

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**Etude électrochimique et morphologique de surface d'un
acier au carbone par l'extrait de Paronychia argentéa
comme inhibiteur vert de corrosion en milieu acide**

Présenté par :

BRAHMI FATIMA

BOURKIZA HAFSA

Encadré par :

Promotrice : A. KOUACHE

Co-promoteur : S. AOUDJ

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

*Avant tout, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance envers Allah (soubhanna wata'alla) pour nous'avoir aidé, nous'avoir accordé la santé, la patience et le courage nécessaires durant ces longues années d'étude. Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers notre promotrice, Mme **A. KOUACHE**, Maître de Recherche B au CRTI de Chéraga-ALGER, et notre co-promoteur, M. **S.AOUDJ**, Maître de conférences A .en Génie des procédés à l'université de BLIDA 1. Leurs encouragements, leur disponibilité et leurs conseils précieux ont été d'une grande aide tout au long de notre stage. Leur soutien moral et matériel constant nous a été extrêmement précieux.*

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance envers les responsables du CRTI pour nous avoir accordé l'opportunité d'effectuer notre stage au sein de leur institution. Leur ouverture et leur soutien ont grandement contribué à la réussite de notre stage.

*Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers toute l'équipe du CRTI pour leur accueil bienveillant. Nous souhaitons adresser nos remerciements particuliers au **Docteur A. HADAD**, Maître de Recherche de classe A, pour sa générosité intellectuelle et sa précieuse contribution à notre apprentissage. Sa transmission de connaissances et son partage d'expérience ont été d'une grande valeur pour nous. De plus, nous sommes reconnaissants envers lui pour la confiance qu'il nous a témoignée et l'indépendance dont nous avons bénéficié lors de l'exécution de nos recherches.*

Nous sommes remplis d'amour et de gratitude envers nos parents qui ont fait tout leur possible pour nous aider à atteindre ce niveau. Nous souhaitons également exprimer nos sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenus et encouragés tout au long de notre parcours universitaire et de la réalisation de ce mémoire. Leur amour inconditionnel a été une source de force et de motivation inestimable.

ملخص

في هذه الدراسة، تم فحص العمل المثبط لمستخلص نبات *Paronychia Argentea* على فولاذ الكربون X70 في محلول حمض الهيدروكلوريك 1مول . تم تصنيف النبتة بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والفحص المرئي بالأشعة فوق البنفسجية و الفحص الكيميائي النباتي. تم استخدام تقنيات كهروكيميائية مختلفة، مثل التحليل الطيفي للمقاومة وطريقة Tafel، لتقييم سلوك التآكل للصلب. تمت دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك التثبيت في مجال K 328-298 وتم تقدير بيانات التنشيط الديناميكي الحراري. تم توصيف السطح الفولاذي باستخدام الفحص المجهرى الضوئي والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والمجهر بالقوة الذرية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها كفاءة تثبيط تزيد عن 80% بالتركيز الأمثل mg/L560

الكلمات المفتاحية: تآكل الفولاذ، مثبط أخضر ، بارونيشيا, Tafel، EIS، AFM

Résumé

Dans cette étude, l'action inhibitrice de l'extrait végétal *Paronychia Argentea* sur l'acier au carbone X70 a été examinée dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1M. La matière végétale a été caractérisée par spectroscopie infrarouge, et UV-visible et criblage photochimique. Différentes techniques électrochimiques, telles que la spectroscopie d'impédance et la méthode de Tafel, ont été utilisées pour évaluer le comportement à la corrosion de l'acier. L'effet de température sur le comportement d'inhibition a été étudié dans le domaine 298-328 K et les données thermodynamiques d'activation ont été ainsi estimées. La caractérisation de la surface de l'acier a été effectuée en utilisant la microscopie optique, la spectroscopie infrarouge et la microscopie à force atomique (AFM). Les résultats obtenus ont démontré une efficacité d'inhibition supérieure à 80% pour une concentration optimale de 560mg/L.

Mots clés : corrosion des aciers, inhibiteur vert, *Paronychia argentea*, Tafel, EIS, AFM.

Abstract

In this study, the inhibitory action of *Paronychia Argentea* plant extract on X70 carbon steel was examined in a 1M hydrochloric acid (HCl) solution. The plant material was characterized by infrared spectroscopy, and UV-visible and photochemical screening. Various electrochemical techniques, such as impedance spectroscopy and Tafel method, were used to assess the corrosion behaviour of the steel. The temperature effect on inhibition behaviour was studied in the 298-328 K range and the thermodynamic activation data were estimated. The characterization of the steel surface was carried out using optical microscopy, infrared spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). The results obtained showed an inhibition efficiency of more than 80% at an optimal concentration of 560mg/L.

Key words: steel corrosion, green inhibitor, *Paronychia argentea*, Tafel, EIS, AFM.

Liste des symboles et abbréviations

- A : Le facteur pré-exponentiel
- AFM : Microscope à force atomique.
- a : Constante d'interaction entre particule adsorbée
- β_a : Coefficient de Tafel anodique
- β_c : Coefficient de Tafel cathodique
- C : La concentration de l'inhibiteur dans la solution
- COC : Cout de la corrosion.
- ΔH° : Variation d'enthalpie
- ΔS° : Variation d'entropie
- E% : Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
- Ea : L'énergie d'activation
- EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique
- I_{Corr} : Courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur
- $I_{\text{Corr}}^{\text{inh}}$: Courant de corrosion en présence d'inhibiteur
- I_0 : Le courant d'échange
- K : Le coefficient d'adsorption.
- MO: Microscope Optique.
- NACE : National Association of Corrosion Engineers
- η : La surtension
- η_a : Surtension anodique
- η_c : Surtension cathodique
- OCP : Open Circuit Potential
- Θ : Taux de recouvrement
- Φ : Déphasage
- PAE : Paronychia argentea.
- R : La constante universelle des gaz parfaits
- T : La température absolue
- V_{Corr} : La vitesse de corrosion
- ω : La pulsation

SOMMAIRE

Remerciements

Résumé

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Listes tableaux

Introduction générale.....1

CHAPITRE 1 : INHIBITION DE LA CORROSION PAR DES EXTRAITS VEGETAUX

1. Généralités sur la corrosion.....	4
2. Corrosion des aciers	5
3. Les inhibiteurs de corrosion.....	6
4. Adsorption des molécules inhibitrices.....	7
4.1. Type d'adsorption.....	8
4.2. Isothermes d'adsorption.....	8
4.2.1. Isotherme de Langmuir	8
4.2.2. Isotherme de Temkin	9
4.2.3. Isotherme de Frumkin.....	9
4.3. Energie libre d'adsorption.....	9
5. Inhibiteurs verts de corrosion	10
6. Synthèse bibliographique sur les extraits de plantes	11
7. Identité de la plante.....	17

CHAPITRE 2 :

MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION

2.1. Méthodes d'étude de la corrosion et de l'inhibition.....	22
2.1.1. Méthodes électrochimiques	22
2.1.1.1 Le potentiel en circuit ouvert	22

2.1.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel).....	22
2.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	25
2.1.2 Technique de caractérisation et d'analyse de surface	27
2.2. Conditions expérimentales	29
2.2.1. Matériau.....	29
2.2.2 Préparation d'électrode de travail	29
2.2.3. Solution corrosive	30
2.2.5. Caractérisation de l'inhibiteur	30
2.2.6. Etude électrochimique	31
2.2.7. Caractérisations des extraits et analyses de surface.....	33

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction	35
3.2. Caractérisation de l'extrait de <i>Paronychia argentea</i> (PAE).....	35
3.3. Etude électrochimique.....	37
3.3.1. Potentiel en circuit ouvert (PCO)	38
3.3.2. La polarisation potentiodynamique	38
3.3.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	41
3.4. Etude comparative des résultats obtenus par les trois méthodes électrochimiques.....	43
3.5. Isothermes d'adsorption.....	44
3.6. Influence de la température sur la vitesse de corrosion.....	47
3.7. Analyse de surface.....	50
Conclusion.....	54

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure 1.1. Causes environnementales de la corrosion des métaux.....	4
Figure 1.2. Natural materials used as green corrosion inhibitors.....	10
Figure 1.3. Représentation schématique et en photo de la plante <i>paronychia argentea</i>	18
Figure 1.4. Vue de près des différentes parties de la plante.....	19
Figure 2.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	24
Figure 2.2. Diagramme de Nyquist.....	26
Figure 2.3. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.....	27
Figure 2.4. L'étapes de préparations d'échantillon.....	29
Figure 2.5. Préparation de solution corrosive.....	30
Figure 2.6. Extraction et filtration d'inhibiteur.....	30
Figure 2.7. Dispositif expérimental.....	32
Figure 2.8. Echantillon de l'acier X70 immergé dans une solution avec et sans inhibiteur....	33
Figure 2.9. Infra rouge et microscopie optique et microscope à force atomique.....	33
Figure 3.1. Spectre IR de la poudre de <i>paronychia argentea</i>	36
Figure 3.2. Spectre UV-vis de l'extrait de <i>paronychia argentea</i>	37
Figure 3.3. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en Présence de PAE à 298 K.....	38
Figure 3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations de PAE, à 298 K.....	40
Figure 3.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de PAE, à 298 K.	42
Figure 3.6. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple	42
Figure 3.7. Comparaison entre les efficacités déterminées par EIS et Tafel, pour différentes quantités de PAE	44
Figure 3.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir de PAE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.....	45
Figure 3.9. Isotherme d'adsorption de Tamkin de PAE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.....	45
Figure 3.10. Isotherme d'adsorption de Frumkin du PAE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.....	46

Figure 3.11. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour la concentration optimale de l'extrait de Paronychia Argentea	49
Figure 3.12. Variation du logarithme de V_{corr}/T en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'extrait de PAE	49
Figure 3.13. Spectres FTIR de la paronychia argentea avant et après inhibition (560 mg L^{-1}) pendant 24 H dans HCl 1M.....	51
Figure 3.14. 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 PAE pendant 24 h à 25°C	52
Figure 3.15. 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 PAE pendant 24h à 25°C	53

Liste de tableaux

Tableau 2.1 Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier au carbone X70.....	29
Tableau 3.1 Résultats du criblage phytochimique de l'extrait de <i>Paronychia argentea</i>	35
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 de PAE à 298 K, obtenus par la méthode de Tafel.....	41
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.....	43
Tableau 3.4 Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur à 25°C.....	47
Tableau 3.5 Paramètres de polarisation potentiodynamique pour l'acier X70 dans HCl 1M en absence et en présence de 560 (mg/L) de PAE à différentes températures.....	47
Tableau 3.6 Paramètres d'activation thermodynamique pour l'acier X70 dans HCl 1M sans et avec la concentration optimale de l'extrait de <i>Paronychia Argentea</i>	50

Introduction

La corrosion est un phénomène naturel où les métaux et leurs alliages tentent à revenir à leur forme thermodynamique la plus stable en raison de la réaction avec l'environnement qui les entoure. De nombreuses industries, y compris le gaz et le pétrole, sont extrêmement prétentieuses par les défaillances liées à la corrosion. Selon l'analyse la plus récente de la NACE, le coût de la corrosion (COC) est actuellement supérieur à 2,5 mille milliards de dollars américains, soit environ 3 % de l'économie mondiale [1].

L'acier au carbone, en raison de ses propriétés mécaniques uniques, sa disponibilité et son faible coût, est l'un des alliages ferreux les plus utilisés dans plusieurs secteurs industriels tels que l'industrie de construction, de transport, de pétrole, etc. L'inconvénient majeur de l'acier en tant que matière première de construction est sa sensibilité accrue à la corrosion dans les environnements acides. Les solutions acides, tel que l'acide chlorhydrique, sont inévitablement utilisées dans plusieurs procédés industriels, tels que le décapage, le décalaminage, le nettoyage à l'acide, l'acidification des puits de pétrole, etc.

Par conséquent, il est crucial de développer d'excellentes approches pour lutter contre la corrosion. L'inhibition de la corrosion est une alternative très appréciée pour lutter contre les attaques corrosives. Un inhibiteur de corrosion est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée, à un environnement agressif, en faible concentration.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules organiques. Ces derniers agissent par adsorption sur les surfaces métalliques pour donner naissance éventuellement à une couche protectrice capable de bloquer les emplacements actifs. Les composés organiques contenant dans leurs structures chimiques, des groupes aliphatiques, des hétéroatomes, des cycles aromatiques, des liaisons insaturées, sont dotés d'un pouvoir inhibiteur intéressant. [2]

Bien que de nombreux composés organiques aient montré une bonne activité anticorrosive, une préoccupation mondiale est apparue en raison de leur toxicité pour l'homme et l'environnement. Les problèmes de sécurité et d'environnement des inhibiteurs de corrosion qui se posent dans les industries restent toujours une préoccupation mondiale. Par conséquent, ces derniers temps, l'attention des chercheurs s'est portée sur l'utilisation d'inhibiteurs verts de corrosion respectueux de l'environnement.

Les extraits de plantes sont devenus importants comme source d'inhibition véritablement inépuisable, 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 [3]. Des études bibliographiques ont montré que de nombreux extraits de diverses parties de plante sont utilisés comme inhibiteurs efficaces de corrosion.

Ce travail consiste en l'étude et l'évaluation du pouvoir anticorrosif de l'extrait aqueux de la plante *Paronychia Argentea* (PAE) comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M.

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

- 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 *Paronychia Argentea* (PAE) 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

Inhibition de la corrosion par des extraits végétaux

1. Généralités sur la corrosion

La corrosion est un phénomène nuisible qui désigne le processus de détérioration ou de dégradation du matériau en raison de réactions chimiques ou électrochimiques avec leur environnement. Parmi les facteurs principaux de corrosion : Milieu d'attaque (concentration du réactif, pH du milieu, température ...), Nature du métal (Composition du métal ou de l'alliage...), Conditions d'emploi (états de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur ...).



Figure 1.1. Causes environnementales de la corrosion des métaux [4]

Dans la nature, la majorité des métaux sont présents dans des compositions stables. Pour obtenir une forme stable et moins énergétique, les atomes du métal perdent un ou plusieurs électrons de leur structure. Ces électrons vont se lier avec d'autres éléments tels que l'oxygène, le soufre ou le chlorure dans l'environnement. Durant ces processus électrochimiques, le métal s'oxyde. La corrosion des métaux est due à une réaction oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant :



Plusieurs formes de corrosion ont été identifiées. Fontana [5], les a regroupés en huit formes à savoir ; attaque uniforme ou générale, corrosion galvanique ou bimétallique, corrosion cavernueuse, piqûres, corrosion intergranulaire, lixiviation ou séparation sélective, corrosion par érosion et corrosion sous contrainte. La corrosion uniforme ou générale est la

forme la plus courante de corrosion qui se caractérise par une désintégration chimique ou électrochimique de la totalité ou de la majeure partie de la surface métallique exposée. Bien que la corrosion uniforme entraîne une perte métallique extrême, elle est cependant contrôlable, et évitable.

Les effets de la corrosion peuvent être dévastateurs, allant des dommages structurels à la défaillance de l'équipement et dans certains cas peuvent même constituer une menace pour la sécurité publique. L'effet de la corrosion peut être considéré comme une situation vitale qui nécessite une prévention appropriée, car il peut devenir une menace ayant des répercussions sur l'économie. Un entretien et une inspection régulière permettent également d'identifier et de résoudre les problèmes de corrosion. La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. Il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau, ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact. Plusieurs approches de prévention sont envisageables : la protection cathodique et anodique, les revêtements, les inhibiteurs de corrosion et la sélection de matériaux.

2. Corrosion des aciers

L'acier au Carbone, en raison de son faible coût et de ses meilleures propriétés mécaniques, est un matériau majeur de construction et du développement industriel. Mais il présente une faible résistance à la corrosion dans les environnements agressifs, ce qui entraîne des dommages indésirables sur ses propriétés [6].

L'acier est un alliage de fer contenant une petite quantité de carbone, généralement moins de 1 % en poids. L'aluminium et le cadmium se trouvent également plus bas que l'acier dans la série galvanique, et tous deux ont déjà été utilisés pour protéger l'acier. On se sert également d'alliages d'aluminium et de zinc pour appliquer un revêtement sur l'acier. De nombreux métaux peuvent être plaqués sur de l'acier : les alliages de cuivre, l'argent, le chrome, l'étain, et le nickel. Tant que le revêtement est continu et sans porosité, seul le métal le plus noble est exposé, et ce dernier agit comme une barrière pour protéger de la corrosion le métal qui se trouve en dessous.

Les aciers sont très vulnérables à la corrosion dans les solutions acides. Des acides tels que l'acide chlorhydrique, sulfurique, acétique, nitrique, etc., sont souvent utilisés seuls ou en combinaison, lors des processus d'acidification et de détartrage des puits de pétrole. [4] La corrosion des aciers est une problématique très préoccupante pour les ingénieurs et les chercheurs. Des stratégies anti-corrosion sont généralement nécessaires pour prolonger la durée de vie des aciers. Au cours de ces dernières décennies, il y a eu de nombreux développements de nouveaux alliages résistants à la corrosion, mais les aciers au carbone

restent toujours les matériaux les plus couramment utilisés pour les tubes de fond, les conduites d'écoulement et les pipelines de transmission dans l'industrie du gaz et du pétrole.

3. Les inhibiteurs de corrosion

La corrosion est un processus coûteux et dangereux. D'où plusieurs méthodes sont employées pour contrôler ce processus indésirable. Les revêtements organiques et inorganiques et la protection cathodique sont des mesures courantes de protection contre la corrosion, en plus de l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Ce dernier agit en réduisant la vitesse de la réaction électrochimique de corrosion, en empêchant l'oxygène, l'eau et d'autres agents corrosifs d'entrer en contact direct avec le matériau, en fournissant une barrière protectrice.

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Par ailleurs, un inhibiteur de corrosion est défini selon la norme ISO 8044 comme « Une substance chimique qui diminue la vitesse de corrosion lorsqu'elle est ajoutée dans le système de corrosion à une concentration appropriée, sans modifier de manière significative la concentration de tout autre agent de corrosion».

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment l'industrie pétrolière et gazière, la production d'énergie, l'industrie chimique, l'industrie automobile. Les inhibiteurs de corrosion sont généralement ajoutés à des liquides tels que les carburants, les huiles, les lubrifiants, les liquides de refroidissement, les produits de nettoyage et les fluides hydrauliques.

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguent les unes des autres de diverses manières. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, la nature chimique des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de mécanisme d'action électrochimique (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film). Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.[7]

Les inhibiteurs sont adsorbés à la surface du métal, formant une barrière protectrice, et interagissent avec les sites de réaction anodique et/ou cathodique pour diminuer l'oxydation et/ou la réduction des réactions corrosives. L'ajout d'inhibiteurs de corrosion aux solutions

acides est le premier choix pour réduire leur agressivité et donc la vitesse de corrosion. Les inhibiteurs contenant des éléments électronégatifs tels que O, S, N, P, [8] la conjugaison, les doubles ou triples liaisons et les anneaux aromatiques atténuent davantage la corrosion.

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.

Les organismes législatifs tels que l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des produits chimiques (REACH) et la Commission de Paris (PARCOM) ont clairement défini les exigences pour qu'une substance soit acceptée en tant qu'inhibiteur vert de corrosion : non bioaccumulable, biodégradable, et un niveau de toxicité marine nul ou très faible. [9]

4. Adsorption des molécules inhibitrices

L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique est principalement régie par leur structure électronique et les interactions entre la surface métallique et les molécules inhibitrices peuvent être de type électrostatique ou chimique. D'autres facteurs tels que la nature et la charge du métal, l'agressivité de l'électrolyte, le pH du milieu, la nature chimique et électronique de l'adsorbat, la taille et le poids de la molécule adsorbée ainsi que la distribution de la charge dans la molécule (densité électronique), la température et le temps de contact, etc., peuvent influencer l'adsorption des molécules inhibitrices. La capacité de protection de corrosion par les composés organiques dépend fortement de la nature des substituants ou des groupes de ces derniers. Il est bien connu que les inhibiteurs organiques contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore et les cycles aromatiques présentent de bonnes propriétés d'inhibition de la corrosion des métaux dans des environnements agressifs.

La littérature suggère que l'adsorption de l'inhibiteur peut être due à une réaction de quasi-substitution (1.1) qui se produit entre les molécules inhibitrices et les molécules d'eau, aux interfaces de corrosion, comme illustré ci-dessous. Ceci est censé être la toute première étape de l'inhibition de la corrosion.



où x est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre x est indépendant du recouvrement et de la charge du métal,

mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

4.1. Type d'adsorption

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

- * **La physisorption** : L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la charge électrique à l'interface métal/solution [10].
- * **La chimisorption** : 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. 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 [11].

4.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus dans l'inhibition acide par les composés organiques sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin [12].

4.2.1. 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 :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (1.2)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les 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 qui quittent la surface (adsorption réversible). [13]

4.2.2. 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 :

$$K_{\text{ads}} C = \exp(-2a\theta) \quad (1.3)$$

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 [13].

4.2.3. Isotherme de Frumkin

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

$$K_{\text{ads}} C = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-2a\theta) \quad (1.4)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il 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 [14].

4.3. Energie libre d'adsorption

L'énergie libre d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) peut être estimée, en connaissant la valeur de La constante d'équilibre déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondant, par la formule (1.5). [15]

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -R T \ln(55.5K) \quad (1.5)$$

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:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T \Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (1.6)$$

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

5. Inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs traditionnels sont toutefois toxiques et nocifs pour la santé humaine. En conséquent, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion non toxiques et biodégradables est indispensable. Un certain nombre d'alternatives importantes sont apparues au fil des années, notamment les extraits de plantes, les polymères et les bio polymères modifiés chimiquement, les nanomatériaux, les médicaments et les médicaments périmés, les liquides ioniques et les acides aminés.

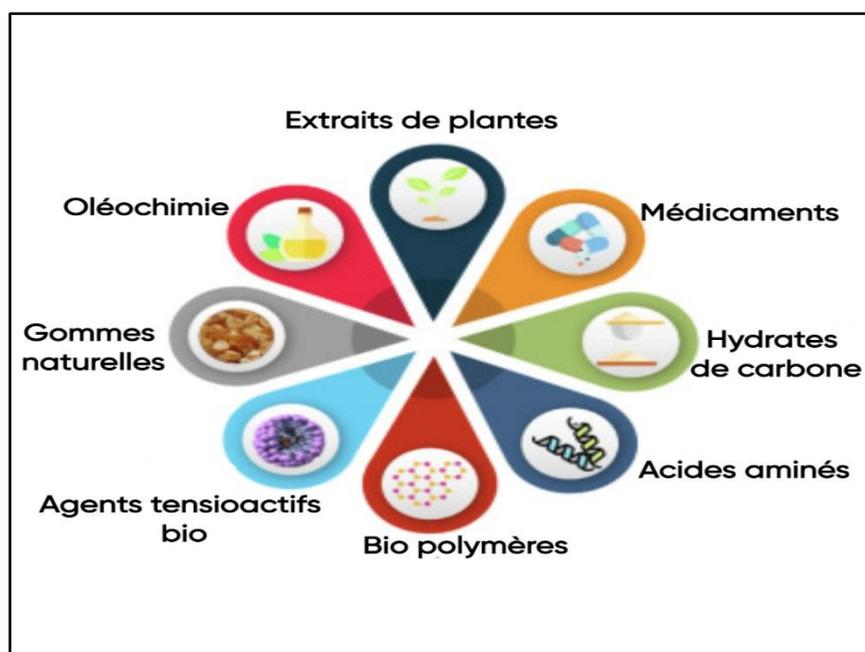


Figure 1.2. Des matériaux naturels utilisés comme inhibiteurs de corrosion verts[4]

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. En plus de leurs caractéristiques respectueuses de l'environnement et écologiquement acceptables, de nombreux extraits de plantes sont des sources peu coûteuses, facilement disponibles et renouvelables, de matériaux d'importance industrielle potentielle. Ces caractéristiques sont justifiées par leurs constituants photochimiques abondants, partageant de nombreuses similitudes avec les structures moléculaires et électroniques des inhibiteurs de corrosion organiques conventionnels, leur offrant la capacité de s'adsorber sur les surfaces métalliques. Les extraits de feuilles, écorces, graines, fruits et racines comprennent des mélanges de

composés contenant des hétéroatomes souvent signalés comme fonctionnant comme des inhibiteurs efficaces de la corrosion des métaux dans différents environnements agressifs.

6. Synthèse bibliographique sur les extraits de plantes

Ces dernières années plusieurs chercheurs ont étudié l'effet d'inhibition contre la corrosion des aciers dans les milieux acides en utilisant différents extraits de plantes.

M.Tabatabaei Majd et al [16] ont étudié l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M en utilisant l'extrait de Fleur de primula vulgaris. L'étude a été réalisée à l'aide de polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'efficacité de cet inhibiteur atteint 94,42 % à 1000g/l.

N.Asadi et al [17] ont étudié l'acier doux dans une solution de HCl 1M en utilisant les mesures de perte de poids, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats ont montré que cet extrait agit comme un inhibiteur mixte. L'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 94.6% à une concentration de 800 g/l d'inhibiteur.

P.Divya et al [18] ont utilisé l'extrait de Tithonia Diversifolia fleur pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M. Les résultats ont montré que l'extrait de Tithonia Diversifolia fleur agit comme un inhibiteur mixte ou l'efficacité maximale d'inhibition de la corrosion a atteint 79% en utilisant 0.6% d'inhibiteur. L'adsorption de cet extrait obéit à l'isotherme d'adsorption de temkin et langmuir.

P. Muthukrishnan et al [19] ont examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait de Ficus hispida feuilles sur l'acier doux dans HCL 1M en utilisant les mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique. Une efficacité maximale de 90.29% de l'extrait de Ficus hispida feuilles a été obtenue à 250 g/l. L'adsorption de Ficus hispida feuille sur la surface de l'acier doux a été étudiée par le modèle d'adsorption de Langmuir.

A.Deighani et al [20] ont utilisé l'extrait de fleur de bourrache comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux soumis à une solution de HCl 1M. Cette étude a été réalisée à l'aide de la méthode gravimétrique, des méthodes électrochimiques polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), Les résultats montrent une efficacité de 91% pour 800g/l d'inhibiteur. L'adsorption de l'extrait de fleur de bourrache obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

A. Berrissoul et al [21] ont examiné l'effet antioxydant de l'extrait de Lavandula mairei contre la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl 1M par les techniques de

spectroscopie d'impédance et la polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'extrait est un excellent inhibiteur cathodique avec une efficacité maximale de 89.8% obtenue avec 0,40g/L de l'extrait. L'adsorption de *Lavandula mairei* sur la surface de l'acier doux a été étudiée par le modèle d'adsorption de Langmuir.

M.Tabatabaei majd et al [22] ont utilisé l'extrait de pavot comme inhibiteur vert écologique pour la corrosion d'acier doux dans un milieu acide de HCl 1M. Cette étude a été évaluée par les méthodes électrochimiques polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les essais ont montré que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la concentration augmente. La performance d'inhibition atteint les 97.64% pour 600 g/l.

Sivakumar and Srikanth [23] ont étudié l'extrait *Mimusaps Elangi* comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier dans HCl 1 M. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait ou l'efficacité maximale atteint 98,32% pour 20g/l d'inhibiteur. L'adsorption de cet extrait obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin,

C. Anadebe et al [24] ont étudié l'impact de l'inhibition de l'extrait de Feuille de Moringa (ML) sur la corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1M par spectroscopie d'impédance et test de polarisation. Les résultats de SIE ont montré que l'augmentation de la concentration de Feuille de Moringa conduit à une augmentation de la résistance de transfert de charge et une augmentation de l'efficacité d'inhibition de l'ordre de 89.8% en utilisant 1.5g/l de ML. Cet extrait se comporte comme inhibiteur mixte avec une légère prévalence prédominance cathodique. L'adsorption de Feuille de Moringa à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

L.Thanh et al [25] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *Houttuynia cordata* feuille sur la corrosion de l'acier au carbon dans HCl 0.1M. Cette étude a été réalisée en utilisant les techniques gravimétriques, d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait et atteint 98.3% à une concentration de 1500ppm d'extrait de *Houttuynia cordata* feuille.

El-katori et al [26] ont étudié l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1 M en utilisant l'extrait de *chicorlumintybu* par La polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats observés montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration ou elle a atteint 89.9% pour 300 ppm à 298k. L'adsorption de l'extrait de *chicorlumintybu* obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Figueredo [27] a examiné l'effet de l'extrait de *Eulychnia acida* (Copao) et *Echinopsis chiloensis* (Quisco) comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de 0.1 M HCl en utilisant la mesure de perte de poids, polarisation potentiodynamique, et l'impédance électrochimiques. Les résultats observés montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration. Pour *Eulychnia acida* on a 83.47% à 1500ppm et pour *Echinopsis chiloensis* on a 83.12 % pour la même concentration. L'adsorption de cet l'extrait obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Belakhdar et al [28] ont étudié l'extrait de *Rosmarinus officinalis* polyphénols comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier XC48 dans une solution HCl 1 M.. Lorsque la concentration d'inhibiteur a augmenté, l'efficacité d'inhibition a augmenté jusqu'à 95.2% pour 400 ppm d'inhibiteur. Les résultats ont montré que l'extrait se comporte comme un inhibiteur mixte. L'adsorption de l'extrait de *Rosmarinus officinalis* polyphénols obéit à l'isotherme d'adsorption de langmuir.

Lazrak et al [29] ont fait une étude expérimentale et de simulation Monte Carlo sur L'huile essentielle d'*Origanum compactum* comme inhibiteur vert. L'effet de l'addition de différentes concentrations d'OCEO sur la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl de 1 M a été étudiée par masse mesures de perte à 298 K après 6 h de période d'immersion montre que l'efficacité d'inhibition a augmenté avec la concentration croissante de l'huile essentielle pour atteindre 90% à 1 g/L. L'adsorption de cette huile essentielle sur une surface d'acier doux suit l'isotherme d'adsorption de Temkin et implique un mode de physisorption. Alors que les études de polarisation ont montré que l'huile essentielle d l'origanum compactum se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charge et qu'il consiste en une boucle capacitive unique, généralement décrite comme représentative de la résistance de transfert de charge à l'interface métal-électrolyte .Et pour la température, sa augmentation diminue l'efficacité, de sorte que l'inhibiteur peut se détacher de la surface métallique à haute température .Donc les résultats expérimentaux indiquent que le OCEO a agi comme inhibiteur efficace contre la corrosion légère de l'acier dans le HCl 1 M .

L'évaluations électrochimiques de l'extrait de camomille en tant qu'inhibiteur de corrosion vert, a été réalisée par **Shahini et al [30]** Cette étude s'inscrit dans la lignée de celles qui visent à résoudre les problèmes environnementaux ,Traitant de la progression de la corrosion de l'acier en lutte contre des conditions difficiles (HCl). Les mesures

électrochimiques, les données EIS étaient suggèrent une performance supérieure de la solution à 600 g/l , en particulier lorsque le MS a été en contact avec la solution pendant 8 heures. L'efficacité de 98 % a été atteinte pour l'échantillon optimal. et l'inhibiteur a été classé dans la catégorie des inhibiteurs mixtes.

Aigbogun et Adebayo [31] ont utilisé de *Thaumatococcus daniellii* Benn comme inhibiteur vert pour l'atténuation de la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M. Les résultats déduits que la feuille de *T. daniellii* contient des substances phytochimiques importantes qui peuvent être isolées et développées en un inhibiteur de corrosion très efficace. L'extrait de *T. daniellii* a donné des efficacités d'inhibition de 82% et 71% par polarisation de Tafel et d'impédance, respectivement., à 298 K, 3 h et 10 103 ppm. Ainsi que le comportement des courbes de Bode confirme également le fait que le mécanisme de corrosion est le même pour la solution acide libre et pour la solution inhibée, l'efficacité de l'inhibition augmente à mesure que la concentration de TDLAE augmente. Par conclusion, l'inhibiteur vert obtenu de *T. daniellii* feuille a été efficace pour réduire la corrosion de l'acier doux dans HCl 1,0 M.

Kahkesh et Zargar [32] ont évalué la protection contre la corrosion de l'allium *Jesdianum* en tant que nouvel inhibiteur vert. L'efficacité d'inhibition maximale de 96,18% après 5 h d'immersion d'acier doux dans un milieu corrosif contenant 800 g/l d'inhibiteur a été obtenue par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les baisses importantes de la densité du courant de corrosion dans les branches cathodique et anodique, ainsi que l'inhibition de type mixte, ont été confirmées par la technique de polarisation potentiodynamique (92,3% à concentration 800 g/l). D'après la mesure de la perte de poids, la performance de l'inhibition dépend de la concentration, l'efficacité améliorée avec l'augmentation de la concentration d'AJE et la réduction de la vitesse de corrosion. Sur la base des résultats obtenus, l'AJE peut être utilisé comme un puissant inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans une solution de HCl 1M.

Zuo et al [33] ont fait une recherche sur l'extrait de feuilles de *Lilium brownii* en tant qu'inhibiteur vert et recommandable de la corrosion de l'acier X70 dans l'acide chlorhydrique. D'une manière générale, la performance d'inhibition globale de l'extrait de LBL est excellente. Il présente une efficacité contre la corrosion d'environ 85,7 % calculée à partir des données EIS à 298 K., ce qui révèle que l'extrait développé freine de manière significative la corrosion de l'acier X70. En outre, son mécanisme d'inhibition de la corrosion, en particulier le modèle d'adsorption la relation structure-fonction et la configuration d'adsorption, est élucidé. Une étude approfondie suggère que l'extrait est un inhibiteur de

corrosion du type mixte qui inhibe à la fois la dissolution anodique de l'acier et l'évolution cathodique de l'hydrogène .et conforme au modèle d'adsorption de Langmuir.

L'étude de l'extrait de feuilles de *Dolichandra unguis-cati* en tant qu'inhibiteur de corrosion a été effectué par **Rathod et al [34]** qui ont appliquée des mesures de perte de masse, de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique pour l'évaluation. Les résultats montrent que le DUCLE forme un revêtement léger à la surface du métal, ce qui permet de contrôler la corrosion. L'efficacité maximum observé était de 81% dans 1 M HCl à une concentration de 0,76 g/L d'inhibiteur après 3 heures d'immersion à 300 K. Ainsi que l'efficacité de l'inhibiteur s'améliore avec une augmentation de la concentration. DUCLE fonctionne comme un inhibiteur de type mixte, Il inhibe les réactions à la fois anodiques et cathodiques à la surface de l'acier doux. Les mesures d'impédance électrochimique (EIS) démontrent qu'avec une augmentation de la concentration d'inhibiteur, les valeurs (R_p) augmentent mais les valeurs (C_{dl}) diminuent, ce qui favorise l'adsorption du DUCLE. L'adsorption sur l'acier doux correspond à l'isotherme de Langmuir.

Dans cette étude **Abbaa et al [35]** ont évalué l'effet d'inhibition de la corrosion des extraits éthanoliques des plantes *Endostemon tereticaulis* et *Hyptis spicigera* sur l'acier doux dans une solution de HCl 1M, utilisant des courbes de polarisation potentiodynamique ,la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'efficacité de l'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration des extraits. Les études de polarisation potentiodynamique ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre des valeurs maximales de 55 % pour *H. spirigera* et 81 % pour *E. tereticaulis* à une concentration de 1,5 g/l. Par conséquent, ces extraits de plantes ont donc agi comme des inhibiteurs mixtes affectant à la fois les processus anodiques et cathodiques. Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en accord avec ceux de la polarisation potentiodynamique et révèlent que le comportement de la corrosion est contrôlé par le processus de transfert de charge. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le processus d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir. Donc ces extraits de plantes ont montré une bonne inhibition de la corrosion.

L'extrait de feuilles de *Garcinia livingstonei* (GLLE) comprend plusieurs composants bioactifs. L'inhibiteur écologique GLLE a été évalué pour le contrôle de la corrosion de l'acier doux dans une solution de chlorure de sodium 1M par **Rathod et al [36]**, utilisant la perte de masse, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les méthodes de polarisation de Tafel. L'inhibiteur réduit efficacement la corrosion et l'efficacité augmentant avec

l'augmentation de la concentration jusqu'à 4,0 g/l atteint 95,23 % à 301K. Sur la base des courbes de polarisation, nous pouvons déduire que le GLE est un inhibiteur de type mixte.

Golshani et al [37] ont évaluée dans différents milieux corrosifs l'efficacité de l'extrait de *Dracocephalum* sur la base de l'extrait en vrac et de la taille nanométrique comme inhibiteur de corrosion vert pour l'acier doux. Les données dérivées des courbes EIS et PP indiquent que l'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation en concentration. Par méthode de polarisation, en solution HCl, le pourcentage d'efficacité le plus élevé est de 88 % à la meilleure dose de nano extrait (100g/l), et à la meilleure dose de l'extrait en vrac (400 g/l) est de 90%. On note que les valeurs obtenues par les deux méthodes sont pareil.

L'études computationnelles et expérimentales sur l'efficacité de *Sonchus arvensis* comme inhibiteur de corrosion vert pour l'acier doux en solution HCl 0,5 M par **Thakur et al [38]** qui ont montré que SAE a fonctionné comme un puissant inhibiteur de corrosion viable et respectueux de l'environnement. avec 97 % d'efficacité supérieure à une concentration maximale de 500 g/l. Ainsi que l'inhibiteur possède une forte capacité d'adsorption.

Daoudi et al [39] ont utilisé l'huile essentielle de *Dysphania ambrosioides* comme inhibiteur de corrosion vert pour l'acier doux en solution HCl, La méthode électrochimique en régime permanent a montré que l'ajout de l'inhibiteur à des concentrations progressivement plus élevées entraîne une diminution notable de la densité du courant de corrosion , Cet effet est plus prononcé lorsque l'on augmente la dose de DA, qui atteint une efficacité maximale de 81,69% à la concentration de 1,5 g/l, ce qui est dû à la formation d'une barrière isolante pour protéger le métal .

Hossain et al [6] ont utilisé L'extrait de feuilles de *Terminalia arjuna* comme inhibiteur de corrosion vert ,Le comportement à la corrosion de l'acier doux a été étudié, dans une solution de HCl 0,2 M à 303 K. L'extrait présente une efficacité maximale de 64,1 % dans la solution inhibée la plus concentrée après 3 jours d'essai de corrosion donc l'ajout d'extraits de feuilles de *Terminalia arjuna* a entraîné des changements significatifs dans la réponse d'impédance de l'acier doux. La plus forte concentration d'inhibiteur étudiée a entraîné la valeur d'impédance la plus élevée en raison de la plus grande disponibilité des composants actifs.

Une combinaison de calcul et électrochimique exploration de l'*Ammi visnaga* L. extrait comme un inhibiteur de corrosion vert par **Zaher et al [40]** L'extrait a été étudié pour l'acier au carbone dans un milieu à 1,0 mol/L. L'extrait méthanolique de l'AVU s'est révélé être un

puissant inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone.en milieu HCl l'acier au carbone.en milieu HCl avec une efficacité d'inhibition de 84% à 700 g/l .L'extrait s'est avéré avoir un effet d'inhibition mixte, bloquant à la fois les réactions de corrosion anodique et cathodique. De plus, l'ajout de l'extrait d'AVU à une solution de HCl a entraîné une résistance élevée à la polarisation et une faible capacité de double couche, comme l'ont montré les tests EIS.

L'utilisation de l'extrait d'aralioides trochodendron comme Inhibiteur verte de corrosion de l'acier doux dans les solutions HCl 1M, est une étude réalisée en 2022 par **Baskar et al [41]** à l'aide d'études de polarisation potentiodynamique (anodique et cathodique) l'efficacité de l'extrait végétal à 303 ± 1 K était de 87 % à 250 g/l après immersion dans du HCl 1M pendant 3 h. La polarisation de Tafel suggère que l'extrait de T. aralioides agit comme un inhibiteur de type mixte. Les résultats de l'impédance électrochimique montrent que l'inhibiteur s'est adsorbé de manière significative sur la surface de l'échantillon donc les études EIS précisent que l'inhibition de la corrosion est liée au processus d'adsorption. L'augmentation de la température a diminué la couverture de la surface et l'efficacité.

7. Identité de la plante

La *Paronychia argentea* (Paronyque argentée) est une espèce végétale appartenant à la famille des Caryophyllacées

➤. Nomenclature

Son nom spécifique est une référence à la couleur argentée des bractées de ses inflorescences. [42]

- Nom commun : Paronyque argentée (Nom féminin)
- Nom scientifique : *Paronychia argentea*
- Français : Paronyque argentée
- Anglais : silvery, Whittle-Wart, Mountain-knot-grass
- Arabe : B'sat el moulouk, , ftate lahjare,Redjl hmamma



Figure 1.3. Représentation schématique et en photo de la plante *paronychia argentea*[42]

➤ **Classification**

- Règne :Plantae
- Sous-règne :Viridiplantae
- Division :Magnoliophyta
- Classe :Magnoliopsida
- Ordre :Caryophyllales
- Famille :Caryophyllacées
- Genre :Paronychia
- Espèce:argentea

➤ **Habitat et répartition**

La plante *P. argentea* est une herbe négligée qui pousse sans aucune attention en termes de recherche pour la culture et la propagation. *Paronychia argentea* préfère les sols calcaires et sableux. On la trouve souvent dans des habitats secs et ensoleillés tels que les prairies sèches, les dunes de sable, les collines rocheuses, les talus et les bords des chemins.

la distribution de *Paronychia argentea* est principalement centrée sur les régions méditerranéennes de l'Europe, notamment dans le sud de la France, en Espagne, en Italie, en Grèce et dans les pays du nord de l'Afrique tels que le Maroc et l'Algérie. Elle peut également être présente dans certaines régions d'Europe centrale et orientale.

- **Floraison** :Mai-juin.
- **Altitude** :0 - 800 mètres
- **Toxicité** :Plante non toxique en faible ingestion

➤ Description

- Plante vivace de 20-30 cm, à souche épaisse, à tiges couchées-étalées, pubescentes
- Feuilles opposées, ovales-lancéolées, brièvement ciliées, presque glabres
- Stipules ovales-acuminées, plus courtes que les feuilles
- Fleurs en têtes latérales et terminales, grosses, écartées, très argentées
- Bractées largement ovales, brièvement acuminées, scarieuses-argentées, couvrant presque entièrement les feuilles florales
- Sépales oblongs, très voûtés, largement scarieux aux bords, aristés
- 5 étamines. Varie à tiges et entrenœuds très allongés, feuilles plus larges, fleurs plus grandes en têtes écartées [42]



Figure 1.4. Vue de près des différentes parties de la plante

➤ Composition

- Parmi ces composés, Les polyphénols qui sont divisés en plusieurs catégories et les plus connus sont les acides phénoliques, les flavonoïdes, les tanins et les saponines [43].
- Dans l'étude menée par Sait et al la composition chimique des parties aériennes de *P. argentea* a été identifiée. Parmi les composés identifiés, on retrouve l'isorhamnétine-3-O-dihexoside, la quercétine-3-O-glucoside, la quercétine-méthyl-éther-O-hexoside, la quercétine, la jacéosidine et l'isorhamnétine. Ces flavonoïdes, ainsi que certains acides phénoliques et tanins, sont responsables de l'effet antioxydant et chimio protecteur observé. [44].

➤ L'utilisation

Paronychia Argentea, est largement répandue dans la région méditerranéenne, les extraits de ses parties aériennes ont été fréquemment utilisés dans la médecine populaire algérienne comme diurétique, pour traiter les calculs rénaux ou les troubles de la prostate, les ulcères d'estomac, l'anorexie et comme agent antimicrobien. Cette plante a été largement utilisé au Portugal comme remède carminatif, en Jordanie ou au Maroc pour traiter le diabète. Son effet hypoglycémique a été lié à sa teneur en glycosides et en flavonoïdes aglycones qui ont montré un effet inhibiteur marqué sur l'activité de l'alpha-amylase [44].

Les extraits aqueux et éthanoliques des parties aériennes de *P. argentea* présentent une efficacité antimicrobienne contre la majorité des souches de *Candida* et des bactéries Gram positif, telles que *Helicobacter pylori*[43]

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ÉTUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION

2.1. Méthodes d'étude de la corrosion et de l'inhibition

Ce chapitre porte sur la description des méthodes expérimentales et d'analyse utilisées dans cette étude. Par la suite, une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages réalisés permettra de définir une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes d'étude 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 populairement utilisées pour étudier le comportement de corrosion des métaux. Ils fournissent des informations intéressantes sur le mécanisme d'action de l'inhibition de la corrosion. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories distinctes : les méthodes stationnaires (méthodes de Tafel) et les méthodes non fixes dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

2.1.1.1 Le potentiel en circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert, également connu sous le nom du potentiel libre, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore de corrosion, c'est la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence et fournit des informations préliminaires sur la nature des processus qui se produit à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation, etc.). Cette mesure permet également de déterminer le temps d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime permanent, nécessaire à l'utilisation d'autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). Un système électrochimique atteint un état stable lorsque le potentiel devient constant dans le temps.

2.1.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel)

La polarisation potentiodynamique de l'interface métal-solution est une technique électrochimique très utile pour étudier les mécanismes de corrosion. La cinétique électrochimique des réactions anodiques et cathodiques peut être facilement appréhendée à l'aide des courbes de polarisation. Cette technique rend compte de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique [45].

Dans le cas d'une réaction sous contrôle de transfert de charge pur. Les méthodes de la cinétique électrochimique sont basées sur l'exploitation de la relation fondamentale établie par Butler–Volmer. Cette relation peut être donnée, pour un couple mixte, constitué d'un métal en présence d'un oxydant dans une solution donnée, par l'expression (2.1) [46].

En pratique la détermination du courant de corrosion se fait à partir du tracé de la courbe de polarisation $\log(i) = E$.

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.303}{b_a}\eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_c}\eta\right) \right] \quad (2.1)$$

Où η est la polarisation, i_a et i_c sont les densités de courants partiels, anodique et cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique, respectivement, avec :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad (2.2)$$

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha)n F} \quad (2.3)$$

Où, F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Dans des domaines de potentiel éloignés du potentiel de corrosion E_{corr} , les courbes de polarisation présentent deux portions linéaires, cathodique et anodique. Ces domaines, appelés domaines de Tafel, s'obtiennent analytiquement à partir de l'équation (2.1) en considérant que la polarisation η est suffisamment grande en valeur absolue pour que l'une des deux réactions élémentaires (anodique ou cathodique) soit négligeable par rapport à l'autre. Les portions pour lesquelles $E \gg \gg E_{corr}$ (domaine anodique) où $E \ll \ll E_{corr}$ (domaine cathodique), d'où l'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée comme suit :

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow i_c = -i_{corr} \cdot \exp [-2.3 (E - E_{corr}) / b_c] \quad (2.7)$$

$$\Rightarrow E - E_{corr} = a' + b' \log(i') \quad (2.8)$$

$$\eta_c = a' + b' \log(i') \quad (2.9)$$

où η_a : surtension anodique, η_c : surtension cathodique, a : l'ordonnées à l'origine.

Les équations (2.7) et (2.10) 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 ». Cette dernière permet de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion ($E=E_{corr}$), comme il est illustré sur la représentation potentiodynamique.

Son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel réversible. Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, (la densité de courant de corrosion (i_{cor}), le potentiel de corrosion (E_{cor}), les pentes anodique (b_a) et cathodique (b_c) de Tafel ainsi que la résistance de polarisation (R_p)), une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure 2.1).

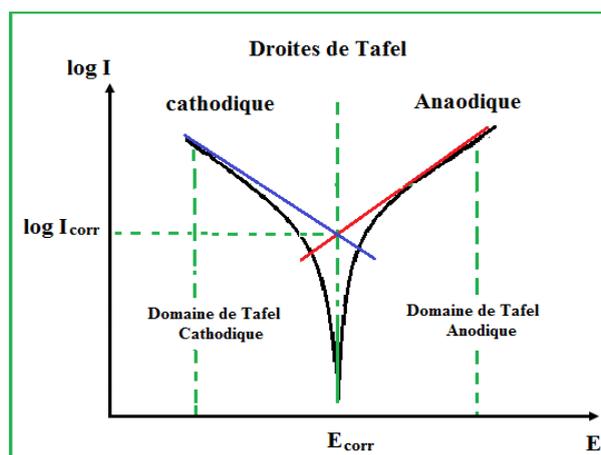


Figure 2.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [46].

2.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire (transitoire) qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

La représentation graphique d'une impédance :

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (2.10)$$

Dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist, en plaçant les valeurs Z_{Re} en abscisse et $-Z_{Im}$ en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences [47].

Diagrammes d'impédance

Il y a deux façons courantes de représenter les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique :

- La représentation de Nyquist consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance (Z_{Im}) en fonction de la partie réelle de l'impédance (Z_{Re}) pour différentes fréquences. Les données sont représentées sur un graphique avec un repère orthonormé.
- La représentation de Bode comprend deux graphiques distincts. Le premier graphique présente le module $|Z|$ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence, tandis que le deuxième graphique montre le déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation permet d'observer l'évolution du module et du déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence de manière séparée

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 $R_e + R_t$ [48].

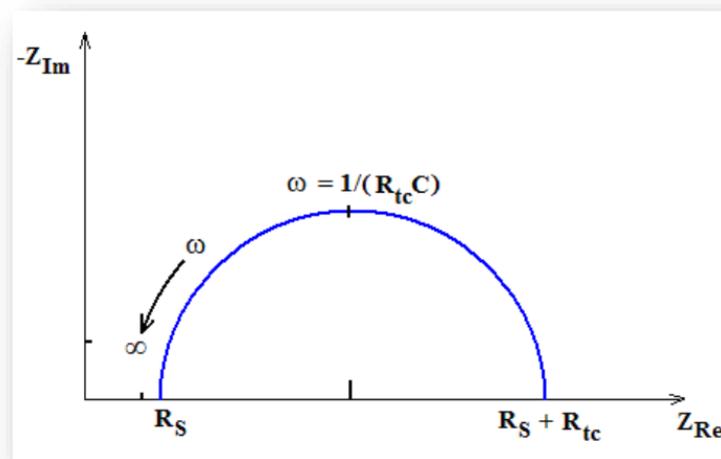


Figure 2.2. Diagramme de Nyquist

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique dit équivalent, simulant le comportement de l'interface électrochimique.

Le circuit de Randles, comprend la résistance de transfert de charges (R_t), la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément. En pratique, les valeurs numériques de C_{dc} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, et la résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence (Nyquist), la résistance de la

solution est la limite de l'impédance à haute fréquence et la capacité de la double couche est déterminée à partir de la relation (2.16).

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (2.11)$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

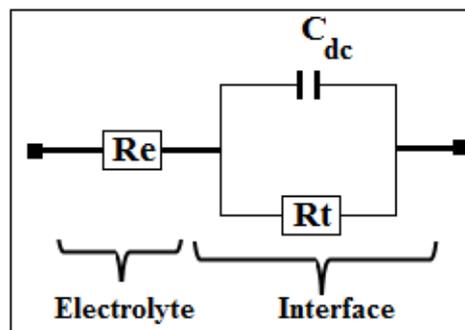


Figure 2.3. Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple [49].

2.1.2 Technique de caractérisation et d'analyse de surface

➤ Spectroscopie infrarouge

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) [50].

➤ **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.

➤ **Microscopie optique**

Le microscope optique un dispositif utilisé pour examiner les caractéristiques de surface d'un échantillon après avoir été soumis à différentes conditions d'immersion dans différents milieux. Il est équipé d'un objectif et d'un oculaire qui permettent d'agrandir l'image d'un petit échantillon et de distinguer les détails de cette image.

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

L'AFM permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Son principe consiste à mesurer l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier qui suit la loi de Hooke. L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon.

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

Elément	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 d'électrode de travail

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, 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 2.4. Les étapes de préparations d'échantillon

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 distillée.

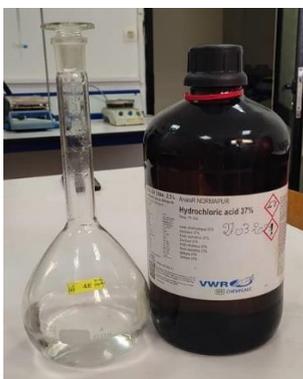


Figure 2.5. Préparation de solution corrosive

2.2.5. Caractérisation d'inhibiteur

Ces plantes ont été authentifiées au laboratoire de pharmacie par le professeur **METTAI** enseignant à l'université Saad Dahlab de Blida.

Les parties aériennes du *Paronychia Argentea* ont été soigneusement nettoyées et broyées. Une quantité de 3 g a été trempée dans une solution de HCl 1 M, puis maintenues pendant une nuit sous agitation. Par la suite, la solution a été filtrée, centrifugée et stockée pour utilisation principale d'extrait.

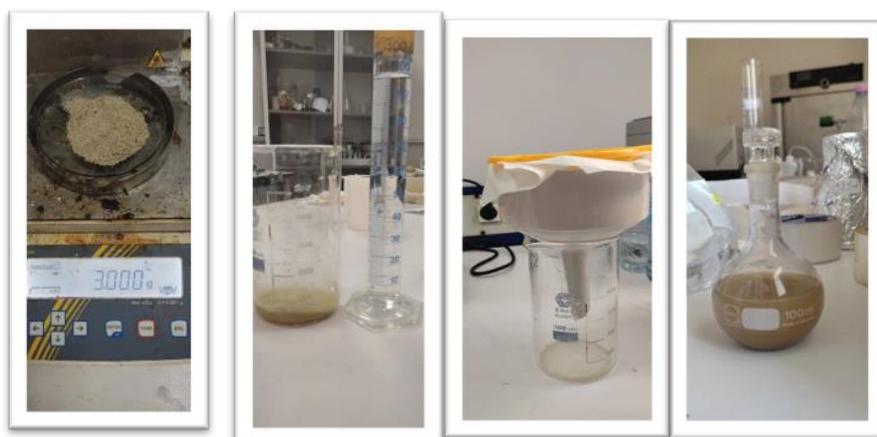


Figure 2.6. Extraction et filtration d'inhibiteur

a) Criblage phytochimique

Le screening phytochimique est un ensemble de tests qui nous permettent d'avoir une idée sur la présence ou l'absence de certains métabolites primaires et secondaires chez les plantes. Les composés chimiques recherchés dans la solution (PAE) comprennent divers groupes tels que les flavonoïdes, les tanins, les saponines, les coumarines, les quinones, les trapézoïdes et les composés réducteurs. Les tests phytochimiques sont réalisés sur les extraits aqueux de la plante à l'aide des réactifs chimiques spécifiques pour chaque famille.

Les réactifs utilisés pour les analyses comprennent l'acide chlorhydrique (HCl), le magnésium (Mg), le chlorure de fer (FeCl_3), le chloroforme (CHCl_3), l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide sulfurique (H_2SO_4), le chlorure mercurique (HgCl_2), l'iodure de potassium (KI), le diiode (I_2) et le solvant utilisé est de l'eau distillée (H_2O).

b) Caractérisation spectroscopique de l'extrait

La caractérisation spectroscopique de l'extrait est effectuée à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU 1201 UV-Visible. Afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons choisi de réaliser un balayage couvrant la plage de 200 à 800 nm.

2.2.6. Etude électrochimique

Les tests électrochimiques ont été effectués avec un Potentiostat galvanostat PGCTAT302N de type AUTOLAB. Le logiciel NOVA 2.0, fourni par Metrohm Autolab, a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

Les essais électrochimiques ont été réalisés dans une cellule conventionnelle, à trois électrodes, thermostatée et à double paroi (fabriquée en verre Pyrex) :

- Electrode de référence : électrode de calomel saturée SCE
- Une contre électrode : feuille de platine
- Electrode de travail : l'échantillon d'acier X70

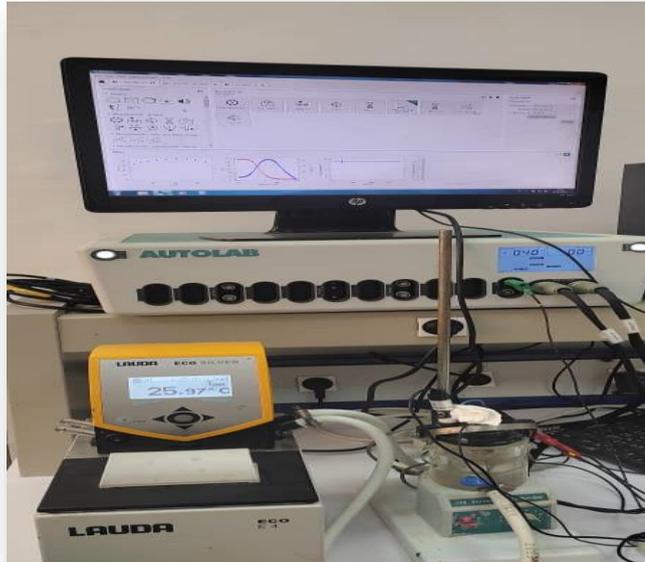


Figure 2.7. Dispositif expérimental

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 (2.12) [29].

$$\eta_{EIS}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (2.12)$$

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 ± 250 mV par rapport à (OCP) à une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. L'efficacité inhibitrice η_{PDP} comme suit [29]:

$$\eta_{PDP}(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (2.13)$$

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

2.2.7. Caractérisations des extraits et analyses 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 2.8. 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.

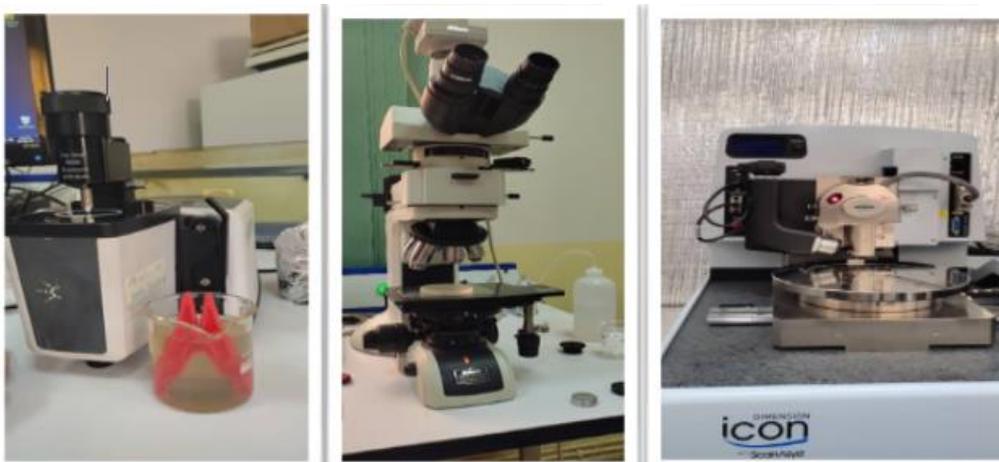


Figure 2.9. Infra rouge, microscopie optique et microscope à force atomique

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCCUSION

3.1. Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone X70 en milieu acide HCl 1M de l'extrait aqueux de *Paronychia*. Cette étude englobe les éléments suivants :

- Caractérisation de l'extrait PAE par spectroscopie UV-visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces techniques nous permettront d'obtenir des informations sur sa composition moléculaire.
- Détermination du pouvoir inhibiteur par des méthodes électrochimiques telles que la méthode Tafel et la méthode d'impédance électrochimique.
- Effet de la température et évaluation des paramètres thermodynamiques . Cela nous permettra d'examiner le comportement de l'extrait PAE à des températures plus élevées.
- Enfin, nous avons également procédé à la caractérisation de l'acier X 70 en utilisant des techniques complémentaires telles que la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie infrarouge (IR) et la microscopie optique. Ces techniques nous permettront de confirmer l'adsorption des molécules organiques de PAE.

3.2. Caractérisation de l'extrait de *Paronychia argentea* (PAE)

a) Criblage phytochimique

Un criblage phytochimique préliminaire (Tableau 3.1) a révélé l'existence de plusieurs phytoconstituants tels qu'indiqués dans le tableau 3.1:

Tableau 3.1 Résultats du criblage phytochimique de l'extrait de *Paronychia argentea*

Nom de famille	Extrait aqueux
Flavonoïdes	++
Tanins	++
Saponines	++
Quinone libre	++
Terpénoïdes	+++
Polyphénols	+++
Alcaloïdes	-

(-) absent ; (+) Importante.

Selon les données du Tableau 3.1, certains métabolites secondaires sont présents dans l'extrait aqueux de la plante *Paronychia argentea*.

Ces résultats témoignent de la haute teneur en flavonoïdes, tanins, saponines, quinones terpénoïdes et des polyphénols de l'extrait aqueux de *Paronychia argentea*. Toutefois, on constate l'absence d'alcaloïdes. Nos résultats sont corroborés par plusieurs études antérieures[43]

b) Spectroscopie FT-IR

Le spectre FTIR de PAE a montré un pic autour de 3384.39 cm^{-1} spécifique pour la vibration O-H liée par des ponts hydrogène caractéristiques des fonctions alcool, phénols et acides carboxyliques [51]. Un ensemble de deux pics forts situés à $2918,81\text{ cm}^{-1}$ et $2843,72\text{ cm}^{-1}$ 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 $2361,93$ et $2340,52\text{ cm}^{-1}$ traduisent la vibration de groupement chélation. Enfin, juste avant l'empreinte digitale de l'extrait dans la région entre 1600 et 400 cm^{-1} , trois pics importants ; et 1729 , 1655.32 , 1633 cm^{-1} caractérisent respectivement les fonctions carbonyles -C=O des acides et des flavonoïdes, des cétones ainsi que la vibration des liaisons -C=C du cycle aromatique

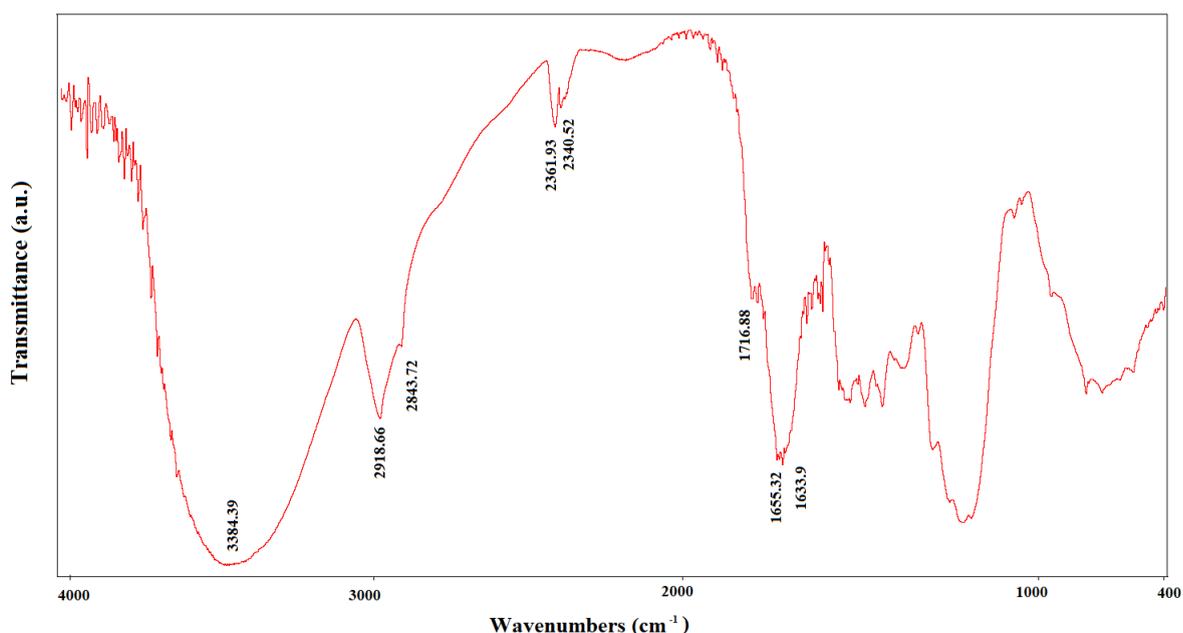


Figure 3.1. Spectre IR de PAE.

c) Spectroscopie UV/ VIS

Le spectre UV- vis de l'extrait de *Paronychia Argentea* est représenté sur la Fig. 3.2. En examinant cette figure, on note que le spectre UV-Vis de PAE comprend un pic à 266 nm. Ce pic est attribué à la transition $\pi-\pi^*$ résultant des liaisons C=C conjuguées dans les cycles aromatiques. De plus, un autre pic d'absorption est apparu à 330 nm, attribué à la transition $n-\pi^*$ provoquée par l'absorption des liaisons C=O [52].

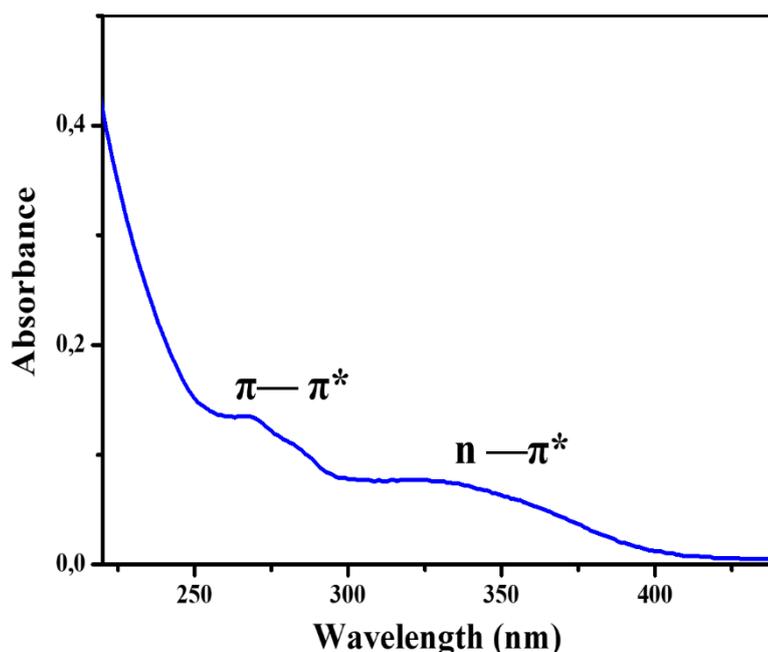


Figure 3.2. Spectre d'absorption UV de l'extrait PAE.

3.3. Etude électrochimique

Les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète, par la détermination des vitesses de réactions et des paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...). L'analyse des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance peut apporter une meilleure connaissance des phénomènes impliqués dans le processus de corrosion et d'inhibition.

Le comportement de l'interface X70 CS /solution, en absence et en présence de différentes concentrations de PAE, 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).

3.3.1. Potentiel en circuit ouvert (OCP)

La Figure 3.3 représente le comportement de l'électrode à l'état d'abandon, en illustrant l'évolution temporelle du potentiel libre de corrosion de l'électrode sur une période de 30 min, aussi bien en absence qu'en présence d'inhibiteur.

Il est notable que le potentiel de corrosion tend à augmenter en direction de valeurs positives, indépendamment de la présence ou de l'absence de l'inhibiteur. Cette augmentation du potentiel de l'acier est attribuée à l'adsorption des molécules organiques, qui entraîne le déplacement des molécules d'eau et par conséquent réduit la vitesse des réactions de dissolution.

De plus, par rapport aux tests à blanc, aucun changement significatif de l'OCP en présence des inhibiteurs étudiés n'a été observé, indiquant que le PAE se comporte comme un inhibiteur de corrosion de type mixte [53]

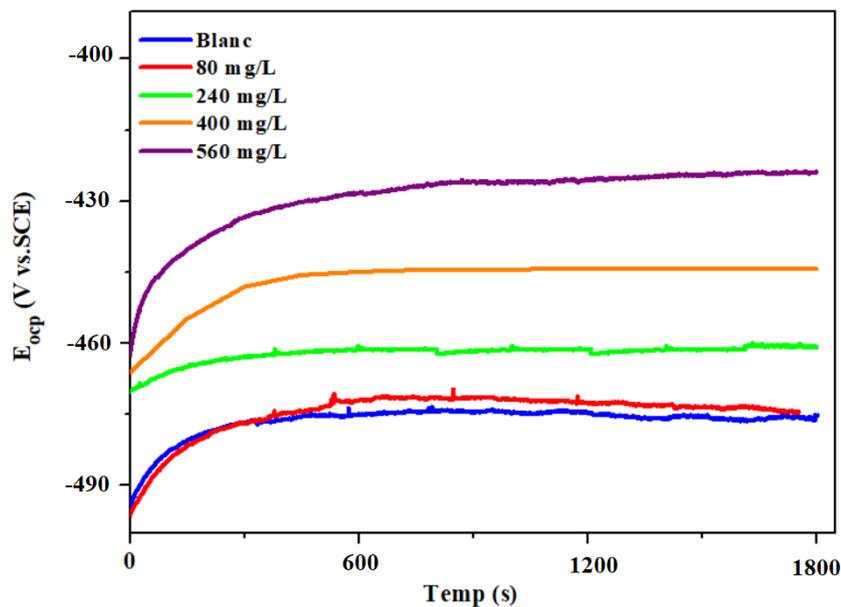


Figure 3.3. Evolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps, en absence et en présence de PAE à 298 K.

3.3.2. La polarisation potentiodynamique

Les diagrammes représentant les courbes de polarisation en l'absence et en présence de l'extrait de *Paronychia argentea* (PAE), à diverses concentrations, dans un milieu HCl 1M à une température de 25°C, sont exposés sur la figure 3.4.

D'après les résultats obtenus sur la figure 3.4, il est observé que l'ajout de différentes quantités de PAE au milieu HCl 1M engendre une décroissance significative de la densité du courant en déplaçant à la fois les branches de polarisation anodique et cathodique.

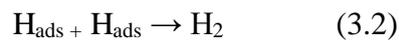
Il est également remarqué que les deux branches, loin de la valeur de potentiel de corrosion (E_{corr}), demeurent similaires, que ce soit en présence ou en absence de *Paronychia argentea* (PAE). De plus, elles conservent leur linéarité, ce qui suggère que les réactions d'oxydation du fer et de réduction de l'hydrogène sont contrôlées par un mécanisme d'activation pure. L'ajout des inhibiteurs n'affecte donc pas le mécanisme de ce processus. En outre, le fait qu'aucun changement d' E_{corr} n'ait été observé soutient le rôle de *Paronychia argentea* (PAE) en tant qu'inhibiteur de type mixte.

L'introduction de l'extrait entraîne, dans le domaine cathodique, une décroissance du courant partiel cathodique ; cependant, il est important de noter que cette réduction du courant ne manifeste pas une corrélation linéaire avec la quantité d'inhibiteur introduite.

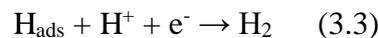
Étant donné que la réaction cathodique implique la réduction des protons, on suppose qu'elle se déroule en deux étapes successives. La première étape est la réaction de décharge (Volmer) [49].



La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique (Tafel)



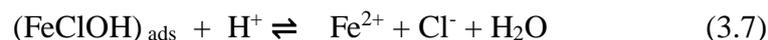
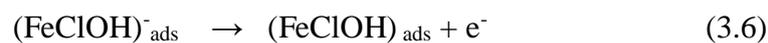
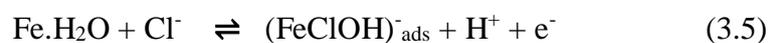
Ou électrochimique (Heyrovski) :



Dans les branches anodiques, l'addition de l'inhibiteur entraîne une 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. Toutefois, en milieu fortement acide de HCl, les anions Cl^- , peuvent accélérer la corrosion en favorisant la dissolution du métal en fer [54] :



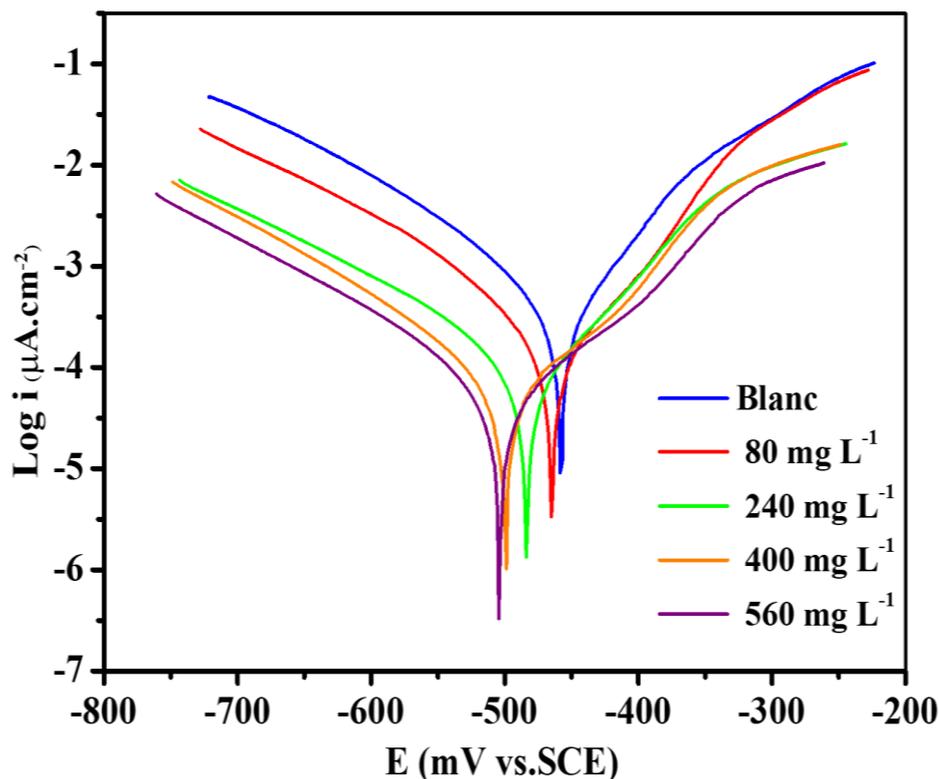


Figure 3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations de PAE, à 298 K.

Le tableau 3.2 rassemble les divers paramètres des tracés de Tafel linéaires, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques et anodiques (β_c et β_a respectivement), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), et l'efficacité d'inhibition (η_{PDP}). Une analyse des données présentées dans le tableau 3 révèle que, à une température de 298K :

- La décroissance significative de la densité du courant (i_{corr}) ou de la vitesse de corrosion, observée à mesure que la concentration en PAE augmente, témoigne de manière irréfutable de l'effet inhibiteur de cette substance verte. Il est clairement démontré que l'effet inhibiteur de cette substance se produit par la formation d'un film bloquant les sites actifs cathodiques et anodiques de la surface métallique par adsorption.
- À mesure que la concentration de PAE augmentait, l'efficacité inhibitrice augmentait également, atteignant des valeurs maximales de 84,85 % à une concentration de 560mg/L.
- Aucun changement significatif d' E_{corr} lors de l'ajout de l'inhibiteur. Ce qui constitue une preuve du caractère mixte de PAE. Il a été rapporté qu'un inhibiteur peut être qualifié

d'anodique ou cathodique seulement si l'écart entre la valeur de potentiel de corrosion en présence d'inhibiteur à n'importe quelle concentration par rapport au potentiel en solution exempte d'inhibiteur est supérieur à ± 85 mV [53].

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 de PAE à 298 K, obtenus par la méthode de Tafel.

C_{inh} (mg/L)	E_{corr} (mV vs. SCE)	-β_c (mV dec⁻¹)	β_a (mV dec⁻¹)	i_{corr} (μA.cm⁻²)	η_{PDP} (%)
Blanc	-456	81.56	95.76	364.21	
80	-465	92.91	92.18	137.23	62.32
240	-482	98.89	97.61	90	75.29
400	-493	114.56	101.83	71.84	80.28
560	-496	116.55	100.36	55.17	84.85

3.3.3. 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 *Paronychia argentea* à différentes concentrations ont été enregistrés. Les diagrammes d'impédance de Nyquist (Nyquist EIS) sont représentés sur la figure 3.5.

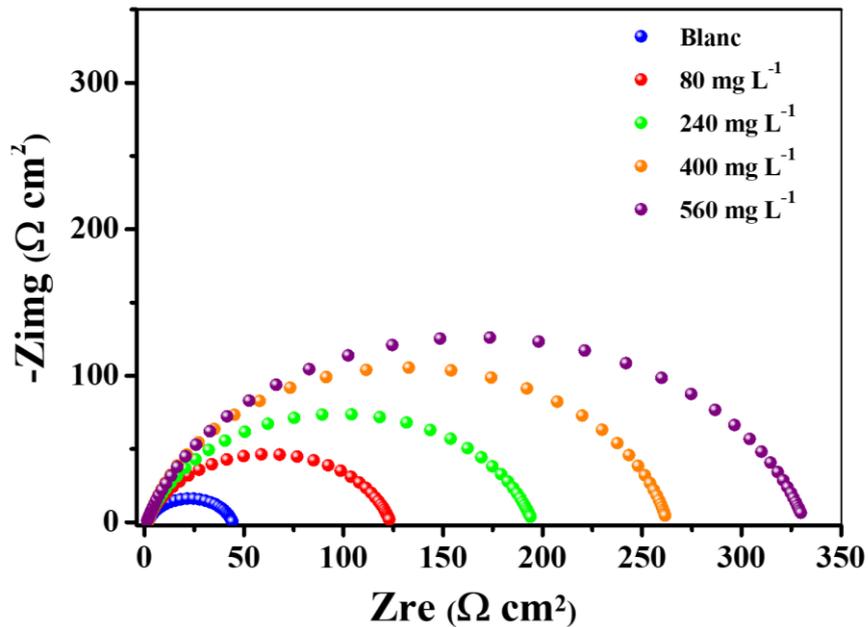


Figure. 3.5. Diagrammes de Nyquist de l'acier X70 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de PAE, à 298 K.

À partir de la figure 3.5, on constate que les diagrammes de Nyquist présentait des demi-cercles uniques, ayant des profils similaires à la fois en absence et en présence d'inhibiteur, ce qui indique que la présence de PAE n'a pas modifié le mécanisme de corrosion et que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge.

D'autre part, la capacité de la double couche (C_{dl}) est une mesure de la capacité électrique de la double couche formée à l'interface électrode/électrolyte. Elle est également déterminée à partir des diagrammes d'impédance de Nyquist. La fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$) correspond à la fréquence à laquelle la capacité de la double couche est évaluée.

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f_c} \quad (3.8)$$

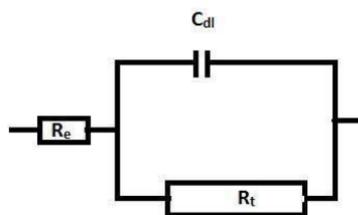


Figure3.6. Circuit électrique équivalent de Randles[49]

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).

Les valeurs des paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice (η_{EIS} (%)) calculée pour différentes concentrations en inhibiteur sont résumées 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	$R_e(\Omega)$	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$	$R_t(\Omega)$	E (%)
A blanc	1.75	144.18	44	/
80	1.53	102.75	123	64.23
240	1.56	82.08	194	77.32
400	1.89	60.78	262	83.21
560	1.28	49.76	330	86.67

D'après les paramètres d'impédance présentés dans le tableau 3.3, on constate une augmentation du diamètre de la boucle capacitive (R_{ct}) et une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, ce qui montre que le processus de transfert de charges est bien marqué. En effet, plus la concentration en inhibiteur augmente, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée.

De plus, les valeurs d'efficacité inhibitrice augmentent également avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 86,67%. Ces résultats suggèrent que l'extrait de PAE a un effet inhibiteur appréciable sur le processus de corrosion de l'acier, ce qui est attribué à l'adsorption préférentielle des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier, formant ainsi une couche protectrice qui limite les réactions électrochimiques de corrosion. La diminution de la capacité de la double couche électrique indique une diminution de la réactivité de l'interface électrode/électrolyte.

3.4. Etude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes électrochimiques

Les variations de E (%), issues des deux méthodologies employées, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), en fonction de la concentration de l'extrait de *Paronychia argentea* (PAE), sont graphiquement présentées sous la forme d'histogrammes dans la figure 3.7. Une convergence notable des valeurs de E (%)

déterminées par ces différentes approches est observée, témoignant ainsi d'une concordance substantielle entre les techniques utilisées.

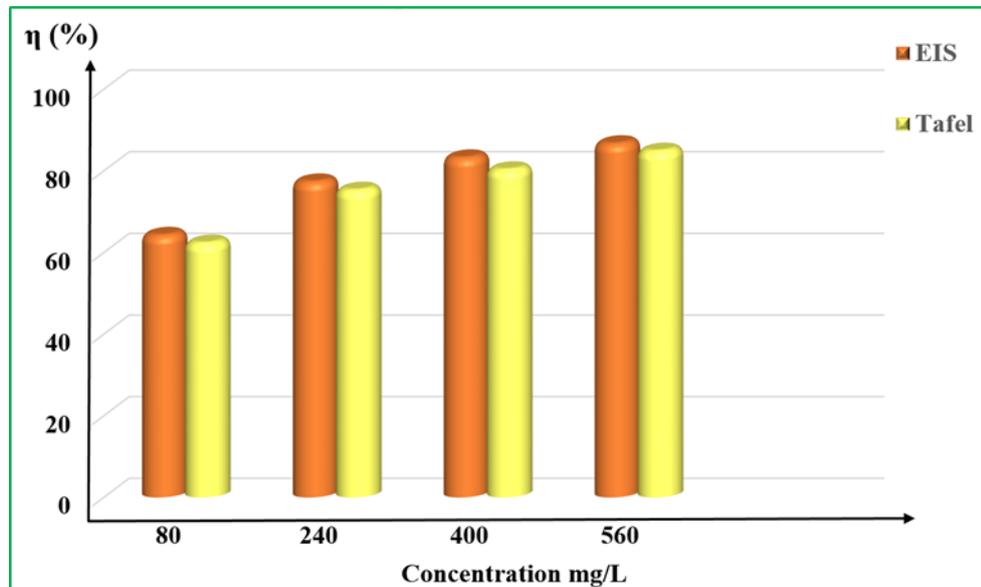


Figure 3.7. Comparaison entre les efficacités déterminées par EIS et Tafel, pour différentes quantités de PAE.

3.5. 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

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Langmuir)} : \frac{\theta}{1-\theta} = KC_{inh} \quad (3.9)$$

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Temkin)} : \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (3.10)$$

$$\text{(Isotherme d'adsorption de Frumkin)} : \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (3.11)$$

Les valeurs du taux de recouvrement de la surface (θ) ont été obtenues à partir des valeurs de η_{PDP} (équation 3.).

$$\theta = \eta_{PDP}/100 \quad (3.12)$$

Les courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin de l'acier X 70 dans HCl1M en présence de 560 (mg/L) de PAE à 25°C sont représentées dans les figures suivantes :

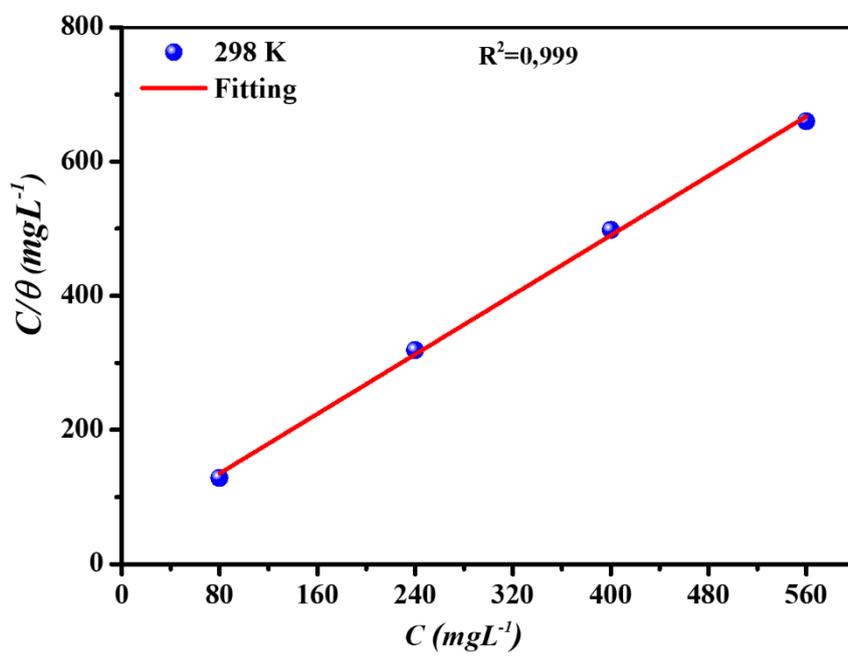


Figure 3.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir du PAE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.

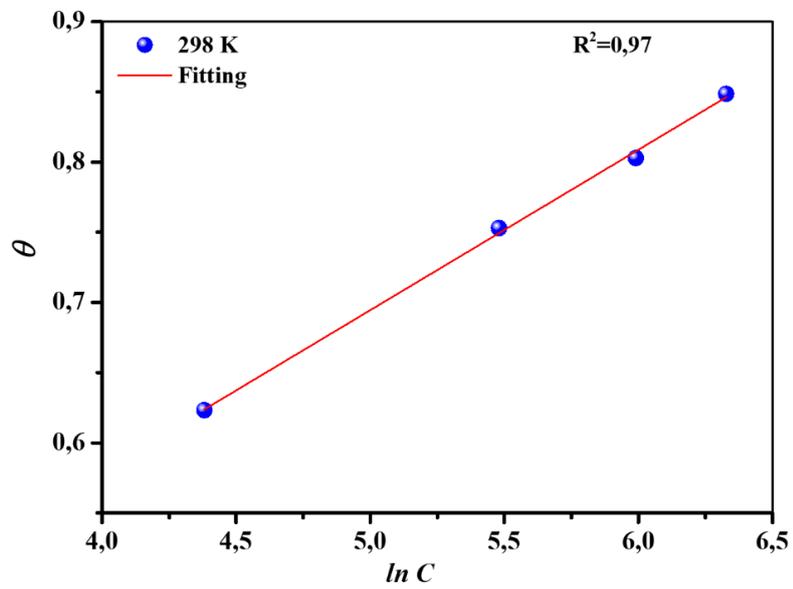


Figure 3.9. Isotherme d'adsorption de Temkin du PAE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.

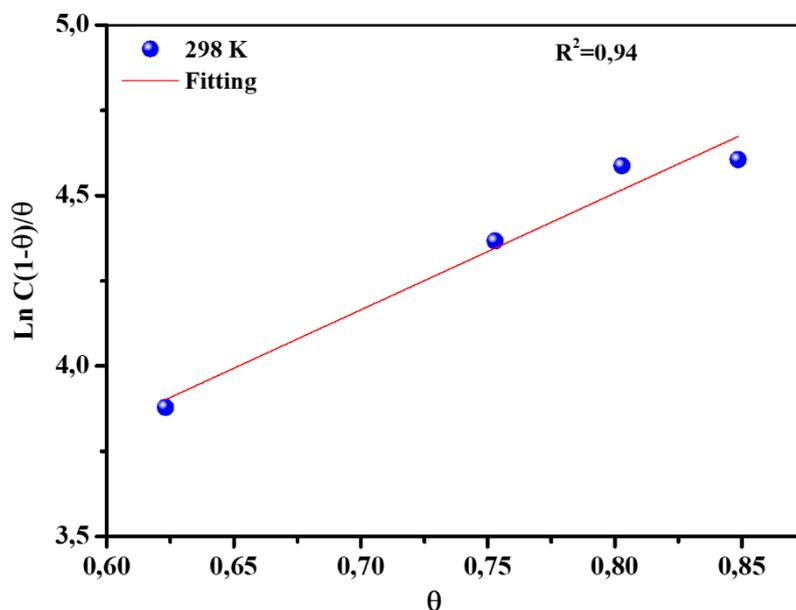


Figure 3.10. Isotherme d'adsorption de Frumkin du PAE sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M, à 25 °C.

L'analyse de ces figures, le meilleur ajustement a été obtenu en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir (équation 3.9), avec un coefficient de régression linéaire (R^2) proche de 1. La valeur du coefficient d'adsorption (K_{ads}), obtenue par l'extrapolation à l'axe C/θ à partir de la droite obtenue grâce au modèle de Langmuir, est présentée dans le Tableau 3.4. En règle générale, la valeur de K_{ads} reflète l'affinité de l'inhibiteur pour l'adsorption sur la surface métallique.

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

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln (C_{H_2O} \times K_{ads}) \quad (3.13)$$

Dans cette équation, R représente la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, et (C_{H_2O}) correspond à la concentration en eau dans la solution, laquelle est de 1000 g/L.

Les valeurs calculées de ΔG°_{ads} sont représenté 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.

Une revue de la littérature a mis en évidence que les valeurs de ΔG°_{ads} sont couramment utilisées pour classer le mécanisme d'adsorption en physisorption, chimisorption ou une combinaison des deux modes d'adsorption. Lorsque les valeurs de ΔG°_{ads} se situent autour ou au-dessus de -20 kJ mol^{-1} , les processus d'adsorption sont associés aux interactions

électrostatiques entre les molécules et la surface métallique chargée (physisorption). En revanche, des valeurs négatives avoisinant ou inférieures à -40 kJ mol^{-1} liées à un partage de charge ou au transfert des molécules inhibitrices vers la surface métallique afin de former une liaison de type covalent (chimisorption)[55]. Dans cette étude, les valeurs de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ pour l'inhibiteur PAE se situe entre -20 et -40 kJ mol^{-1} , ce qui indique que des mécanismes d'adsorption impliquant à la fois la physisorption et la chimisorption.

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

Température (K)	$\text{K } 10^3(\text{mg/L})^{-1}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}(\text{kJ mol}^{-1})$
298	23.67	-24,95

3.6. Influence de la température sur la vitesse de corrosion

Afin d'étudier l'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion sans et avec la concentration optimale de l'extrait de *Paronychia Argentea*, des mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées à différentes températures 298, 308, 318 et 328 K. Les valeurs des vitesses de corrosion et les efficacités inhibitrices η_{PDP} (%) de l'extrait à différentes températures sont rapportées dans le tableau (3.5).

Tableau 3.5. Paramètres de polarisation potentiodynamique pour l'acier X70 dans HCl 1M en absence et en présence de 560 (mg/L) de PAE à différentes températures.

Température (K)	Concentration (mg/L)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	η_{PDP} (%)
298	Blanc	364,21	-
	560	55.17	84,85
308	Blanc	801,71	-
	560	209.8	73,83
318	Blanc	1283,83	-
	560	457.04	64,40
328	Blanc	1913,63	-
	560	881.61	53,93

L'analyse des données de tableau 3.5 révèle que :

➤ L'augmentation de la densité du courant de corrosion à blanc avec l'augmentation de la température indique une accélération du processus de corrosion à des températures plus élevées. Cela peut être attribué à une augmentation de l'activité chimique des espèces corrosives dans le milieu, favorisée par l'élévation de la température. Les réactions de corrosion deviennent plus rapides et plus agressives, entraînant une augmentation du courant de corrosion.

➤ L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température. Plusieurs facteurs peuvent contribuer à cette diminution de l'efficacité inhibitrice. La diminution des performances d'inhibition de la corrosion est attribuée généralement à la diminution de la capacité d'adsorption (désorption) des composés organiques d'AIE à température élevée. De plus, les réactions chimiques entre l'inhibiteur et les espèces corrosives peuvent être moins favorisées à des températures plus élevées, réduisant ainsi la formation d'une couche protectrice. Ces observations soulignent l'importance de la température en tant que facteur critique dans l'efficacité des inhibiteurs de corrosion

Le mécanisme d'inhibition a été interprété à partir de l'énergie d'activation (E_a) et des valeurs des paramètres thermodynamiques d'activation déterminées à l'aide de l'équation d'Arrhenius (3.14) et de l'équation d'état de transition (3.15) :

$$i_{corr} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.14)$$

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (3.15)$$

où i_{corr} : densité du courant de corrosion ($A \cdot cm^{-2}$), K : constante (facteur pré-exponentiel d'Arrhenius), R : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T : température absolue (K). h : constante de Plank, N : Nombre d'Avogadro, ΔH_a : enthalpie d'activation et ΔS_a : Entropie d'activation.

Les énergies d'activation ont été établies à partir des variations de $\ln(i_{corr})$ par rapport à l'inverse de la température ($1/T$), illustrées dans la Figure 3.11 Les facteurs de régression linéaire sont proches de un, ce qui implique que la corrosion du X70 dans HCl 1 M peut être expliquée à l'aide du modèle cinétique d'Arrhenius. Les énergies d'activation calculées sont présentées dans le tableau 3.6

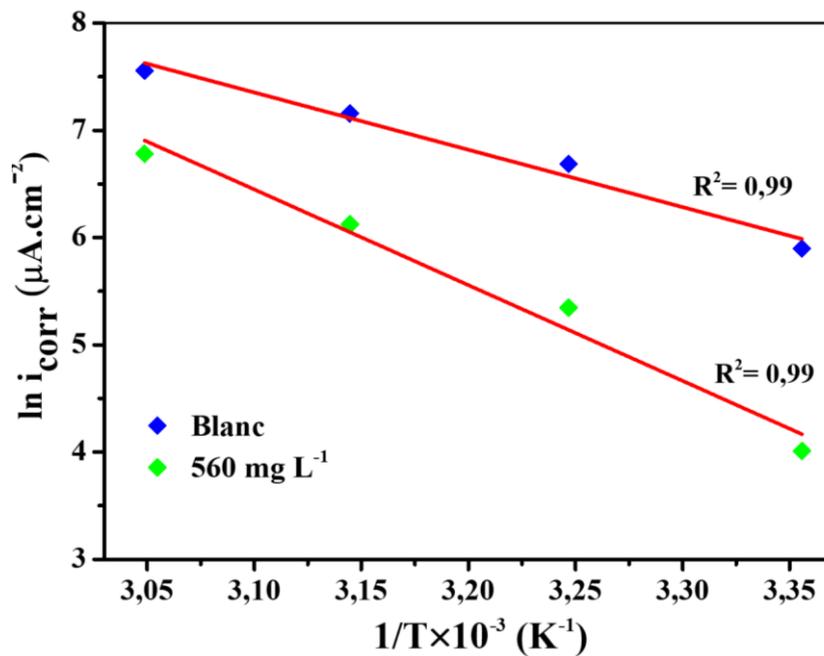


Figure 3.11. Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour la concentration optimale de l'extrait de Paronychia Argentea.

Les paramètres thermodynamiques, l'enthalpie et l'entropie d'activation, ont été calculés en utilisant l'équation (3.12). En effet, la variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite (voir la Figures A) avec une pente de $(-\Delta H_a / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R / N_h + \Delta S_a / R)$. Les valeurs des enthalpies ΔH_a et des entropies ΔS_a sont regroupées dans le tableau 3.6

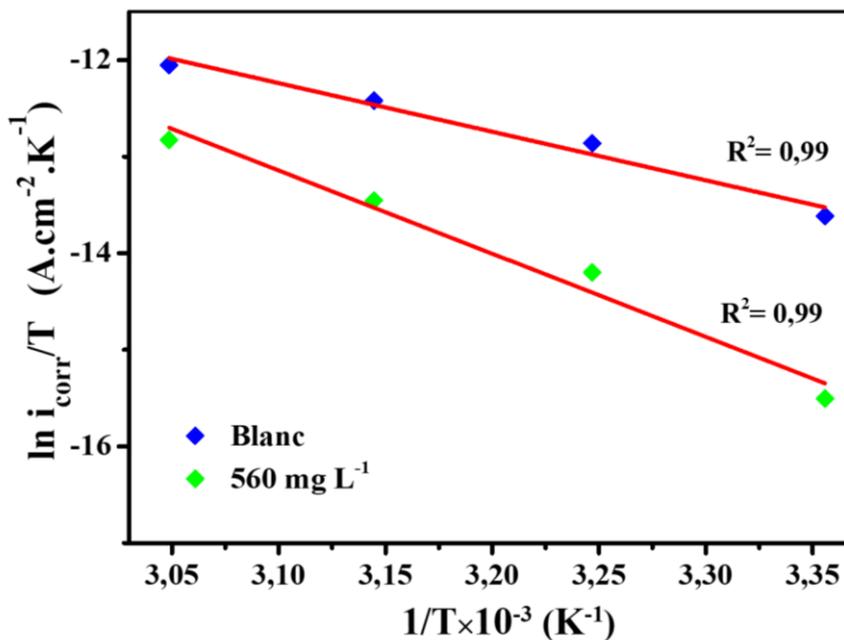


Figure 3.12 Variation du logarithme de V_{corr}/T en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'extrait de PAE.

Tableau 3.6. Paramètres d'activation thermodynamique pour l'acier X70 dans HCl 1M sans et avec la concentration optimale de l'extrait de Paronychia Argentea.

Concentration (mg/L)	E_a (kJ/mol)	ΔH°_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS°_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
HCl 1M	44.48	41.88	-169.52
560	74.16	71.56	-84.8

En effet, selon les informations fournies de tableau 3.6, on constate que :

- L'augmentation de la valeur E_a en présence d'inhibiteur est attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre la surface métallique et les molécules inhibitrices de PAE. De plus, les valeurs plus élevées d' E_a suggère que la présence de l'inhibiteur forme une barrière plus élevée à franchir pour que la réaction puisse avoir lieu.
- Les valeurs positives des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- Les valeurs élevée et négative de l'entropie d'activation (ΔS_a°) suggère qu'il y a une augmentation du degré de désordre ou de la complexité au niveau moléculaire lors de l'activation de la réaction de dissolution de l'acier en présence de l'inhibiteur.

3.7. Analyse de surface

- **Spectroscopie IR**

La Figure (3.13) illustre les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) des spectres de l'extrait pur, comparés au spectre du film adsorbé (PAE_{Ads}) à la surface métallique après une immersion de 24 heures. 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.

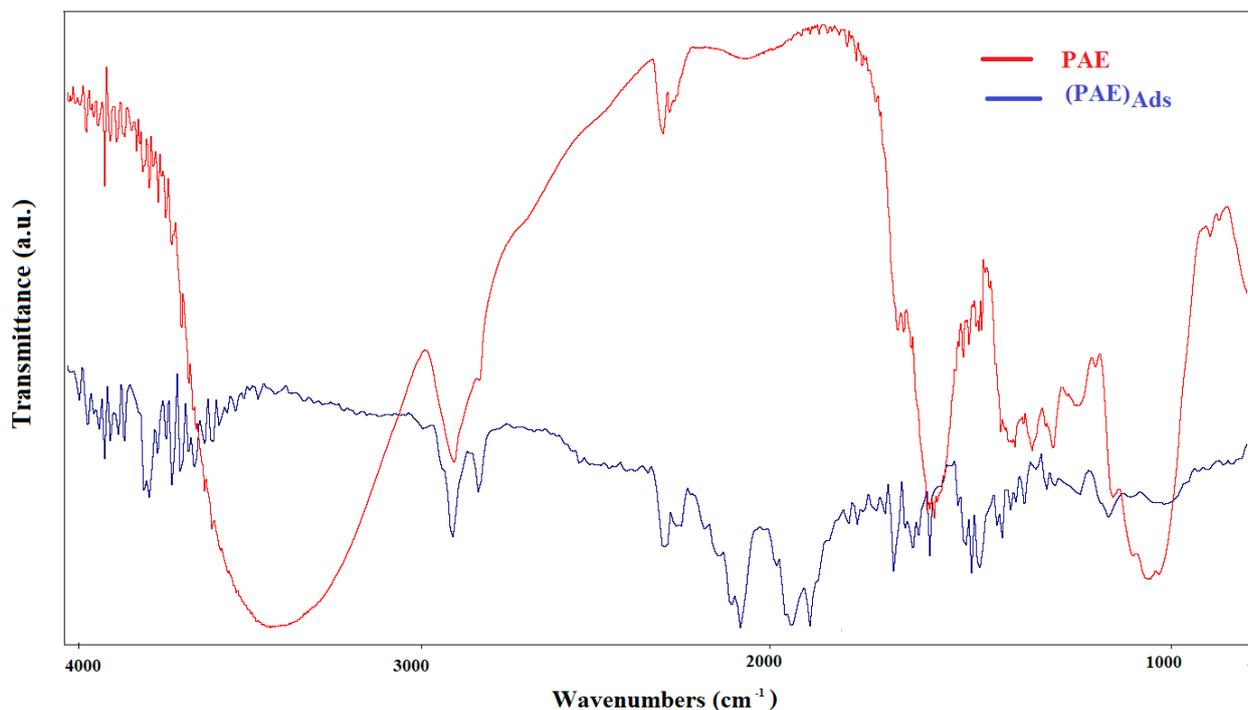


Figure 3.13 Spectres FTIR de *Paronychia argentea* (PAE) avant et après inhibition (560mg.L⁻¹) pendant 24 H dans HCl 1M.

- **Analyse par microscopie optique**

La Figure (3.14) présente des images obtenues par microscopie optique de la surface de l'acier avant et après immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 1 M, en l'absence et en présence de l'extrait *Paronychia argentea* (PAE) pendant une durée de 24 heures. La morphologie initiale de la surface de l'acier polie (Figure 3.14.a) révèle une surface nette et lisse. Toutefois, après exposition à la solution corrosive (Figure 3.14.b), l'échantillon subit des dommages et montre des signes de corrosion prononcée. La Figure (3.14.c) présente l'échantillon d'acier après immersion dans une solution de HCl en présence de l'extrait *Paronychia argentea* (PAE). On observe une réduction significative des dommages sur ces micrographies, ce qui indique que cette formulation inhibitrice est capable de former un mince film protecteur à la surface de l'acier au carbone X70, contribuant ainsi à la réduction de la vitesse de corrosion.

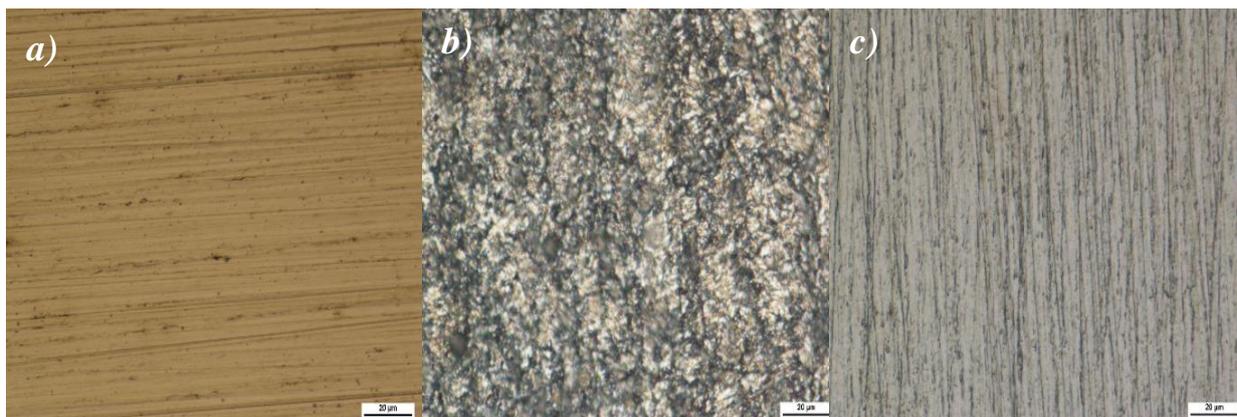


Figure 3.14. Des images par microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) polie, b) après immersion dans HCl 1 M, c) en présence de *Paronychia argentea* (PAE) pendant 24 h à 25°C.

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

La Figure (3.15) présente des images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) de la surface de l'acier avant et après immersion pendant 24 heures, en l'absence et en présence de concentrations optimales de *Paronychia argentea* (PAE). L'image de la surface polie initiale (Figure 3.15.a) révèle une apparence globalement uniforme, avec quelques petites rayures, caractérisée par une rugosité moyenne (R_a) de 36.9 nm. L'image correspondant à l'immersion sans traitement (Figure 3.15.b) met en évidence les effets néfastes du traitement à l'acide, la corrosion résultante a conduit à une surface fortement rugueuse, avec une rugosité moyenne (R_b) de 237nm. Lors de l'ajout de 560 mg/L de PAE (Figure 3.15.c), la rugosité de surface moyenne (R_c) a diminué à 66.7nm, ce qui indique une diminution du taux de dissolution du fer. Ceci suggère que l'ajout de PAE permet de réduire considérablement le taux de la corrosion.

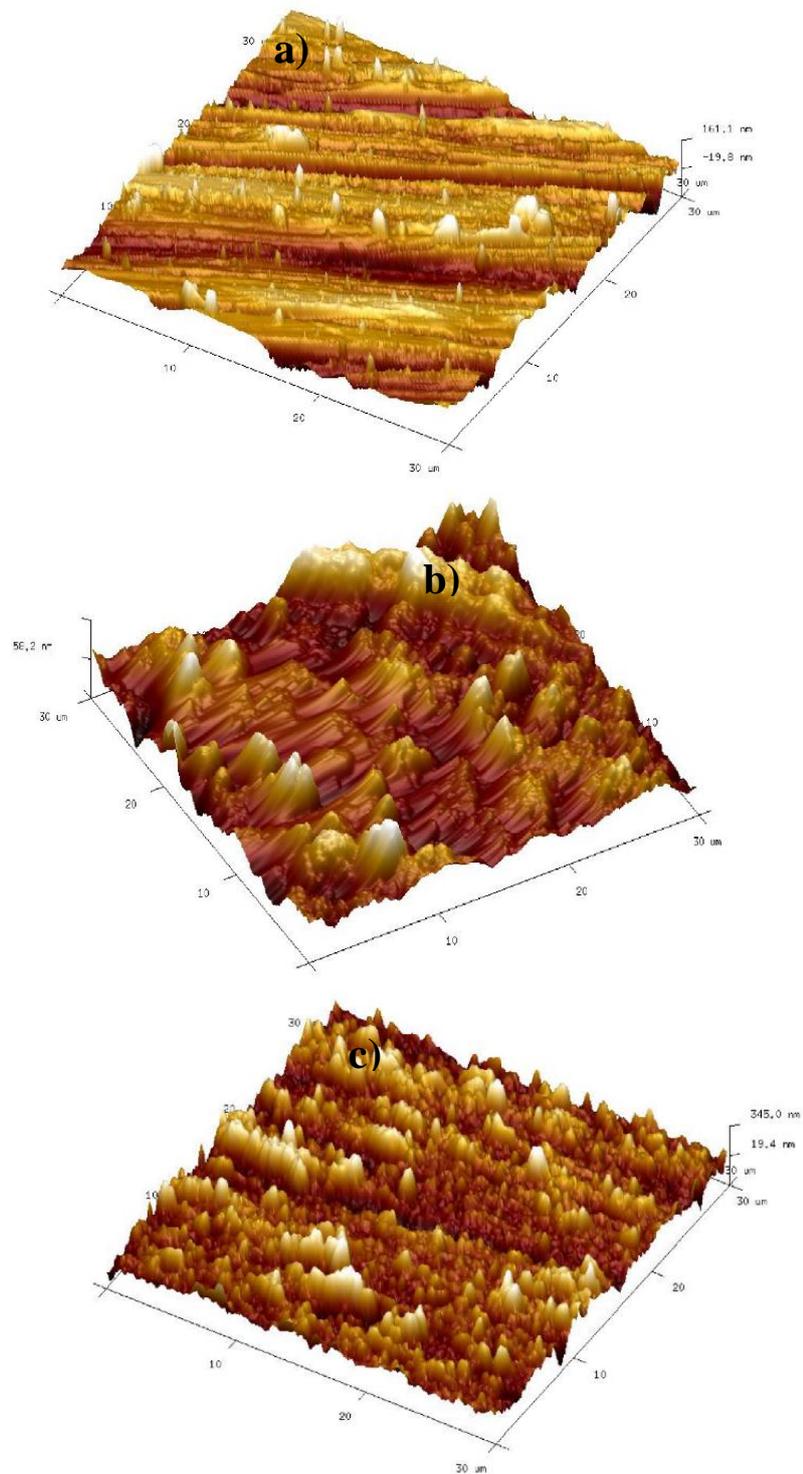


Figure 3.15. Des images par microscopie a force atomique (AFM) de la surface d'acier au carbone : a) polie, b) après immersion dans HCl 1 M, c) en présence de PAE pendant 24h à 25°C.

Conclusion

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X70 dans l'acide chlorhydrique HCl 1 M par l'extrait aqueux de la plante *Paronychia Argentea*. À travers une approche multidisciplinaire comprenant des techniques électrochimiques, des analyses de surface par AFM et microscope optique, ainsi que des méthodes spectroscopiques telles que l'UV-visible et le FTIR, nous avons démontré l'efficacité d'inhibition de l'extrait de PAE.

L'étude électrochimique, en particulier la polarisation potentiodynamique, a révélé que ce produit naturel agit comme un inhibiteur mixte. En augmentant la concentration, nous avons observé une diminution de la densité de courant. L'efficacité d'inhibition a atteint un niveau remarquable de 84,85 %, suggérant que des concentrations plus élevées de cet extrait conduiraient à une couverture de surface (θ) encore plus élevée.

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a révélé une diminution de la capacité de la double couche électrique et une augmentation de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la concentration de PAE. Les résultats obtenus ont confirmé l'adsorption des espèces actives de l'extrait PAE et ont montré que le processus de corrosion est contrôlé par une cinétique de transfert de charge.

Les données expérimentales correspondent bien au modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir, et les données thermodynamiques révèlent une adsorption mixte avec prédominance de la physisorption à la surface de l'acier au carbone X70. Les paramètres thermodynamiques d'activation indiquent également une physisorption.

Avec l'augmentation de la température, de 303 à 333 K, l'efficacité d'inhibition diminue en présence de l'extrait de PAE.

L'analyse de surface par AFM et microscope optique montrent clairement que les dommages subis par la surface de l'acier, occasionnés par la corrosion, sont notablement réduits en présence de PAE. Les résultats obtenus indiquent la formation de film protecteur, révélé surtout par la significative diminution de la rugosité de la surface corrodée de l'acier X70 CS en présence de l'inhibiteur.

Finalement, cette étude nous a permis d'évaluer les propriétés inhibitrices d'une espèce végétale ; *Paronychia Argentea*, comme alternative naturelle et écologique, contre la corrosion de l'acier au carbone X70 dans HCl 1M.

Références bibliographiques

- [1].P.R.Shrestha ,H.B.Oli, B.Thapa, Y.Chaudhary ,D.K. Gupta, A. K.Das, K.B.Nakarmi, , S.Singh ,N. Karki, and A. P.Yadav, Bark extract of Lantana camara in 1M HCl as green corrosion inhibitor for mild steel. *Engineering Journal*, 2019. 23(4): p. 205-211.
- [2].Amidah. A.R E. Rocca ,J. Steinmetz , M. Jain Kassim «Inhibitive action of mangrove tannins and phosphoric acid on prerusted steel via electrochemical methods», *Corros. Sci.*50 (2008) 1546-1550.
- [3].K.Rose, B.Kim , K.Rajagopal , S. Arumugam , K.Devarayan, Surface protection of steel in acid medium by Tabernaemontana divaricata extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. 214 : p. 111-116.
- [4]. A. Zakeri, E. Bahmani and A.S.R. Aghdam, Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review, *Corrosion Communications* 5 (2022) 25–38
- [5]. M.G. Fontana, Norbert D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York,New York, 1967
- [6].N.Hossain , M.Asaduzzaman Chowdhury , M.Rana , M.Hassan ,S.Islam ,Terminalia arjuna leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution , *Results in Engineering* 14 (2022) 100438
- [7].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.
- [8].B.N.Abbaa, , R.Idouhlia, A.T.Ilagoumab,A.Abouelfidaa, M. Khadiria, and A.Romanea, Use of Endostemon tereticaulis (Pear.) M.Ashby and Hyptis spicigera Lam. Plant Extracts as Corrosion Green Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl: Electrochemical and Surface Morphological Studies, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, Vol. 57, No. 3, pp. 619–633
- [9]. S.A. Umoren, M.M. Solomon, I.B. Obot, R.K. Suleiman A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals *J. Ind. Eng. Chem.*, 76 (2019), pp. 91-115)
- [10]. H. Hamani « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, 2015.
- [11]. Constantin, F., « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement», doctorat, université Pitesti- Roumanie, 2011.

- [12].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.
- [13].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.
- [14].S. ZAMFIR, R. VIDU et V. BRÎNZOI, « Corrosion des matériaux, » Maison d'édition didactique et pédagogique, Romania, 1994.
- [15].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
- [16].M.Tabatabaei Majd, S.Asaldoust , G.Bahlakeh, B.Ramezanzadeh, M Ramezanzadeh. Méthode verte d'atténuation efficace de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1 M protégé par l'extrait aqueux de fleur de *Primula vulgaris* par simulation expérimentale, MC/MD au niveau atomique et DFT au niveau électronique élucidation théorique. *Journal of Molecular Liquids* 284 (2019) 658–674.
- [17].N.Asadi , M.Ramezanzadeha, G.Bahlakehc, B.Ramezanzadeh. Utilisation de l'extrait de mélisse citronnelle comme inhibiteur de corrosion verte efficace pour l'acier doux dans la solution 1M HCl : Une étude expérimentale détaillée, dynamique moléculaire, Monte Carlo et mécanique quantique. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 95(2019)252-272
- [18].P.Divya, S.Subhashini, A. Prithiba, R. Rajalakshmi. Extrait de fleur de *Tithonia Diversifolia* comme inhibiteur de corrosion vert pour l'acier doux en milieu acide. *Materials Today: Proceedings* 18 (2019) 1581–1591.
- [19].P. Muthukrishnan , P. Prakash B. Jeyaprabha , K. Shanka. Stigmasterol extrait des feuilles de *Ficus hispida* comme un inhibiteur vert pour la corrosion de l'acier doux en 1M solution HCl. *Arabian Journal of Chemistry* (2019) 12, 3345-3356
- [20].A. Dehghani, G. Bahlakeh, B.Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh. Potentiel de l'extrait aqueux de fleur de bourrache en tant qu'inhibiteur de corrosion écologiquement durable pour la corrosion acide de l'acier doux : Études électrochimiques et théoriques. *Journal of Molecular Liquids* 277(2019)895-911
- [21].A. Berrissoul, A. Ouarhach, F. Benhiba, A. Romane, A. Zarrouk, A. Guenbour, B. Dikici, A. Dafali. Évaluation de l'extrait de *Lavandula mairei* en tant qu'inhibiteur vert de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M. Approche expérimentale et théorique. *Journal of Molecular Liquids* 313 (2020) 113493.

- [22].M.Tabatabaei majd,M.Ramezanzadeh, G.Bahlakeh,B.Ramezanzadeh.Analyse de l'adsorption/interaction moléculaire et de la performance anticorrosion de l'extrait de pavot en milieu acide. *Journal of Molecular Liquids* 304 (2020) 112750
- [23].P.R SIVAKUMAR and A.P SRIKANTH. Green corrosion inhibitor: A comparative study. *PG & Research Department of Chemistry* (2020) 45-56
- [24].V.Chikaodili Anadebea, C.Sandra Okafor,O.Onukwuli. Electrochemical, molecular dynamics, adsorption studies and anti-corrosion activities of Moringa Leaf biomolecules on carbon steel surface in alkaline and acid environment.*Chemical Data Collections* 28 (2020) 100437
- [25].L.Thanha,N.Si Hoai Vu,P.Minh Quoc Binh, V.Ai Dao,V.Thi Hanh Thu,P.Van Hien, C.Panaitescu, N.Dang Nam. Combined experimental and computational studies on corrosion inhibition of *Houttuynia cordata* leaf extract for steel in HCl medium. *Journal of Molecular Liquids* 315 (2020) 113787
- [26].Emad E. El-katori, A. S. Fouda and Rahma R. Mohamed. synergistic corrosion inhibition activity of the chicoriumintybus extract and iodide ions for mild steel in acidic media . *J. Chil. Chem. Soc.*, 65, N°1 (2020)
- [27].F. Figueredo,Rosa Vera,A.Molinari. Evaluation of *Eulychnia acidaa* nd *Echinopsis chiloensis* (Cactaceae) extracts in inhibiting corrosion of carbon steelin HCl solution. *Materials and Corrosion*Volume 71. (2020)519-682
- [28].A.Belakhdar, H.Ferkous, S.Djellali, R.Sahraoui, H.Lahbib,Y.Ben Amor, A.Erto, M.Balsamo, Y.Benguerba. *Colloids and Surfaces A* 606 (2020) 125458 [38]
- [29].J. Lazrak , El H. El Assiri , N. Arrousse , F. El-Hajjaji , M. Taleb , Z. Rais , A. Farah , A. Ramzi ,B. Hammouti, *Origanum compactum* essential oil as a green inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental and Monte Carlo simulation studies, *Materials Today: Proceedings* 45 (2021) 7486–7493
- [30].M.H. Shahini , M. Keramatinia , M.Ramezanzadeh, B.Ramezanzadeh , G. Bahlakeh , Combined atomic-scale/DFT-theoretical simulations & electrochemical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids* 342 (2021) 117570
- [31] J.A. Aigbogun et M.A. Adebayo, Green inhibitor from Tha of mild steel in 1M HCl, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 4 (2021) 100201
- [32].H.Kahkesh, B.Zargar , Corrosion protection evaluation of *Allium Jesdianum* as a novel and green source inhibitor for mild steel in 1M HCl solution
Journal of Molecular Liquids 344 (2021) 117768

- [33].X. Zuo , W.Li , W.Luo , X.Zhang , Y.Qiang , J.Zhang H.Li , B.Tan , Research of *Lilium brownii* leaves extract as a commendable and green inhibitor for X70 steel corrosion in hydrochloric acid ,*Journal of Molecular Liquids* 321 (2021) 114914
- [34].M.R. Rathod , S.K. Rajappa , B.M. Praveen , D.K. Bharath , Investigation of *Dolichandra unguis-cati* leaves extract as a corrosion inhibitor for mild steel in acid medium, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* Volume 4, 2021, 100113
- [35].B.Namata Abbaa, R.Idouhlia, A.Tidjani Ilagoumab, A. Abouelfidaa, M. Khadiria, et A. Romanaea, Use of *Endostemon tereticaulis* (Pear.) M.Ashby and *Hyptis spicigera* Lam. Plant Extracts as Corrosion Green Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl: Electrochemical and Surface Morphological Studies ,*ISSN 2070-2051, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, Vol. 57, No. 3, pp. 619–633
- [36].Manohar R. Rathod , S.K. Rajappa , A.A. Kittu ,*Garcinia livingstonei* leaves extract influenced as a mild steel efficient green corrosion inhibitor in 1M HCl solution,*Materials Today: Proceedings* 54 (2022) 786–796
- [37].Z.Golshani, F.Arjmand, M.Amiri, S. Mohammad ,A. Hosseini et S. Jamiladin Fatemi , Investigation of *Dracocephalum* extract based on bulk and nanometer size as green corrosion inhibitor for mild steel in different corrosive media.
- [38]. A.Thakur , A. Kumar , S.Sharma , R.Ganjoo , H.Assad , Computational and experimental studies on the efficiency of *Sonchus arvensis* as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution ,*Materials Today: Proceedings* 66 (2022) 609–621
- [39].W.Daoudi, A.El Aatiaoui , N.Falil , M.Azzouzi , A.Berisha ,L.O. Olasunkanmi , O.Dagdag , E. Ebenso , M.Koudad , A.Aouinti ,M.Loutou , A.Oussaid , Essential oil of *Dysphania ambrosioides* as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids* 363 (2022) 119839
- [40].A.Zaher , R.Asalam , H.Lee , A.Khafouri,M. Boufellous , A. Alrashdi , Y.El aoufir f, H. Lgaz,M.Ouhssine, A combined computational & electrochemical exploration of the *Ammi visnaga* L. extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *Arabian Journal of Chemistry* (2022) 15, 103573
- [41].Baskar, P.; Rathinapriya, P.;Prabakaran, M. Use of *Trochodendron Aralioides* Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl Solutions. *Processes* 2022, 10, 1480
- [42].Projet de numérisation de la flore de L'Abbé Coste par le réseau Tela botanica – 2011
- [43].A.Abdelkhalek, A. Al-Askar, Maha M. Alsubaie, and Said I. Behiry, First Report of Protective Activity of *Paronychia argentea* Extract against Tobacco Mosaic Virus Infection *Plants (Basel)*. 2021 Nov; 10(11): 2435

- [44]. L. Arkoub-Hamitouche , V. González-del-Campo , M.E. López-Oliva Fatiha Bedjou , O.M. Palomino, *Paronychia argentea* Lam. protects renal endothelial cells against oxidative injury *Journal of Ethnopharmacology* Volume 248, 10 February 2020, 112314
- [45] .S.Sharma, A.Kumar, Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review, *Journal of Molecular Liquids* 322 (2021) 114862.
- [46].R.G.Kelly, J.R.Scully, D.W.Shoesmith, R.G.Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, New York, (2002).
- [47].S. Tazi¹, I. Raissouni, F. Chaoukat, D. Bouchta, A. Dahdouh, R. Elkhamlichi, H. Douhri. L'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3%(The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol). *J. Mater. Environ. Sci*, 2016. 7(5): p. 1642-1652.
- [48].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).
- [49].A. Khadraoui ; Extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substance naturelle d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion d'acide de l'acier ;these de doctorat ;université de blida 1 ;2014 ;130p
- [50].P. Griffiths et J.A. de Hasseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, WileyBlackwell, (2007).
- [51] .H. Osman et P. Bothi Raja, A.Abdul Rahimand Khalijah Awang., "Inhibitive effect of *Xylopiia 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
- [52].N.Asadi, M.Ramezanzadeha, G.Bahlakehc, B.Ramezanzadeha, Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 95 (2019) 252–272.
- [53].M. Lebrini, F. Robert H, Vezin, C. Roos. « Electrochemical and quantum chemical studies of some indol derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid», *corrosion* 2010

[54].Q.B. Zhang, Y.X. Hua, "Corrosion inhibition of mild steel by alkyimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid", *Electrochimica Acta* 54, (2009),1881–1887.

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