|-----------|------------------|------------------|-------------|
| <p>Acalypha Torta</p>  | 1M HCl | Acier ordinaire | 79% à 50mg/L | [28] |
| <p>Geissospermum</p>  | 1M HCl | Acier ordinaire | 91% à 1000ppm | [29] |
| <p>Tabernaemontana Divaricata</p>  | 1M HCl | Acier au Carbone | 92% à 100 mg/L | [30] |
|  | 1M HCl | Acier au Carbone | 95% à 500ppm | [31] |

1.2.9. Matière végétale a étudié : Spargularia Rubra

Spargularia Rubra est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle de la famille des caryophyllacées.

❖ Noms communs

Spergularia rouge, sabline rouge, calcaire, fleur de sable, casse pierre et fatete alhjar c'est le nom le plus populaire en Algérie.

❖ Nom scientifique

Spergularia Rubra L Jet Pest [32].

1.2.9.1. Description de la plante

Spergularia Rubra est une plante herbacée annuelle, bisannuelle ou vivace, a racine verticale et fine ou quelque peu lignifiée. Tige de 5 à 26 cm, généralement glabres, diffuses ou parfois fasciculées, cespiteuses, décombantes ou couchée, s'enracinant parfois à la base. Feuilles 4-45 sur 0,4-1,5 mm, aristées, souvent très denses ; stipules lancéolées, acuminées, argentées, très visibles sur les jeunes pousses.

Inflorescence glandulaire-pubescente, avec les bractées supérieures généralement au moins deux fois plus longues que les stipules ; pédicelles non capillaires, généralement un peu plus longs que les calices. Sépales de 2,5 à 4 mm, pubescents glanduleux. Pétales plus courts ou subégaux aux sépales, uniformément roses. Etamines 5 à 10. Fruit capsule 3-4 à 5 mm, subégal aux sépales. Graines de 0,4-0,6 mm, brun foncé, aptères, finement papilleuses, tuberculées ou granuleuses [33,34]. Il se reproduit par graines [35].



Figure 1.2.3. Les différentes parties de la plante *Spergularia Rubra*.

1.2.9.2. Récolte de la plante

La *Spergularia Rubra* est généralement récoltée au printemps, au début de la floraison. Cependant la période de floraison de la plante dure de la fin du mois d'avril au début du mois de septembre [36].

1.2.9.3. Classification

La *Spergularia* rouge fait partie de la famille des caryophyllacées, une grande famille de plantes herbacées.

| | |
|----------------------|---|
| ➤ Règne | Plantae |
| ➤ Division | Magnoliophyta |
| ➤ Ordre | Caryophyllales |
| ➤ Super ordre | Caryophyllanae |
| ➤ Famille | Caryophyllacées |
| ➤ Genre | <i>Spergularia</i> |
| ➤ espèce | <i>Spergularia Rubra</i> L ou <i>Arenaria Rubra</i> L |
| ➤ Classe | Rosopsida |
| ➤ Sub classe | Caryophyllidae |
| ➤ Sexe | Spergularia [32,36]. |

1.2.9.4. Habitat

Spergulaire rouge aime la lumière et les sols secs, acides et pauvres en nutriments. On la trouvera donc dans des milieux ouverts sur sol acide comme les landes, les chemins forestiers dans des bois sablonneux, pierreux et certaines friches.



Figure 1.2.4 : La photo de la plante *Spergularia Rubra*

1.2.9.5. Propriétés de la plante

- Elle est utilisée comme diurétique.
- Purifiante pour les cas de rhumatisme.
- Recommandée pour les problèmes de vessie, la cystite et la dysurie.
- Dissous les calculs rénaux.
- Hyper uricémie.
- Faire disparaître les taches de rousseur et sombre du visage, (usage externe).
- Aide à soulager la douleur de la goutte et des articulations [32].

1.2.9.6. Usage médicinal de la plante

Bien que peu connue dans nos régions comme plante médicinale, la *Spergularia* est réputée comme étant efficace dans la dissolution des calculs rénaux et le traitement des infections urinaire comme la cystite ou les coliques néphrétiques. En réduisant l'acide urique, elle serait bénéfique dans les crises de goutte et des rhumatismes.

Autrefois on la réduisait en poudre et on la mélangeait à l'huile d'olive. La mixture ainsi obtenue était ensuite étalée sur le visage pour faire disparaître les taches de rousseur [33].

1.2.9.7. Les substances actives et les composants principaux de la plante

- Coumarines
- Flavonoïdes
- Sels alcalins, carbonates de sodium et de potassium ont une action brisée et fondue des calculs rénaux
- Tanins
- Saponosides
- Composés réducteurs
- Quinones libre
- Terpenoïde [37].

➤ Les tanins

Les tanins sont connus depuis la plus haute antiquité. Historiquement, l'importance des plantes contenant des tanins est liée à leurs propriétés de tannage du cuir. Les conséquences du tannage sont la formation de liens entre les fibres de collagène de la peau

qui lui confèrent une résistance à l'eau, à la chaleur et à l'abrasion. Cette capacité qu'ont les tanins de se combiner aux macromolécules explique leur pouvoir de précipiter la cellulose, les pectines et les protéines.

Les tanins sont dérivés de l'acide gallique et d'autres acides polyphénoliques. Ils résultent de l'estérification, par ces acides, des fonctions alcooliques du glucose. Leur structure chimique est très variable mais comporte toujours une partie polyphénolique.

➤ **Les flavonoïdes**

Les flavonoïdes sont des pigments végétaux universels. Généralement hydrosolubles, ils sont responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. Quand ils ne sont pas directement visibles, les flavonoïdes contribuent à la couleur en agissant comme des co-pigments tels que les flavones incolores. Les flavonoïdes sont aussi ubiquitaires dans la cuticule des feuilles et l'épiderme cellulaire ou ils assurent la protection des tissus contre les dommages causés par les radiations UV.

➤ **Les saponines**

Les saponines sont des métabolites secondaires synthétisés naturellement par les végétaux. Ils sont caractérisés par leurs propriétés tensioactives : ils se dissolvent dans l'eau en formant des solutions moussantes.

La plupart des saponines ou saponosides présentent des propriétés hémolytiques et sont toxiques à l'égard des animaux à sang froid, principalement les poissons. Ces propriétés n'étant pas communes à tous les saponines, elles ne peuvent être prises en compte dans une définition de ces composés. [35].

➤ **Les coumarines**

Ce sont des substances chimiques aromatique, se trouvent dans de nombreuses espèces végétales et possèdent des propriétés très diverses, ils ont un effet relaxant, calmant, anticoagulant [38].

I.3.1.8. Synthèse bibliographique sur la composition chimique de la *Spergularia Rubra*

L'utilisation de substances naturelles est généralement préférée aux substances synthétiques car elles sont généralement considérées comme respectueuses à l'environnement.

La *Spergularia Rubra* est distribué partout dans le monde, étant donné que son infusion est utilisée comme diurétique. Malgré sa grande utilisation, les activités antidiabétiques, anticholinestérases et antioxydants de cette espèce n'ont pas été évaluées et sa composition chimique est à peine connue [33].

Ibrahim Tegin et al, [39] ont étudié l'activité antioxydant (DPPH %), de l'extrait de *Spergularia Rubra*, la teneur totale en phénols (méthode Folin Ciocalteu) et le profil des composés phénoliques (LC-MS/MS) de l'extrait méthanolique de la plante *Spergularia rubra* collectée dans cinq localités différentes de Siirt ont été analysé. Selon les résultats obtenus, la teneur totale en phénols varie de 4,33 à 13,16 mg d'acide gallique/ml d'extrait. L'activité antioxydante de cet extrait était très appréciable.

J.Vinholes et al [33], leur travail a été étudié sur l'extrait de *Spergularia Rubra*. Trente-six composés phénoliques ont été déterminés par HPLC-DAD, comprenant du C-glycosyl non acylé flavones (38 %), flavones C-glycosyl acylées avec des acides aromatiques (36 %), flavones C-glycosyl acylées avec acide aliphatique (13 %) et 10 % correspondaient à des flavones C-glycosyl avec une acylation mixte. Acides organiques (acides oxalique, citrique, malique, quinique et fumarique) et des acides gras (acides azélaïque, myristique, palmitique, linoléique, linolénique et stéarique) sont décrits pour la première fois.

F. Ferrères et al, [40] ont déterminé la présence des flavones de *Spergularia Rubra* par la chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (MS) La combinaison des données de temps de rétention (Rt), d'ultraviolet (UV) et de MSn des composés a révélé leur nature de flavone C-glycosyle, étant des dérivés de lutéoline, d'apigénine et de chrysoeriol. Dix flavones non acylées ont été identifiées, dont six sont décrites pour la première fois (une 7-O-glycosyl-6, 8-diC-glycosyl flavone, quatre 6,8-diCglycosyl flavones et une 2"-O -glycosyl-6-C-glycosyl flavone). Vingt-six dérivés acylés ont également été trouvés pour la première fois. Ces composés sont regroupés en trois classes, à savoir les flavones C-glycosyl acylées avec des acides aliphatiques, avec des acides aromatiques ou avec une acylation mixte. Le premier groupe est caractérisé par la présence d'une flavone 6,8-diC-(acétyl) glycosyle, de quatre flavones 6,8-diC-(malonyl) glycosyle et de deux flavones 7-O-glycosyl-6,8-diC-(malonyl) glycosyl flavones, tandis que dans la seconde, douze 6,8-diC- (acyl) glycosyl flavones et deux 7-O-glycosyl-6,8-diC-(acyl) glycosyl flavones sont décrites. La dernière classe contenait cinq 6,8-diC-(malonyl, acyl) glycosyl flavones. Aucun travail antérieur n'a décrit la présence de flavones C-glycosyl acylées avec des acides aliphatiques dans ce genre.

CHAPITRE 2 :
MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ÉTUDE DES INHIBITEURS DE
CORROSION

2.1. Methode d'étude des inhibiteurs de corrosion

Ce chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales et d'analyse utilisées dans cette étude. En second lieu, une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Les méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non.

2.1.1. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont les plus couramment utilisées pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elles apportent d'intéressantes informations quant au mécanisme d'action d'inhibition de la corrosion.

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories distinctes : les méthodes stationnaires (méthode de Tafel) et les méthodes non-stationnaires dites transitoires (Spectroscopie d'impédance électrochimique).

2.1.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans une solution aqueuse, il prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel mixte, potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion. Il correspond à la différence du potentiel entre la solution et le métal. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, il est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution [41].

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit d'un côté, des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, etc., et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire d'autre côté. Elle renseigne aussi, sur la nature du mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens d'évolution du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, pas ou peu de variation est observée [42,43].

2.1.1.2. Méthode de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique).

L'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée.

Pour la branche anodique ($E \gg E_{\text{corr}}$)

$$\Rightarrow i_a = i_{\text{corr}} \cdot \exp [(2.3 (E - E_{\text{corr}}) / b_a)] \quad (2.1)$$

$$\Rightarrow E - E_{\text{corr}} = a + b \log (i) \quad (2.2)$$

$$\eta_a = a + b \log (i) \quad (2.3)$$

Ou

η_a : surtension anodique.

a : l'ordonnée à l'origine

Pour la branche cathodique ($E \ll E_{\text{corr}}$)

$$\Rightarrow i_c = -i_{\text{corr}} \cdot \exp [(- 2.3 (E - E_{\text{corr}}) / b_c)] \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow E - E_{\text{corr}} = a' + b' \log (i') \quad (2.5)$$

$$\eta_c = a' + b' \log (i') \quad (2.6)$$

Les équations (2.3) et (2.6) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\log (i) = f(E)$] doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel ».

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité du courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité du courant et le potentiel (Figure 2.1) [42].

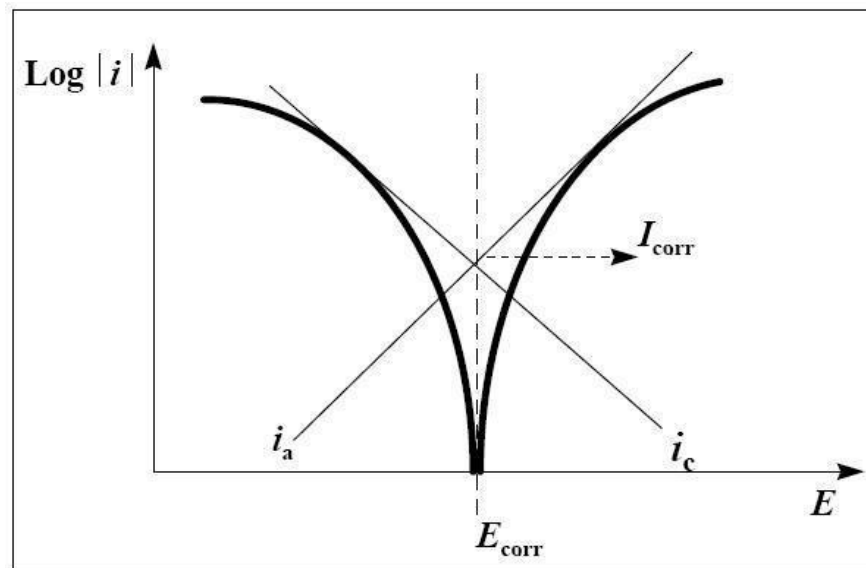


Figure 2.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

2.1.1.3. Spectrométrie d'impédance électrochimique

La spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique qui permet d'analyser plus finement les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface du métal. Il semble qu'elle soit la méthode la plus adaptée à l'étude d'un système électrochimique en fonction du temps [45].

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évolution du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, etc.), l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique et l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps [42].

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré. Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant - tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (2.7).

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad (2.7)$$

Avec: $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \Phi) \quad (2.8)$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe et qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad (2.9)$$

$$\text{Et} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (2.10)$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, Φ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (2.11)$$

$$\text{Et } \Phi = \tan^{-1} Z_j / Z_r \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \Phi. \quad (2.12)$$

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) = |\Delta E| \exp(j\omega t) / |\Delta I| \exp(j(\omega t + \Phi)) = |Z| \exp(j\Phi) \quad (2.13)$$

Dans l'équation (2.13), $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance et Φ l'angle de déphasage [45].

Diagrammes d'impédance

Diagramme de Nyquist

C'est une représentation dans le plan complexe avec deux axes perpendiculaires. En abscisses est portée la partie réelle de l'impédance $Z' = Z \cos \omega$, tandis qu'en ordonnée, c'est la partie imaginaire $Z'' = Z \sin \omega$ et cela pour différentes fréquences. La figure 2.2 indique un demi-cercle qui coupe l'axe réel en deux points, chacun de ces points correspond à une résistance. Pour les fréquences les plus élevées le point de concours donne la résistance ohmique R_e de la solution et pour les fréquences les plus faibles, celui-ci correspond à la somme de $R_e + R_t$ [46].

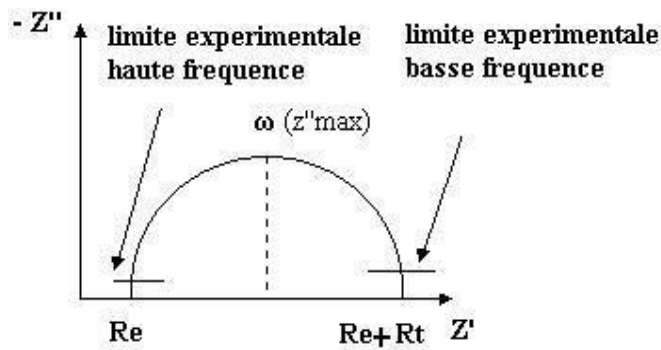


Figure 2.2. Diagramme de Nyquist d'une réaction sous contrôle d'activation.

La fréquence correspondant au maximum de la partie imaginaire permet d'atteindre C_d en appliquant la relation :

$$WZ_{\max} = \frac{1}{C_d R_t} \quad (2.14)$$

Cette même fréquence donne aussi la valeur de R_t Par la relation :

$$R_t = |Z_{\max}| \operatorname{tg} \omega \quad (2.15)$$

La résistance de transfert de charge R_t , est identique à la résistance de polarisation R_p . Le diamètre du demi-cercle donne la résistance de polarisation. À partir de l'équation de STERN-GEARY on obtient au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion.

2.1.2. Techniques de caractérisation et d'analyse de surface

➤ Spectroscopie UV-Visible

L'analyse par spectroscopie ultraviolet/visible (UV/Vis) est une technique très pratique pour la caractérisation des substances chimiques. Elle est basée sur l'absorption des rayonnements par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm. C'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative via la loi de Beer-Lambert. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde, il est le plus souvent présenté par l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

➤ **Spectroscopie Infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge (IR) est l'une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées pour la caractérisation des molécules organiques. La région du spectre IR qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le phénomène d'absorption dans l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Les deux types de vibration moléculaires les plus importants sont l'élongation et la déformation. Les radiations dont les nombres d'onde sont inférieurs à 100 cm^{-1} , sont absorbées et converties par une molécule organique en énergie de rotation moléculaire. Cette absorption est quantifiée ; dès lors, un spectre moléculaire rotationnel se compose de raies discrètes. Dans un spectre IR, la position d'une bande est identifiée par son nombre d'onde et les intensités des bandes peuvent être exprimées soit en transmittance (T) soit en absorbance (A).

➤ **Microscopie à force atomique (AFM)**

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy) est une technique de microscopie à champ proche basée sur la mesure des forces attractives ou répulsives entre une pointe fine et la surface de l'échantillon. Son principe consiste à cartographier la surface en balayant la surface de l'échantillon avec la pointe et en mesurant la force d'interaction locale entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface. Un profil morphologique de la surface est ainsi reconstitué. Étant donné que l'AFM est basée sur des mesures de forces, il n'est pas nécessaire que l'échantillon soit électriquement conducteur, ce qui rend la technique AFM très attrayante et applicable à n'importe quel échantillon.

Les micrographies AFM sont utilisées pour confirmer l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique sous la forme du film très mince. Cette technique fournit des informations quantitatives sur la morphologie des surfaces métalliques sans et avec inhibiteur par l'intermédiaire du paramètre de la rugosité. Le pouvoir inhibiteur est affirmé par un abaissement considérable de la rugosité.

2.2. Conditions expérimentales

2.2.1. Matériau

Le matériau utilisé est un alliage fer-carbone, nuance X70 très utilisé dans le domaine pétrolier. La composition chimique est obtenue par la spectrométrie à étincelle (FOUNDRY-MASTER Pro/OXFORD INSTRUMENTS 17.07.0187) les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2.1. Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier au carbone X70.

| Eléments | C | Si | Mn | P | Nb | Cr | Ni | Al | Cu | Fe |
|---------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|
| % massique | 0,074 | 0,030 | 1,69 | 0,014 | 0,043 | 0,028 | 0,018 | 0,02 | 0,016 | 98,067 |

2.2.2. Préparation des échantillons

Pour assurer le contact électrique entre l'interface métal/solution et la chaîne de mesure, un fil est soudé au centre de la pièce métallique de forme circulaire. L'ensemble est enrobé dans une résine thermodurcissable (Araldite) à base de méthacrylate de méthyle, de manière à ne laisser exposer à l'électrolyte que la section droite de l'échantillon, de 1 cm².

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode qui est réalisé à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (280, 400, 600 et 1200 mesh). Après le polissage, l'électrode subit un dégraissage avec de l'éthanol, suivi d'un rinçage à l'eau distillée. L'échantillon est alors fixé sur le couvercle de la cellule puis immergé rapidement dans l'électrolyte.



Figure 2.3. Les étapes de la préparation des échantillons.

2.2.3. Solution corrosive

Notre étude est réalisée en milieu corrosif d'acide chlorhydrique 1 M, préparé à partir d'une solution commerciale HCl (Merck 37 %) et de l'eau bidistillée.



Figure 2.4. Préparation de la solution corrosive.

2.2.4. Inhibiteur

Toute la partie aérienne séchée de la *Spergularia Rubra* (Sabline rouge) a été utilisée pour cette étude. L'identification de la plante a été assurée par le botaniste docteur METTAI professeur à l'université Saad Dahlab de Blida.



Figure 2.5. Sabline rouge séché.

Nous avons opté pour une extraction type acide étant donné que le milieu d'emploi est acide (HCl 1M). Les parties aériennes séchées de la *Spergularia Rubra* ont été pesées, trempées dans une solution de HCl 1 M, puis maintenues pendant une nuit sous agitation. Par la suite, les solutions ont été filtrées, centrifugées et stockées pour utilisation principale des extraits.



Figure 2.6. Extraction et filtration de l'inhibiteur.

2.2.4.1. Caractérisation de l'inhibiteur

a) Criblage phytochimique

La révélation de certaines familles chimiques présentes dans l'extrait aqueux de feuilles de *Spergularia rubra* a été réalisée grâce à des tests de détection chimique décrits dans les travaux de certains chercheurs [37] et [47].

➤ Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés sont :

- Acide chlorhydrique (HCl)
- Magnésium (Mg)
- Chlorure de fer (FeCl₃)
- Chloroforme (CHCl₃)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)
- Acide sulfurique (H₂SO₄)
- Chlorure mercurique (HgCl₂)
- L'iodure de potassium (KI)
- Le diiode (I₂)

Et le solvant utilisé étant l'eau distillée (H₂O).

➤ Préparation de l'extrait aqueux

Une dose de 5g de la plante séchée et broyée a été extraite par infusion dans 50 ml d'eau distillée. Après agitation pendant 15 minutes, l'extrait aqueux est d'abord récupéré après filtration du mélange à l'aide du papier filtre. On obtient ainsi un extrait caractérisé par une couleur grisâtre, qui est considéré comme l'extrait brute.

Dans cette solution, les différents composés chimiques recherchés sont les flavonoïdes, les tanins, les saponines, les coumarines, les quinones, les terpenoïdes et les composés réducteurs.

❖ Flavonoïde

A 2 ml de l'extrait, nous avons ajouté quelque goutte d'acide chlorhydrique (HCl) concentrée et 0,03g de magnésium (Mg). Nous avons constatés l'apparition d'une couleur rouge brique. Donc cela indique la présence de flavonoïde.

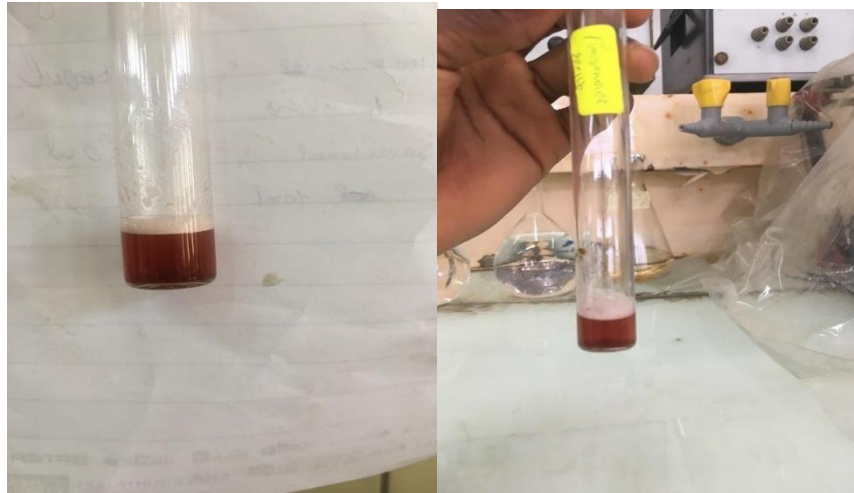


Figure 2.7. Flavonoïde.

❖ Tanin

A 2ml de l'extrait nous avons ajoutés 3 gouttes de la solution du chlorure de fer (FeCl_3) à 1%. Nous avons constaté l'apparition d'une couleur verte foncée. Donc cela indique la présence des tanins.

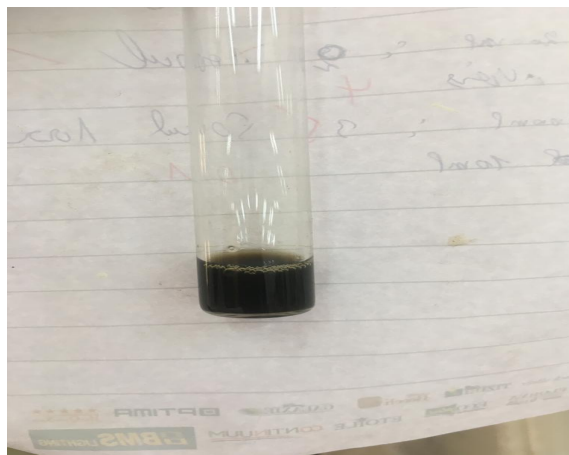


Figure 2.8. Tanins.

❖ Saponine

A 5 ml de l'extrait nous avons ajouté 10 ml de l'eau distillée, le tout est agité avec énergie en position horizontale pendant 15 secondes, et laissé pendant 15 mn. Après nous avons remarqués la persistance de la mousse d'au moins 5 cm pendant 15 minutes. Ce qui indique la présence des saponines.

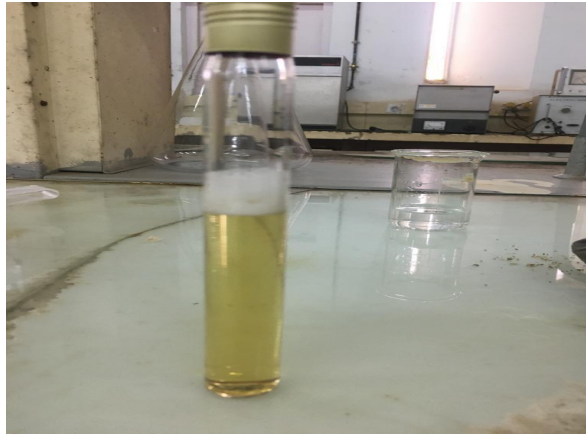


Figure 2.9. Saponine.

Quinone libre

A 1 ml de l'extrait nous avons ajouté 5 gouttes de la solution de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1%. Nous avons trouvés l'apparition d'une couleur jaune foncé. Ce qui indique la présence des quinones.

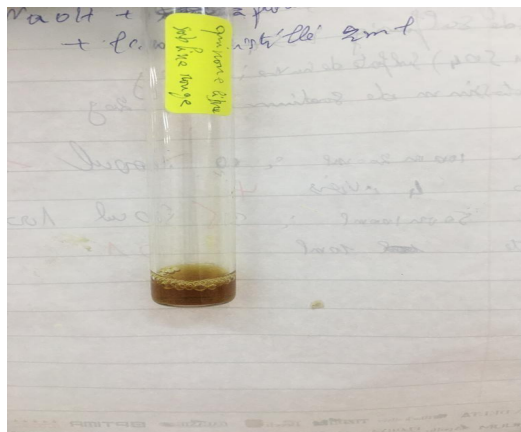


Figure 2.10. Quinone.

❖ Terpenoïde

A 4 ml de l'extrait nous avons ajoutés 2 ml de chloroforme et 3 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré. Nous avons trouvés deux phases et une couleur marron foncée à l'interphase. Ce qui indique la présence des terpenoïdes.



Figure 2.11. Terpenoïde.

❖ Alcaloïde

Dans deux tubes à essai, nous avons introduit 1 ml de l'extrait. Après nous avons acidifié par quelque gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) et ajouté quelque gouttes de réactif de Mayer dans le premier tube et quelque gouttes de réactif de Wagner dans le deuxième tube. Nous avons constatés dans le premier tube l'apparition d'une couleur blanc jaunâtre et le second tube une couleur brun rouge. Ce qui indique l'absence des alcaloïdes selon le protocole.



Figure 2.12. Alcaloïde (Wagner) et (Mayer).

b) Caractérisation spectroscopique de l'extrait

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 optés pour un balayage comportant le domaine, [200– 800 nm]. 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.



Figure 2.13. Spectroscopie UV et IR.

2.2.5. Etude électrochimique

La corrosion de l'acier est un processus électrochimique. Ainsi, les informations sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion, le mécanisme de la réaction de l'électrode et les

processus d'adsorption et de désorption à la surface de l'électrode peuvent être obtenues par des mesures électrochimiques.

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une cellule conventionnelle à trois électrodes thermostatée et à double paroi (fabriquée en verre Pyrex) en utilisant le Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 302N (Metrohm Autolab).

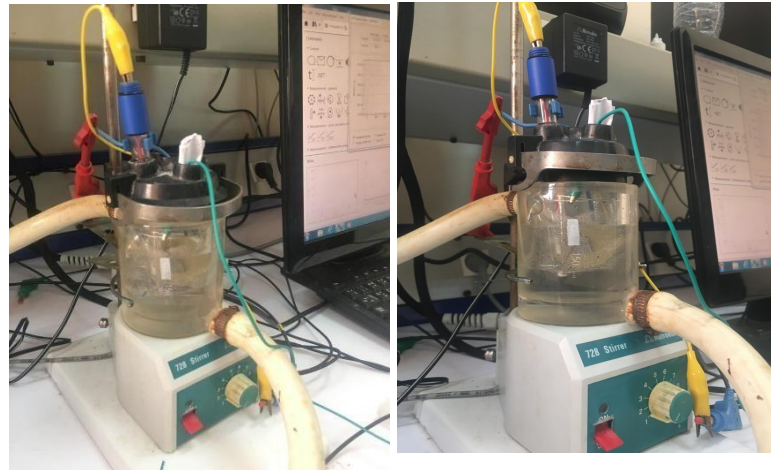


Figure 2.14. Cellule d'électrolyse en verre pyrex.

Le logiciel NOVA 2.0, fourni par Metrohm Autolab, a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. L'échantillon d'acier X70 a été utilisé comme électrode de travail (WE), une feuille de platine comme contre-électrode (CE) et une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence. Avant chaque mesure électrochimique, WE a été immergé dans la solution d'essai pendant 30 min jusqu'à ce qu'un potentiel en circuit ouvert (OCP) stable soit établi. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel en circuit ouvert pour une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 mHz, avec une amplitude de perturbation de 5 mV. Le logiciel ZsimpWin 3.0 a été utilisé pour ajuster les diagrammes EIS. Les valeurs mesurées de la résistance de transfert ont été utilisées pour calculer l'efficacité d'inhibition η_{EIS} selon l'équation (2.16).

$$\eta_{EIS}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (2.16)$$

Où R_{ct} et R_{ct}^0 sont les résistances de transfert de charge avec et sans inhibiteur étudié, respectivement.

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées dans la plage de ± 200 mV par rapport à (OCP) à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. L'efficacité inhibitrice η_{PDP} et le taux de recouvrement θ sont calculés comme suit :

$$\eta_{PDP}(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (2.17)$$

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad (2.18)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont les densités du courant de corrosion ($A\ cm^{-2}$) en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.



Figure 2.15. Dispositif électrochimique.

2.2.6. Caractérisation des extraits et analyse de surface

Les échantillons X70CS ont été immergés dans une solution de HCl 1 M avec et sans concentrations optimales des extraits. Après 24 h d'immersion, les échantillons ont été retirés et séchés à l'air abondamment.

La couche adsorbée de l'extrait sur la surface de l'acier, après 24 heures d'immersion a été aussi enregistrée par spectroscopie IR.



Figure 2.16. Echantillon de l'acier X70 immergé dans une solution avec et sans inhibiteur.

L'observation de la morphologie de la surface a été réalisée à l'aide d'une microscopie optique et un microscope à force atomique (AFM) Bruker Dimension Icon.



Figure 2.17. Microscope optique et un microscope à force atomique (AFM).

CHAPITRE 3
RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation de l'extrait de *Spergularia Rubra* (SRE)

a) Criblage phytochimique

L'évaluation préliminaire de la composition phytochimique de notre plante *Spergularia rubra* (Sabline rouge) a permis de mettre en évidence la présence de certains groupements chimiques présentés dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Tableau 3.1 Résultats du criblage phytochimique de l'extrait de la sabline rouge

| Nom de famille | Couleur | Extrait aqueux |
|----------------|------------------------|----------------|
| Flavonoïdes | Rouge brique | +++ |
| Tanins | Vert foncé | ++ |
| Saponines | Persistance de mousse | + |
| Quinones | Jaune foncé | + |
| Terpenoïdes | Marron foncé | + |
| Alcaloïdes | Blanc jaunâtre (Mayer) | - |
| | Brun rouge (Wagner) | |

(+) Importante ; (-) absent.

D'après le Tableau 3.1, on note la présence de certains métabolites secondaires dans l'extrait aqueux de la plante *Spergularia rubra*.

Ces résultats reflètent la richesse de l'extrait aqueux de *Spergularia rubra* en flavonoïdes, tanins, saponines, quinones et terpenoïdes. Mais, on remarque l'absence des alcaloïdes. Nos résultats sont confirmés par plusieurs travaux antérieurs [33, 37, 39].

b) Spectroscopie FT-IR

Le spectre IR de la figure 3.1, reflète la présence de plusieurs groupes fonctionnels. On distingue la présence des bandes d'absorption située entre 3415,7 à 3384,84 cm^{-1} sont spécifiquement à la vibration de liaison OH d'un l'alcool [48]. Un ensemble de deux pics forts situé à 2925,81 et 2856,38 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 2362,64 et 2335,64 cm^{-1} traduisent la vibration de groupement chélation. Le pic localisé à 1739,67 cm^{-1} est spécifique à la vibration de la liaison carbonyle (C=O) des

cétones. Ce spectre montre aussi des pics de déformation vers 1382,87, 1321,15 cm^{-1} dus respectivement aux groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, des absorptions des types élongations vers 1033,77 cm^{-1} (C-O) [49, 50].

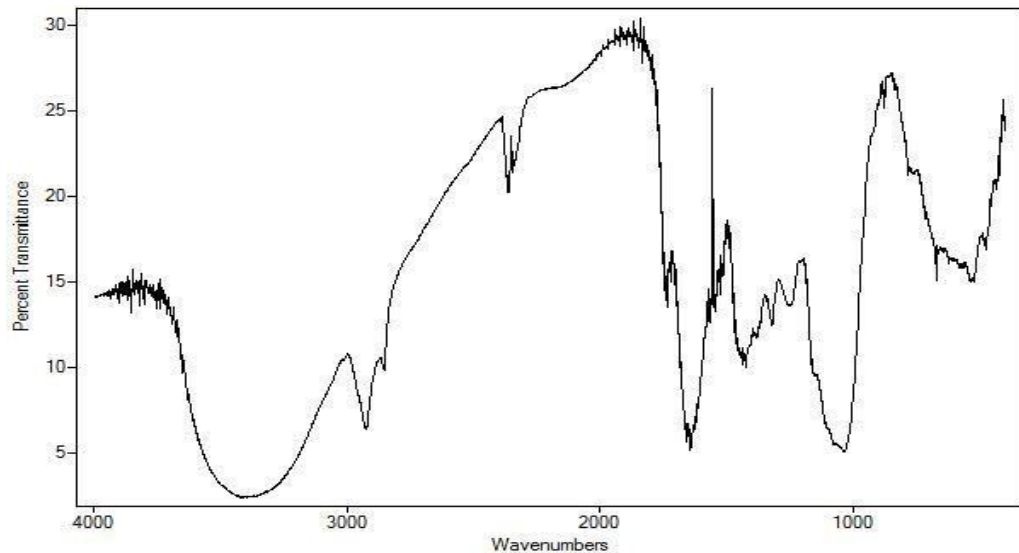


Figure 3.1 Spectre IR de la poudre de Spergularia Rubra

c) Spectroscopie UV/ VIS

L'spectre d'absorption UV-vis a été obtenue par l'extrait de spergularia rubra est enregistré dans la (figure 3.2). Selon la figure 3.2, l'spectre UV-vis comprend deux pics autour de 669,5 nm et 798 nm. Le pic d'absorption centré à 669,5 nm est attribué aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Et le pic le moins intense apparu vers 798 nm est attribué à la transition de $n \rightarrow \pi^*$.

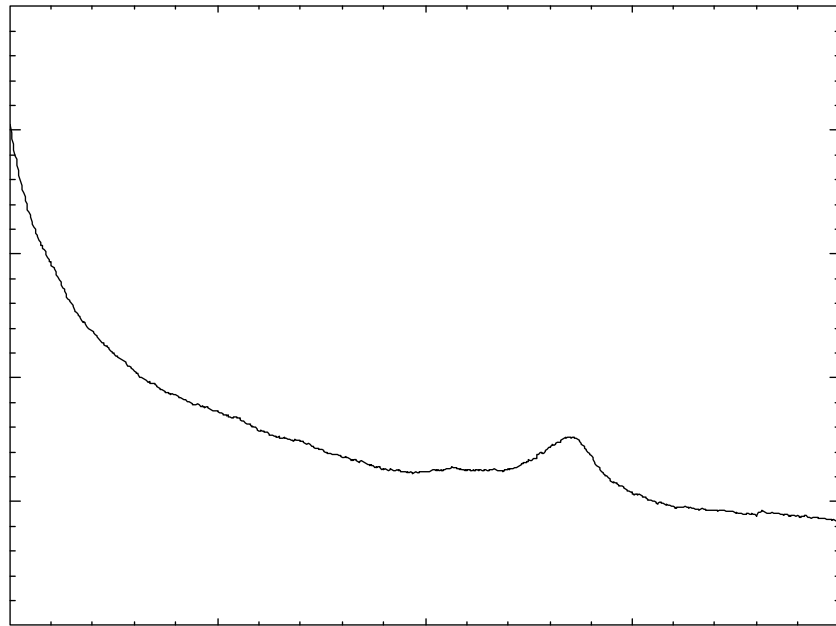


Figure 3.2 Spectre UV-vis de l'extrait de *Spergularia Rubra*.

3.2. Etude électrochimique

Le comportement de l'interface de l'acier au carbone X70 en absence et en présence de différentes concentrations d'SRE a été étudié par différentes techniques électrochimiques telles que : le suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel).

3.2.1. Potentiel en circuit ouvert (PCO)

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par la figure 3.3. Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel libre de corrosion de l'électrode, en absence et en présence d'inhibiteur, durant 30 min. On note une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs positives en absence et en présence d'inhibiteur. L'accroissement du potentiel de l'acier est attribué à l'adsorption des molécules organiques (sous forme de cations) et déplacement des molécules d'eau ce qui diminue la vitesse des réactions de dissolution.

En présence d'inhibiteur, les valeurs du potentiel enregistrées sont presque proches pour toutes les concentrations. Aussi, il est important de noter que ces valeurs sont semblables à

la valeur du potentiel libre dans une solution exempte d'inhibiteur, ce qui révèle le caractère mixte de l'inhibiteur, en affectant les deux processus cathodique et anodique [51].

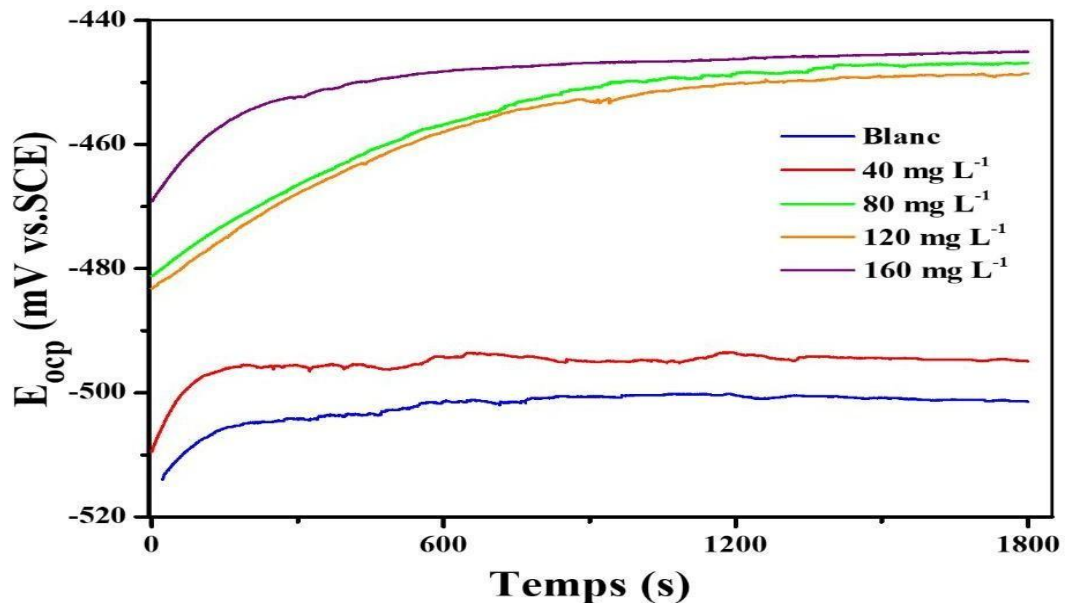


Figure 3.3. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence d'SRE à 298 K.

3.2.2. La polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait de *Spergularia Rubra*, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la figure 3.4.

Au vu des résultats obtenus sur la figure 3.4, l'ajout des différentes quantités de l'SRE au milieu corrosif provoque une diminution importante de la densité du courant en déplaçant à la fois les branches de polarisation anodique et cathodique.

On observe aussi, que les deux branches, loin de E_{corr} , sont similaires avec et sans SRE, et conservent leur linéarité, ce qui indique que les réactions, d'oxydation du Fer et de réduction d'hydrogène, sont sous contrôle d'activation pure (mécanisme de transfert de charge) et que l'addition des inhibiteurs ne modifie pas le mécanisme de ce processus. De plus, le comportement de l'SRE en tant qu'inhibiteur de type mixte était étayé par le fait qu'aucun changement d' E_{corr} n'a été observé.

L'ajout de l'extrait induit, dans le domaine cathodique, une diminution du courant partiel cathodique ; toutefois, cette diminution du courant n'est pas proportionnelle à la quantité d'inhibiteur introduite. La réaction cathodique étant la réduction du proton, on

admet que celle-ci se déroule en deux étapes successives [46]. La première est la réaction de décharge (Volmer) : $H^+_{ads} + e^- \rightarrow H_{ads}$

La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique(Tafel) : $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$

Ou électrochimique (Heyrovski) : $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$

Dans les branches anodiques, la présence d'SRE en solution HCl 1 M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction suivante :



Plusieurs mécanismes de dissolution du fer ont été proposés dont les plus connus sont attribués à Bockris et Heusler par l'intermédiaire d'ion OH^- [49]. Toutefois, en milieu fortement acide de HCl, les anions Cl^- , peuvent accélérer la corrosion en favorisant la dissolution du métal en fer :

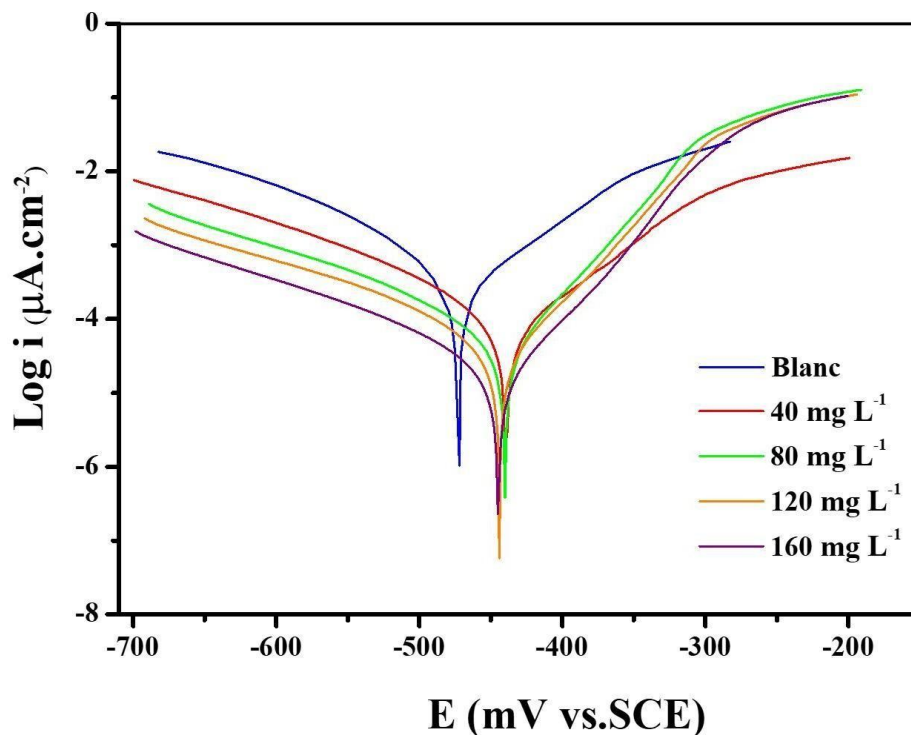
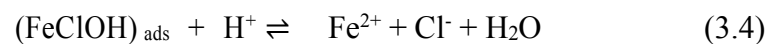
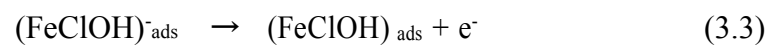
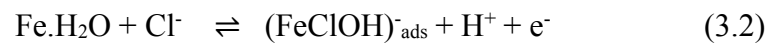


Figure 3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations de SRE, à 298 K.

Le tableau 3.2 regroupe les différents paramètres des tracés de Tafel linéaires : potentiel de corrosion (E_{corr}), pentes de Tafel, cathodique et anodique (β_c et β_a , respectivement), densité de courant de corrosion (i_{corr}), recouvrement de surface (θ) et efficacité d'inhibition (PDP). Une inspection des données du tableau 3.2 révèle qu'à 298K :

✚ La diminution significative de la densité du courant ($d'i_{\text{corr}}$) ou de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration en SRE, démontre en outre que l'effet inhibiteur de cet inhibiteur vert se produit par la formation d'un film bloquant les sites actifs cathodiques et anodiques de la surface métallique par adsorption.

✚ Avec l'augmentation de la concentration d'SRE, l'efficacité inhibitrice a augmenté et a atteint des valeurs maximales de 94,89 %, à 160 mg/L, ce qui signifie que des doses plus élevées d'inhibiteur d'extrait conduiraient à un recouvrement de surface (θ) plus élevé.

Tableau 3.2. Paramètres électrochimiques et efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations d'SRE à 298 K, obtenus par la méthode de Tafel.

| Inhibiteur | C_{inh} (mg/L) | E_{corr} (mV vs. SCE) | $-\beta_c$ (mV dec ⁻¹) | β_a (mV dec ⁻¹) | i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | PDP E(%) | θ |
|--------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---|---------------|----------|
| Blanc | 0 | -471 | 112.42 | 90.73 | 403.78 | - | - |
| SRE | 40 | -440 | 95.54 | 97.68 | 88.06 | 78.19 | 0.7819 |
| | 80 | -440 | 59.53 | 109.73 | 51.82 | 87.17 | 0.8717 |
| | 120 | -444 | 65.51 | 101.54 | 38.49 | 90.47 | 0.9047 |
| | 160 | -445 | 63.39 | 109.63 | 20.65 | 94.89 | 0.9489 |

3.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'effet de la concentration des inhibiteurs sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M à 298K a été évalué par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 30 min d'immersion, sans et avec addition de la substance naturelle *Spergularia Rubra* à différentes concentrations ont été

enregistrés. Les diagrammes d'impédance de Nyquist (Nyquist EIS) sont représentés sur la figure 3.5.

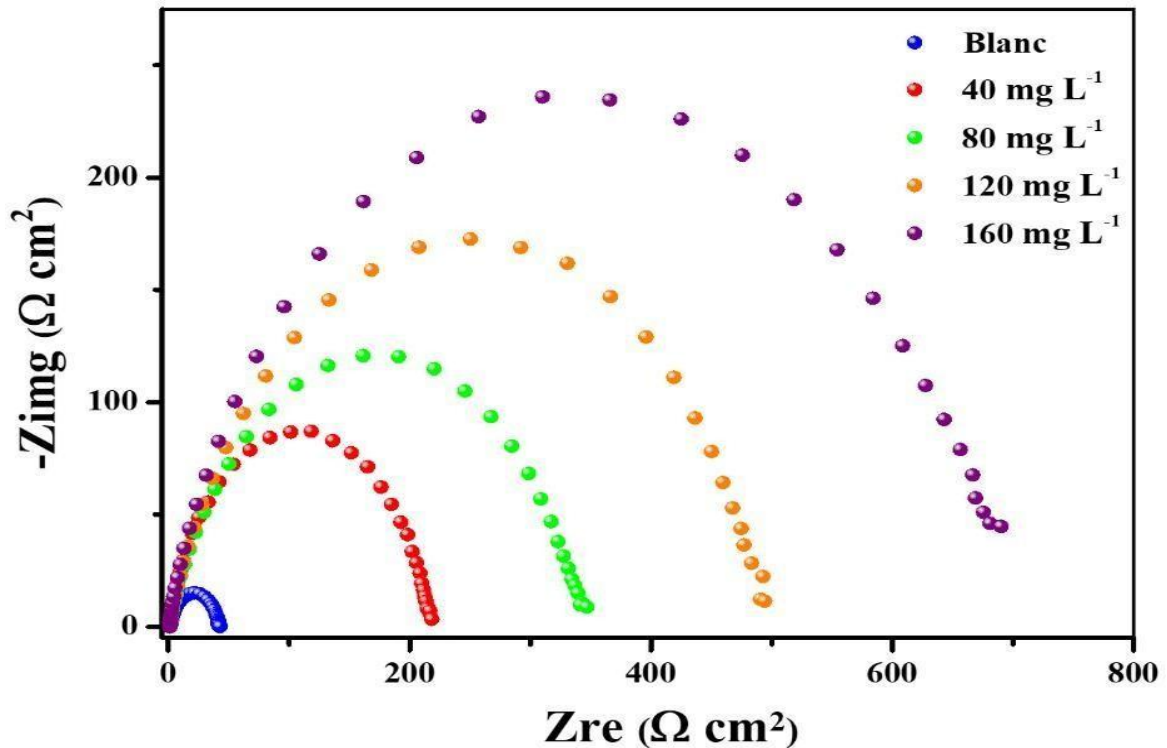


Figure. 3.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations d'SRE, à 298 K.

Tous les diagrammes de Nyquist (Figure 3.5) présentait des demi-cercles et uniques, ayant des profils similaires à la fois en absence et en présence d'inhibiteur, ce qui indique que la présence de l'SRE n'a pas modifié le mécanisme de corrosion et que cette dernière est contrôlée par un processus de transfert de charge.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_t sont les diamètres du demi-cercle (la différence à la fréquence minimale et maximale sur l'axe des réels). 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 ($-Z_{max}$):

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \quad (3.5)$$

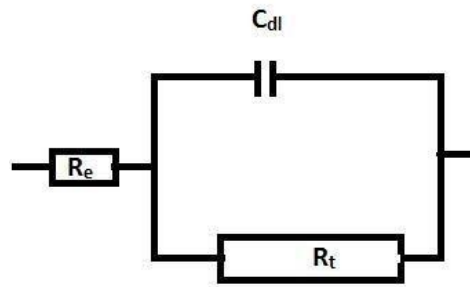


Figure 3.6. Circuit électrique équivalent de Randles

Les valeurs des paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice (η_{EIS} (%)) calculée pour différentes concentrations en inhibiteur sont compilées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec l'addition d'inhibiteur a différentes concentrations à 25°C.

| Concentration mg/L | $-E_{corr}$ (mV/ECS) | $R_e(\Omega)$ | $C_{dl}(\mu F/cm^2)$ | $R_t(\Omega)$ | E(%) |
|-----------------------|-------------------------|---------------|----------------------|---------------|-------|
| A blanc | 501 | 1.44 | 150.68 | 52.97 | / |
| 40 | 494 | 1.36 | 67.91 | 220.41 | 75.97 |
| 80 | 448 | 1.43 | 61.07 | 340 | 84.42 |
| 120 | 446 | 1.23 | 58.1 | 480 | 88.96 |
| 160 | 445 | 1.27 | 55.47 | 677 | 92.18 |

L'analyse des résultats nous permet de constater que :

- ✦ Les valeurs de résistance de transfert (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. L'efficacité inhibitrice évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de **92.18%**.
- ✦ Lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celles obtenues avec l'extrait SRE. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface.
- ✦ Les paramètres d'impédance (tableau 3.4) 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 de *Spergularia* inhibe le processus de la corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption. 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 du remplacement des molécules d'eau par des molécules de l'inhibiteur [52].

3.3. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques

Les variations de $E(\%)$ déterminées par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la SIE, en fonction de la concentration de l'extrait SRE, sont représentées sous forme d'Histogrammes sur la figure 3.7. Nous constatons qu'il y a accord raisonnable entre les valeurs de $E(\%)$ déterminées par les différentes techniques.

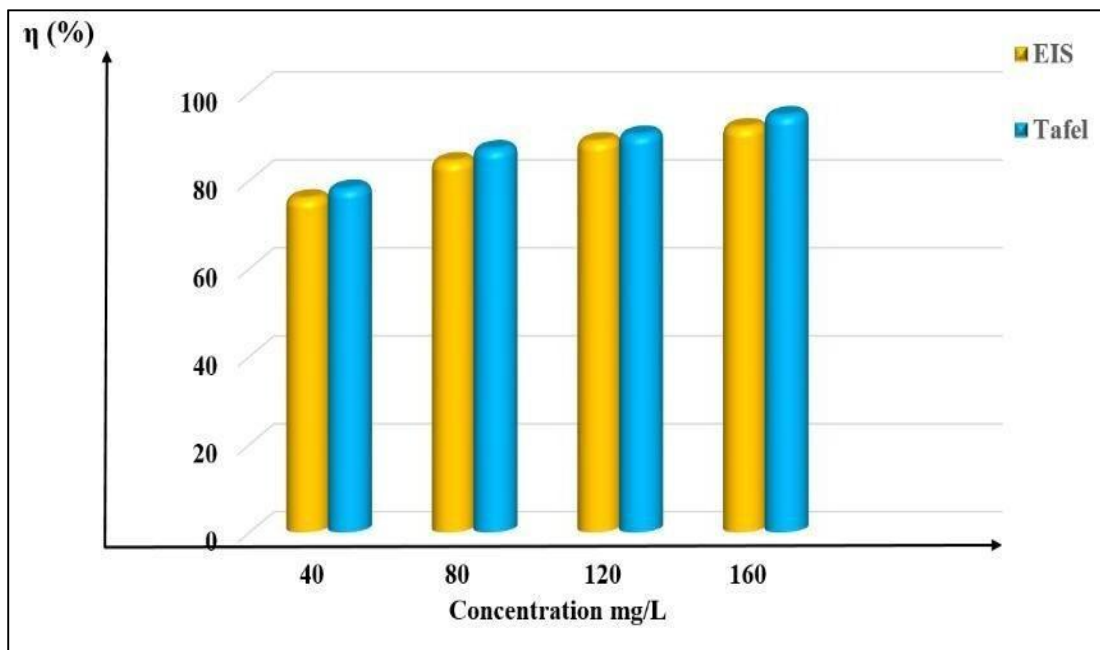


Figure 3.7. Comparaison entre les efficacités déterminées par EIS et Tafel, pour différentes quantités de SRE.

3.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisés pour décrire le processus d'adsorption des inhibiteurs et pour mettre en évidence la nature de l'interaction entre

l'inhibiteur et la surface du substrat. Plusieurs isothermes d'adsorption utilisées dans les études d'inhibition de la corrosion ont été testées : Langmuir, Temkin et Frumkin

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Langmuir):} \quad \frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \quad (3.6)$$

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Temkin)} \quad \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (3.7)$$

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Frumkin):} \quad \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (3.8)$$

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface (θ) ont été obtenues à partir des valeurs d'EPDP (%).

Les courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin de l'acier X 70 dans HCl 1M en présence de la *Spergularia Rubra* à 25°C sont représentées dans les figures suivantes :

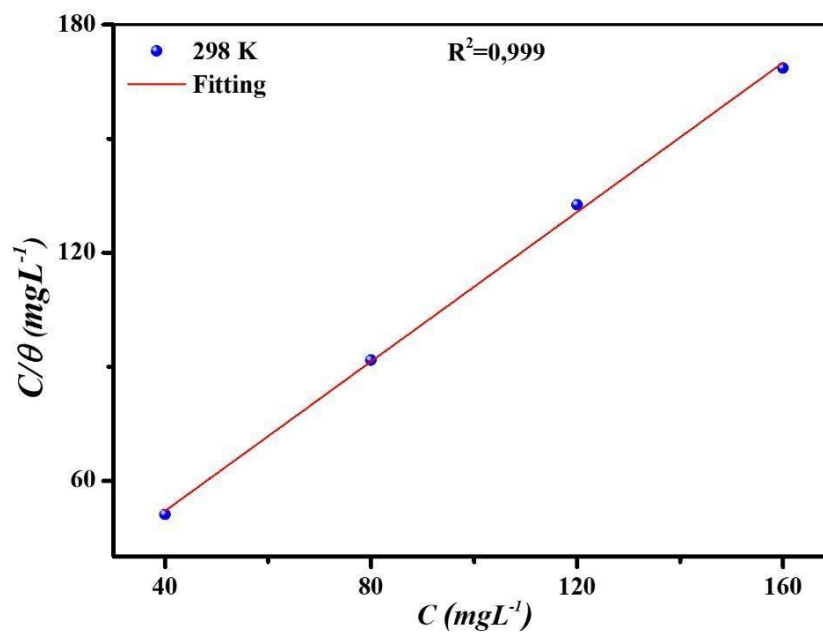


Figure 3.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir du SRE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.

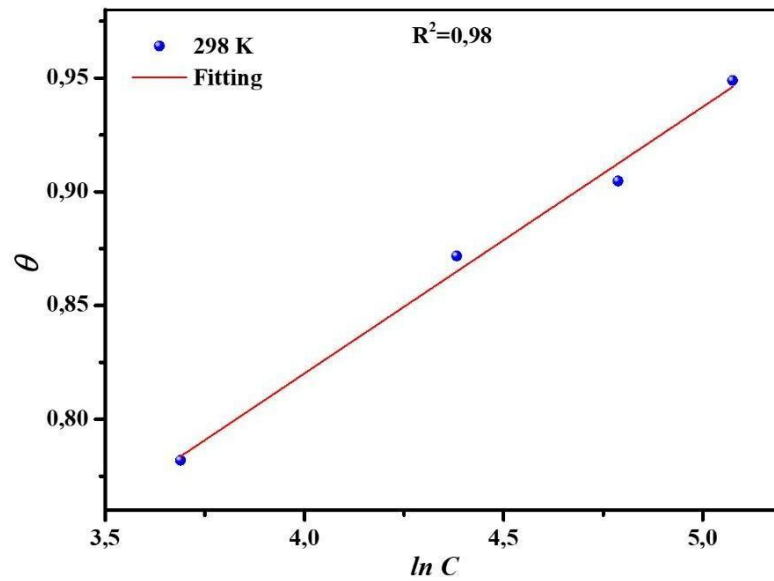


Figure 3.9. Isotherme d'adsorption de Tamkin du SRE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.

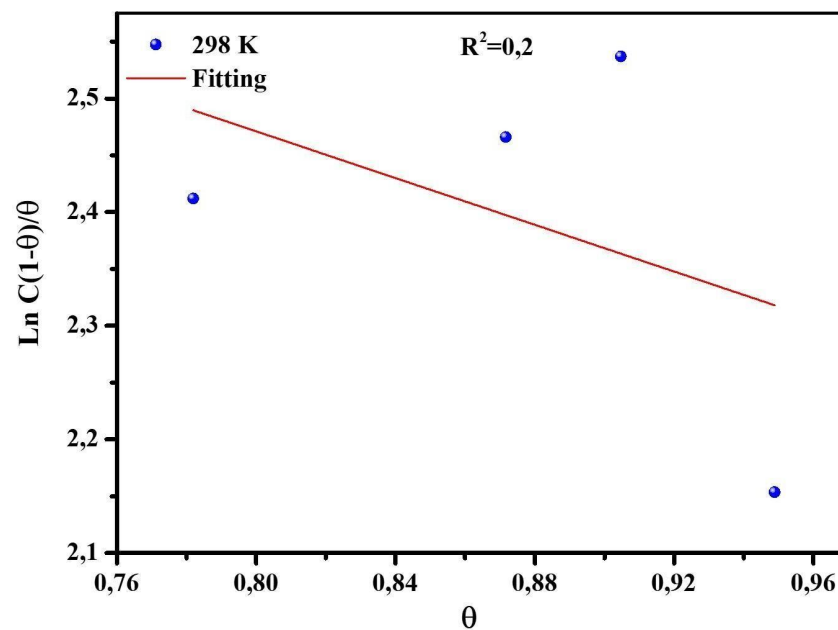


Figure 3.10 Isotherme d'adsorption de Frumkin du SRE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.

L'analyse de ces figures montre que pour la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration est linéaire, ce qui indique que l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La valeur du coefficient d'adsorption (K_{ads}), déterminée par extrapolation à l'axe C/θ de la droite obtenue à partir du modèle de Langmuir, est donnée dans le tableau 3.4. Généralement, la valeur de K_{ads} représente l'affinité d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

La variation de l'énergie libre de Gibb standard (ΔG°_{ads}) associée à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, est reliée à la constante d'adsorption par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{H_2O} \times K_{ads}) \quad (3.9)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, (C_{H_2O}) la concentration en eau dans la solution est de 1000 g/L. Les valeurs ΔG°_{ads} calculées sont fournies dans le Tableau 3.4. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} pour les inhibiteurs d'extraits indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier au carbone à toutes les températures étudiées.

Une revue de la littérature a révélé que les valeurs de ΔG°_{ads} sont généralement utilisées pour classer le mécanisme d'adsorption en tant que physisorption, chimisorption ou un mélange des deux modes d'adsorption. Si les valeurs de ΔG°_{ads} sont d'environ ou > -20 kJ mol⁻¹, les processus d'adsorption sont associés aux interactions électrostatiques entre les molécules et la surface métallique chargée (Physisorption). Alors que des valeurs négatives autour de ou < -40 kJ mol⁻¹ sont liées au partage de charge ou au transfert des molécules inhibitrices à la surface métallique pour former une liaison de type covalent (chimisorption). Dans la présente étude, les valeurs de ΔG°_{ads} pour l'inhibiteurs SRE sont comprises entre -20 et -40 kJ mol⁻¹, indiquant que des modes de physisorption et de chimisorption peuvent avoir lieu dans les mécanismes d'adsorption.

Tableau 3.4. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur à 25°C.

| Température (K) | $K \cdot 10^3$ (mg/L) ⁻¹ | ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹) |
|-----------------|-------------------------------------|--|
| 298 | 78.49 | -27,92 |

Les résultats de la valeur calculée de ΔG°_{ads} montre que le mécanisme d'adsorption de SRE est de nature physico-chimique.

3.5. Analyse de surface

➤ Spectroscopie IR

La figure 3.11, représente les résultats FT-IR des spectres de l'extrait pur comparé au spectre du film adsorbé (SRE_{Ads}) de la surface du métal après 24 H d'immersion. À partir de ces spectres enregistrés, il est bien clair que la majorité des groupements fonctionnels spécifiques à l'extrait sont présent avec variation dans les valeurs d'onde.

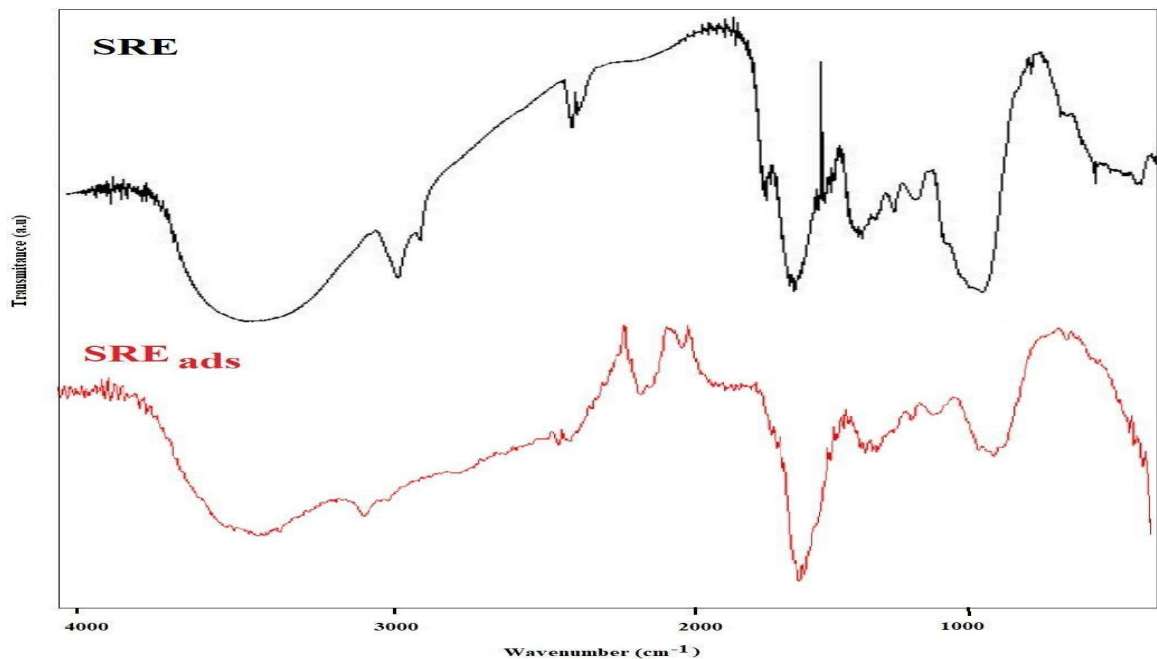


Figure 3.11. Spectres FTIR de la *Spergularia Rubra* avant et après inhibition (160 mg L^{-1}) pendant 24 H dans HCl 1M.

➤ Analyse par microscopie optique

La figure 3.12 montre des images de microscopie optique de la surface d'acier avant et après immersion dans HCl 1 M, en l'absence et en présence de l'extrait SRE pendant 24 h. La morphologie de la surface de l'acier polie (la figure 3.12.a), indique une surface nette et lisse. Après exposition à la solution corrosive (la figure 3.12.b), l'échantillon est fortement endommagé et corrodé. La figure 3.12.c, montre l'échantillon d'acier après immersion dans une solution de HCl M en présence de SRE. Moins de dommage, n'est observé sur ces micrographies, ce qui indique que cette formulation inhibitrice peut former un film mince protecteur sur la surface de l'acier au carbone X70 et donc réduire la corrosion.

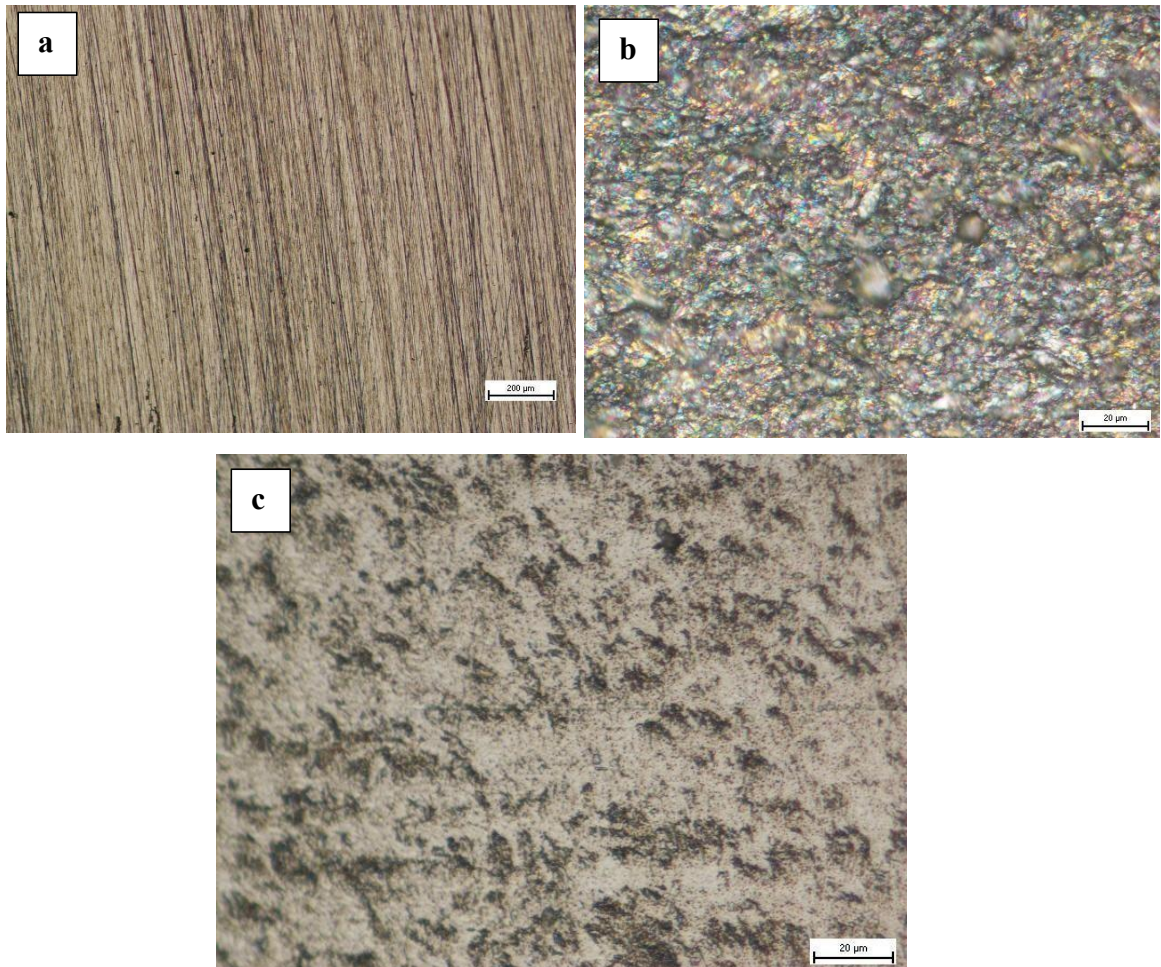


Figure 3.12. Des images par microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) polie, b) après immersion dans HCl 1 M, c) en présence de SRE pendant 24 h à 25°C.

➤ Microscopie à force atomique (AFM)

Des images AFM de la surface de l'acier, avant et après immersion pendant 24 h en l'absence et en présence des concentrations optimales de SRE, sont présentées sur la figure 3.13. L'image de la surface polie (la figure 3.13.a), est apparue en grande partie uniforme, avec quelques petites rayures, dont la rugosité moyenne (R_a) est de 19,2 nm. L'image de la (la figure 3.13.b), démontre l'effet dommageable du traitement à l'acide, la corrosion résultante a conduit à une surface très rugueuse ; la rugosité moyenne (R_b) de surface s'élevait alors jusqu'à 421 nm. La rugosité de surface moyenne (R_c) a diminué à 65,8 nm lors de l'ajout de 160 mg L⁻¹ d'SRE (la figure 3.13.c), indiquant que le taux de dissolution du fer était nettement diminué.

Par conséquent, l'SRE pourrait être considéré comme un inhibiteur efficace pour empêcher la corrosion acide de l'acier au carbone X70, confirmant les résultats électrochimiques ci-dessus.

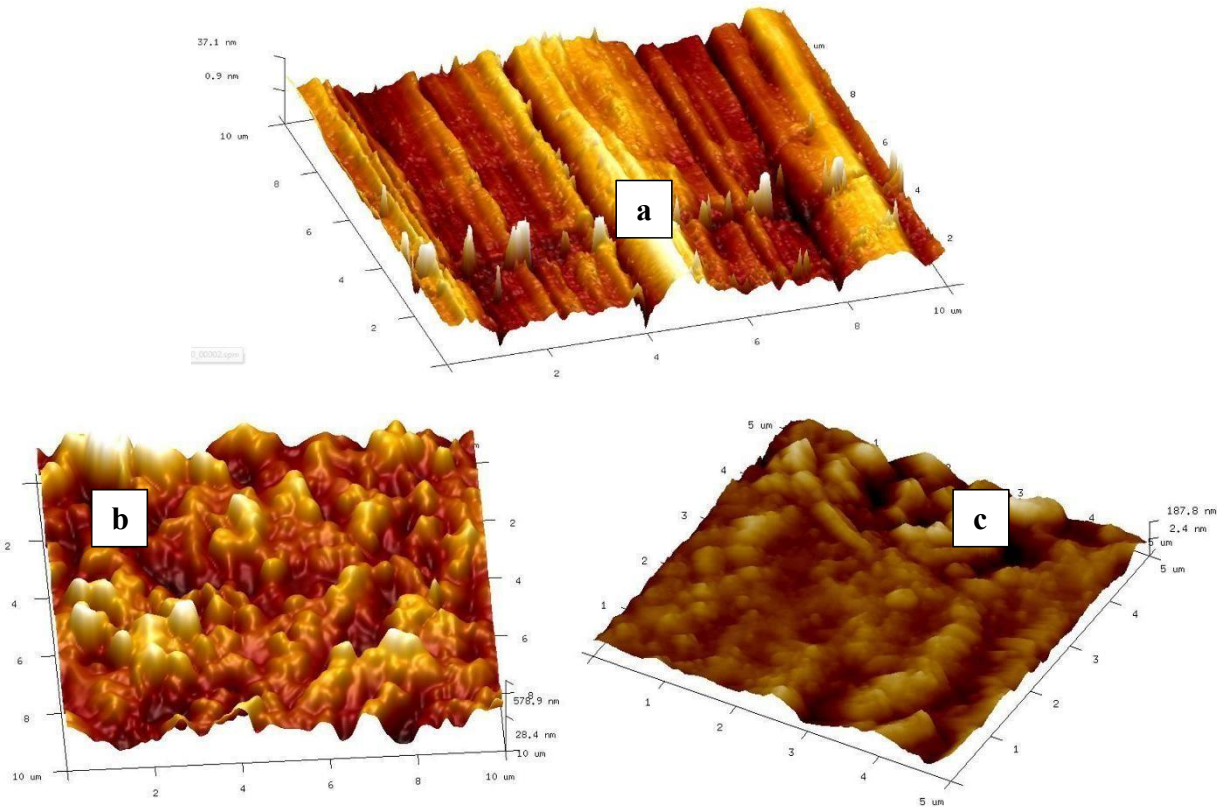


Figure 3.13. Des images par microscopie a force atomique(AFM) de la surface d'acier au carbone : a) polie, b) après immersion dans HCl 1 M, c) en présence de SRE pendant 24 h à 25°C.

Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier l'action inhibitrice d'une substance végétale de *Spergularia Rubra* sur le comportement de la corrosion de l'acier au carbone X70 dans une solution HCl 1M.

Le comportement d'inhibition de l'extrait de *Spergularia rubra* (Sabline rouge) a été examiné à l'aide d'une étude électrochimique, d'une enquête de surface AFM et microscope optique, de procédures de spectroscopie UV-visible, FTIR et Criblage photochimique.

L'étude de la polarisation potentiodynamique a démontré que ce produit naturel agit comme un inhibiteur mixte. La densité du courant et la vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration augmente. L'efficacité d'inhibition a augmentée jusqu'à 94,89 %, ce qui signifie que des doses plus élevées d'inhibiteur d'extrait conduiraient à un recouvrement de surface (Θ) plus élevée.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a indiqué que la capacité de la double couche électrique diminuait et la résistance de transfert de charge augmentait avec l'augmentation de la concentration d'SRE. Ces conclusions confirment que la *Spergularia rubra* (Sabline rouge) agit par adsorption à l'interface métal/solution. Les données expérimentales correspondant bien au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir et les données thermodynamiques révèlent une adsorption mixte (à la fois physique et chimique) sur la surface de l'acier au carbone X70. L'inhibition de la corrosion de l'extrait de *Spergularia rubra* a été confirmée en prenant des images AFM et microscope optique des surfaces exposées à la solution inhibée, ce qui était en accord avec les tests électrochimiques. Une efficacité maximale de protection de 94,89 % a été obtenue en utilisant 160 mg/L de concentration d'inhibiteur à 298 K.

Reference bibliographie

- [1] Bahlakeh, G., et al., Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: Detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. 283: p. 174-195.
- [2] Shrestha, P.R., et al., Bark extract of *Lantana camara* in 1M HCl as green corrosion inhibitor for mild steel. *Engineering Journal*, 2019. 23(4): p. 205-211.
- [3] El-Etre, A. and A. Ali, A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol· L⁻¹ hydrochloric acid solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017. 25(3): p. 373-380.
- [4] Afidah. A.R et al «Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on pre-rusted steel via electrochemical methods», *Corros. Sci.*50 (2008) 1546-1550.
- [5] Dehghani, A., G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. 282: p. 366-384.
- [6] Rose, K., et al., Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. 214 : p. 111-116.
- [7] M. Ormelles, corrosion in Oil and Chemical Industry, in *Encyclopedia of interfacial Chemistry*, K. Wandelt, Editor. 2018, Elsevier : Oxford. P. 145-154.
- [8] O. Amel, «Effet des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieu acides», thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2019.
- [9] S. Athmani, «Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion,» Université Mohamed- Chérif Messaidia, Souk Ahras, Mémoire de Magister, 2013.
- [10] N. Djamel «Optimisation des méthodes de réparation des gazoducs» thèses doctorat, université d'Oran, 2020.
- [11].R. PERRY, D. GREEN, J. MALONEY et e. al., «Perry's Chemical Engineers' Handbook.,» n° %17th ed, 1997.

- [12] KHOUKHI. F, «Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)», Université Bougara de BOUMERDES, Memoire (2008).
- [13] B. Mokhtar, «Etude de l'inhibition de la corrosion d'un Acier Doux en milieu Acide par l'emploi d'inhibiteur à Base des plantes», thèses de doctorat, université de Batna 2- Mostefa Ben Boulaid, 2019.
- [14] E.H.NORMAN, «Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion. » NACE, pp. 28-41, 1973.
- [15] S.ZAMFIR, R. VIDU et V.BRÎNZOI, «Corrosion des matériaux,» Maison d'édition didactique et pédagogique, Romania, 1994.
- [16] FIAUD C., LEMAITRE C., PEBERE N. Inhibiteurs de corrosion. In : BERANGER G., MAZILLE H. Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp. 245-266.
- [17] K. Dob, «Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances verts sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux» Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda.
- [18] M. BOUNOUGHAZ, «les inhibiteur de corrosion», CRD/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38.
- [19] H. Hamani «synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules basent de Schiff», thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [20] Constantin, F., « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement», doctorat, université Pitesti- Roumanie, 2011.
- [21] M.A. Amin, K.F. Khaled, S.A. Fadi-Allah, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – experimental and theoretical studies, Corros. Sci. 52 (2010) 140–151.
- [22] Liao, L.L., et al., Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion Inhibitor for mild steel in acid solution: experimental and theoretical studies. Journal of colloid and interface science, 2017. 499 : p. 110-119.
- [23] A.KHADRAOUI, extraction et pouvoir bioinhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis à vis de la corrosion acide de l'acier, doctorat, université de Saad Dahlab Blida, 2014.
- [24] KS Beenakumari, «Effet inhibiteurs de l'extrait de feuille de Murraya Koenigii(feuille de curry) sur la corrosion de l'acier doux en 1 M HCl», Green Chemistry Letters and Reviews, 4 ;2, 117-120. 2011.

- [25] Deng, S., Li, X., «inhibition par *Jasminum nudiflorum* Lindl. Extrait de feuilles de la corrosion de l'aluminium en solution HCl», *Corrosion Science*, 64 (2012) 253–262.
- [26] A.Elmourahidi, et al. «Charbons actifs issus de l'activation par KOH des coquilles des grains d'arganier (*Argania spinosa*) comme electrode de supercondensateur » *biorTech*. 2012.02.010.
- [27] S. Umoren, Z. Gasem et I. Obot, «Date palm (*Phoenix dactylifera*) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution,» *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 62, pp. 19-28, 2015.
- [28] A. Lecante, F. Robert, M. Lebrini et C. Roos, «Inhibitive Effect of *Siparuna Guianensis* Extracts on the Corrosion of Low Carbon Steel in Acidic Media, » *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 5249-5264, 2011.
- [29] P. M. Krishnegowda, T. V. Venkatesha, P. K. M. Krishnegowda et a. S. Shivayogiraju, «*Acalypha torta* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, » *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 52, pp. 722-728, 2013.
- [30] M.Faustin, A.Maciuk, P.Salvin, C.Roos et M.Lebrini, «Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and Phytochemical studies, » *Corrosion Science*, vol. 92, pp. 287-300, 2015.
- [31] K. Rose, B.Kim, K.Rajagopal, S.Arumugam et K.Devarayan, «Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: Physicochemical evidence for adsorption of inhibitor, » *Journal of Molecular Liquids*, vol. 214, pp. 111-116, 2016.
- [32] B. Amina., F. Imen., « L'étude comparative de Lectine extraite à partir de trois plantes *spergularia-rubra*-L *Jet pest*, *Inula Viscosa* leaves et *Linum usitatissimum*», Université des Frères Mentouri Constantine, Mémoire, 2018.
- [33] Vinholes, J., et al., In vitro studies to assess the antidiabetic, anti-cholinesterase and antioxidant potential of *Spergularia rubra*. *Food Chemistry*, 2011. 129(2): pp. 454-462.
- [34] Bouillant, M.-L., et al. Nouvelles C-glycosylflavones extraites de *Spergularia rubra*. *Phytochemistry*, 1979. 18(6): p. 1043-1047.
- [35] UAA. 2011. *Spergularia rubra* (L.) J. Presl. & C. Presl. ALASKA NON-NATIVE PLANT INVASIVENESS RANKING FORM. University of Alaska Anchorage.
- [36] B. ZOUAOUI Ali, «Etude d'une plante *Arenaria rubra* L. Identification et caractérisation des métabolites secondaires», Université Saad Dahlab, Blida, Mémoire, 2013.
- [37] K. Ouldierou et al, Evaluation de l'activité antioxydant et de la composition physico-chimique d'extraits méthanoliques et aqueux de *spergularia rubra* L. d'Algérie. Edition de mars. Vol.8 N°1 (2022).

- [38] N. Malha., Etude des performances de l'extrait de la Sabline Rouge « *Spergularia Rubra* » comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier ordinaire en environnement. Université Saad Dahlab, Blida, Mémoire, 2020.
- [39] Ibrahim Tegin, et al. « La capacité antioxydant, le contenu phénolique total et les composés phénoliques de *Spergularia rubra* (L.) J. Presl & C. Presl dans cinq zones salines naturellement distribuées dans la province de Siirt », 978-1-5386-4184-2/18/\$31.00 ©2018 IEEE.
- [40] F. Ferrères et al, « Approche de l'étude des flavones C-glycosyl acylées avec des acides aliphatiques et aromatiques de *Spergularia rubra* par chromatographie liquide haute performance-détection de réseau de photodiodes/électrospray ionisation spectrométrie de masse. Ils ont fait avec l'utilisation de la spectrométrie de masse », Rapid Commun. Spectre de masse. 2011, 25, 700–712.
- [41] B.Normand, Cabillac, C., Crousier, J et J - Rameau, J., « Méthodes électrochimiques classiques de caractérisation. Présentation et recommandations pour l'analyse de la corrosion des métaux », Revue de Metallurgie - CIT/ Science et Génie des Matériaux, (Septembre 2002), 689 - 697.
- [42] M. Lebrini. « Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [43] F.Bent iss " hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes " thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [44] C.Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (1993).
- [45] C Gabrielli, « Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances », techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, p 2210, (1994).
- [46] H.Hamitouche, « étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines », Mémoire de magister (2005).
- [47] H. Benmehdi et al, Etude phytochimique des extraits de feuilles et de fruits de *Chamaerops humilis* L. J. Matière. Environ. Sci. 3 (2) (2012) 2028-2508 CODE: JMESC320-237 ISSN: 2028-2508 CODE: JMESC.

- [48] H. Osman et al., "Inhibitive effect of *Xylopi*a ferruginea extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 413, 2011.
- [49] R. M. Silvertsein, G. C. Basler «Identification spectrométrique des composés organiques», 5^{ème} édition, DeBoeck, 1998.
- [50] S. Sundaram et al., "Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution," *Corrosion Science*, vol. 90, pp. 107-117, 2015.
- [51] M. Lebrini, F. Robert H, Vezin, C. Roos. « Eclectrochemical and quantum chemical studies of some indol derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid», *corrosion* 2010.
- [52] Emo. Pretsch, P. Buhlman, M. Badersher, *Structure determination of Organic Compounds: Tables of spectral Data* 4^{ème} Ed, Berlin Sprinfer, 2009.