

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Pharmaceutique

Thème :

Etude du pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles vis-à-vis de la corrosion des métaux

Présenté par :

M^{elle} : Kadi Ghania

M^{elle} : Khadraoui Khadidja

Devant le jury composé de :

Président : Mr. Touafri L

Examineur : M^{me} Harichane A

Encadreur : Mr. Khadraoui A

Année Universitaire 2019/2020

DEDICACE

A ma très chère mère

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

A mon binôme

A mes meilleurs amis (es) qui ont partagé avec moi les bons et les mauvais moments durant
les années études :

Pour leur présence à tous les instants,

Pour le soutien qu'ils m'ont apporté,

Avec toute mon affection et ma gratitude envers tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail.

Khadidja

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A celle qui est toujours à cote de mon cœur, à celle que m'a appris le vrai sens de la vie, à celle qui n'a hésité en aucun moment à m'encourager : ma chère mère, (que dieu la garde)

A celui qui m'a toujours appris comment réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a soutenu tout au long de ma vie scolaire, à celui qui n'a jamais épargner un effort pour

Mon bien : mon chère père, (que dieu me le garde aussi)

mes chères Sœurs : Ahlem , Hamida et à son mari Mustapha, ainsi qu'a mon unique et cher frère Mohamed. A mes chers neveux et nièces : Salsabile, Maria, abd elbaki.

À mon fiancé: Samir et à sa famille.

A ma cousine: ilhem.

A toute la famille, ainsi que toutes mes tantes, oncles, cousins et cousines.

A mon binôme: khadidja et les beaux moments et les beaux souvenirs qui on a partagé.

Atout les membres de la promotion 2019-2020 Master chimie pharmaceutique, de l'université Djilali Bounaäma, Khemis Miliana .Et tous ceux que je connais.

GHANIA

Remerciements

NOUS TENONS TOUT D'ABORD A REMERCIER DIEU, LE TOUT-PUISSANT, DE NOUS AVOIR DONNEE
LA VOLONTE POUR REALISER CE TRAVAIL.

ENSUITE NOUS REMERCIONS CHALEUREUSEMENT NOS TRES CHERS PARENTS QUI NOUS ONT TOUT
DONNE POUR QU'ON PUISSE ARRIVER A CE NIVEAU.

NOUS TENONS EGALEMENT A REMERCIER PLUS PARTICULIEREMENT :

NOTRE ENCADREUR **A. KHADRAOUI** ; TOUTS LES PROFESSEURS DU DEPARTEMENT DES SCIENCES
DE LA MATIERE, A QUI L'ON DOIT TOUTS LE RESPECT. TOUTS LES MEMBRES DU JURY, D'AVOIR
ACCEPTER DE PORTER UN JUGEMENT SUR CE TRAVAIL.

NOS REMERCIEMENTS VONT EGALEMENT A TOUTES LES PERSONNES QUI ONT CONTRIBUE DE
PRES OU LION A L'ELABORATION DE CE MEMOIRE.

ملخص

يمثل الحفاظ على البيئة تحدياً يواجهه العلماء. هدفنا في هذا العمل هو إلقاء الضوء على الدراسات السابقة على المستخلصات النباتية كمتبّطات تآكل للصلب في محلول حمض الهيدروكلوريك. تم اختيار هذه المتبّطات لأنها تتميز بـ: عدم سمية ، وقابلية للتحلل البيولوجي ، وغير مكلفة ، ومتاحة بسهولة من مصادر متجددة. في هذا الصدد ، استخدموا تقنيات مختلفة. لقد أثبتت نتائج هذه التقنيات أن هذه المتبّطات يمكن أن تعمل كحاجز بين المعدن والوسط المسبب للتآكل، مما يقلل بشكل فعال من معدل التآكل.

كلمات مفتاحية : مستخلص نباتي، متبّط، تآكل، فولاذ، حمض

Résumé

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans ce travail, Notre objectif est de mettre la lumière sur les études précédentes sur des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique. Ces inhibiteurs ont été choisis car ils sont caractérisés par: la non toxicité, la biodégradabilité, pas cher, facilement disponible à partir des sources renouvelables. À cet égard, ils ont utilisé des techniques différentes: la polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)...etc. Les résultats de ces techniques ont prouvé que ces inhibiteurs peuvent agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif en diminuant efficacement la vitesse de corrosion.

Mots clés : Extrait de plante, inhibiteur, corrosion, acier, acide.

Abstract

Preserving the environment is a challenge facing scientists. In this work, our aim is to shed light on previous studies on plant extracts as corrosion inhibitors of steel in hydrochloric acid solution. These inhibitors were chosen because they are characterized by: non-toxicity, biodegradability, inexpensive, readily available from renewable sources. In this regard, they used different techniques: potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) etc... The results of these techniques have proven that these inhibitors can act as a barrier between the metal and the corrosive medium, effectively reducing the rate of corrosion.

Key words: Plant extract, inhibitor, corrosion, steel, acid.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents formes de corrosion	04
Tableau I.2 : facteurs influençant la corrosion	11
Tableau II.1 : Les méthodes de protection contre la corrosion des aciers.	15
Tableau III.1 : estimation du nombre de publication concernant l'inhibiteur de la corrosion entre 1951-2019.	31
Tableau III.2 : L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans milieux HCl.	32
Tableau III.2 : D'autres huiles utilisées pour l'inhibition de la corrosion dans le milieu HCl.	36
Tableau III.3 : D'autres extraits utilisés pour l'inhibition de la corrosion dans le milieu HCl.	40

Liste des figures

Figure I.1 : corrosion uniforme.	07
Figure I.2 : corrosion localisée (a) et corrosion uniforme (b) d'un métal.	07
Figure I.3 : les différentes formes de la corrosion localisée.	08
Figure I.4 : Corrosion galvanique.	09
Figure I.5 : Corrosion caverneuse.	09
Figure I.6 : Corrosion intra granulaire.	10
Figure I.7 : corrosion érosion.	10
Figure I.8 : corrosion par piqûre.	11
Figure II.1: Propriété d'un inhibiteur	17
Figure II.2 : les classes d'inhibiteurs.	17
Figure II.3 : Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.	18
Figure II.4 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	19
Figure II.5 : Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	20
Figure II.6 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de	20

corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

Figure II.7 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. 27

Figure II.8 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. 27
ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

Abréviation et notation

HCl : Acide chlorhydrique

°C : Degré Celsius

E : efficacité inhibitrice en %

K : kelvin

L : Litre

g : Gramme

mg : milligramme

S : surface de l'échantillon en cm²

t: temps d'immersion (h)

Δm : perte de masse (mg)

W : impédance de Warburg

W_{inh} : la vitesse de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur (mg.h⁻¹.cm⁻²)

U_{corr} : la vitesse instantanée de corrosion

E_{corr} : le potentiel de corrosion

ET: électrode de travail

ER: électrode de référence

CE: contre électrode

R_p : la résistance de polarisation

R_t : résistance de transfert de charge

C_{dl} : capacité double couche

SIE : La spectroscopie d'impédance électrochimique

NACE : National Association of Corrosion Engineers

Table des matières

Introduction général	1
Chapitre I : Généralité sur la corrosion	
I.1. Généralités sur la corrosion	03
I.2. définition de la corrosion	03
I.3. les modes de la corrosion	03
I.3.1.corrosion chimique	03
I.3.2.corrosion électrochimique	03
I.3.3. corrosion bactérienne	04
I.4. les formes de la corrosion	05
I.4.1.corrosion uniforme	05
I.4.2.corrosion localisé	07
I.4.2.1.corrosion galvanique	07
I.4.2.2. corrosion caverneuse	08
I.4.2.3. corrosion intra granulaire	09
I.4.2.4. corrosion érosion	09
I.4.2.5. corrosion par piqure	10
I.5. les facteurs influences sur la corrosion	11
I.5.1.effet de la température	11
I.5.2. influence des chlorures	11
I.5.3. effet de l'acidité	12

I.5.4. régime hydrodynamique	12
I.6. La corrosion par acide chlorhydrique	12
I.7. acier	13

Chapitre II : La Lutte Contre la Corrosion Par Utilisation des Inhibiteurs

II.1. La protection contre la Corrosion	15
II.2. protection par inhibiteur	15
II.3. définition d'inhibiteur	16
II.4. propriété d'un inhibiteur	16
II.5. les classes d'inhibiteurs	17
II.5.1. selon la nature des molécules de l'inhibiteur	17
II.5.2. selon les mécanismes électrochimiques	18
II.5.3. selon les mécanismes réactionnels	21
II.6. condition d'utilisation	21
II.7. domaine d'application	22
II.8. inhibiteur de la corrosion par les composés organiques en milieu acide	22
II.9. type d'adsorption	23
II.9.1. adsorption physique	23
II.9.2. adsorption chimique	23
II.9.3. isotherme d'adsorption	24
II.10. relation entre la structure d'inhibiteur et efficacité d'inhibiteur	24
II.11. méthode d'évaluation de la corrosion	25

II.11.1. la gravimétrie	25
II.11.2.électrochimique	26
II.11.2.1. méthode stationnaire	26
II.11.2.2.methode transitoire	28

Chapitre III : Les Travaux Antérieurs

III.1. Introduction	30
III.2. Historique	30
III.3.Protection des aciers au carbone par les inhibiteurs naturels	31
III.4. Inhibiteurs de corrosion : huiles et extraits de plantes	34
III.5.Inhibiteurs de corrosion + ions halogénures	41
Conclusion générale	44

Introduction générale

La corrosion c'est l'attaque nuisible du matériau par l'effet de son environnement. Le problème de la corrosion est l'un des problèmes les plus importants de nos jours, car il pose des problèmes économiques énormes pour construction et usine [01]. Les résultats de ce phénomène sont catastrophiques car mis à part les pertes engendrées (pertes de produits, coûts de réhabilitation, arrêts de production, etc.), des dégâts humains et environnementaux peuvent être engendrés [02] ; on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, soit 5 tonnes par seconde [03]. Le phénomène de corrosion reste un obstacle majeur pour les industries du monde entier.

Dans les procédés industriels, l'utilisation de l'acide chlorhydrique, est très fréquente. Cet acide est un produit très corrosif pour l'acier doux, l'utilisation d'inhibiteurs est un moyen pratique pour la lutte contre la corrosion d'acier. Les inhibiteurs, les plus efficaces et les plus utilisés dans l'industrie, sont des composés organiques qui contiennent généralement des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote ou le phosphore [04], sont couramment utilisés pour réduire la attaque par corrosion de l'acier en milieu acide. Ces composés adsorbent sur la surface métallique, bloquent les sites actifs sur la surface, et ainsi réduisent le processus de corrosion. L'action inhibitrice de ces composés est basée sur la capacité d'adsorption de leurs molécules, où le résultat le film d'adsorption isole le métal des milieux agressifs [05].

L'inhibiteur de la corrosion est l'une de ces meilleures méthodes disponibles pour minimiser la perte de l'acier [06].

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

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène de la corrosion: Présente une approche bibliographique sur le phénomène de corrosion et y compris, différentes définitions de la corrosion, types et formes de la corrosion.
- ✓ Le deuxième chapitre, présente un rappel des connaissances du processus de la protection contre la corrosion. Une description des différents types de la lutte, ainsi que la présentation des inhibiteurs comme des moyens efficaces pour la lutte contre la corrosion. Les méthodes de protection ainsi que et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans les milieux acides.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur les différents inhibiteurs extraits de plantes naturelles, qui ont permis aux chercheurs d'atteindre des

valeurs d'efficacités inhibitrices élevées pour l'acier en contact principalement avec les acides. Enfin, une conclusion générale récapitule l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Généralité sur la corrosion

I.1.Introduction

La corrosion est un processus dans lequel la perte des propriétés essentielles du matériau se produit en raison de son interaction avec l'environnement [06]. Par corrosion d'un métal, il aura une transformation du métal (élément fer) en divers composés (oxydes et hydroxydes) sous une action chimique (action de l'oxygène de l'air en présence d'eau) ou électrochimique (formation de micro-piles entre zones hétérogènes) [07]. Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs [08].

I.2 définition de la corrosion

Le terme corrosion vient de latin, redore signifie « ronger » et corroder signifie « ronger en morceaux » [09]. Selon la norme ISO 8044 : 2000 la corrosion est définie comme une « interactions physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [10].

I.3 les modes de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

On peut distinguer trois types de corrosion :

- corrosion chimique.
- corrosion électrochimique.
- Corrosion bactérienne.

I.3.1 corrosion chimique

Ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et, le plus souvent, a température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant



Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse.

Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre liquide, par un sel fondu ou par une solution aqueuse [11].

I.3.2 corrosion électrochimique

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique, on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice.

C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire constituant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, ce qu'est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant alimenté par les piles locales [12].

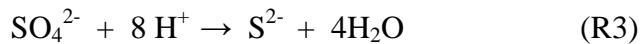
I.3.3 corrosion bactérienne

C'est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. Ce type de corrosion n'a pas été, à notre connaissance, rencontré dans l'industrie laitière. On l'observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer [13].

Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types :

A/ Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

B/ Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe²⁺ aux anodes.

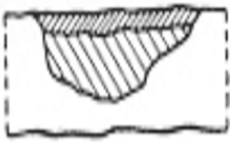





C/ Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [14].

I.4. les formes de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale » [15].

Tableau I.1 : Différents formes de corrosion [16].

Types	Caractéristiques	Exemples
<p>1. uniforme</p> 	Attaque de toute la surface du métal. C'est la forme la plus courante	Oxydation; dissolution active dans l'acide; oxydation et passivité anodiques; polissage chimique et électrochimique; corrosion atmosphérique
<p>2. localisée</p> 	Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres dus à l'hétérogénéité de surface dans le métal, l'environnement ou dans la géométrie de la structure dans l'ensemble	Corrosion par crevasse; corrosion bimétallique ; corrosion intergranulaire
<p>3. corrosion par piqûres</p> 	Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation	Corrosion par Piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables, alliages d'aluminium, etc., en présence des ions spécifiques, par exemple ions Cl ⁻ .
<p>4. dissolution sélective</p> 	Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage	Dézincification des laitons (Cu- Zn).
<p>5. Corrosion sous contrainte</p>	Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique	Corrosion- Érosion, corrosion sous tension, corrosion par fatigue

I.4.1. Corrosion uniforme

C'est le cas lorsque la surface exposée métal /alliage est entièrement corrodé dans un environnement tel qu'un électrolyte liquide (solution chimique, méta liquide) électrolyte gazeux (air, ct) ou un électrolyte hybride (solide et eau, organismes biologique, etc.) [17].

Elle affecté le métal plus ou moins régulièrement sur toute sa surface [18].



Figure I.1 : corrosion uniforme [19].

I.4.2. Corrosion localisé

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié, cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que corrosion général [17].

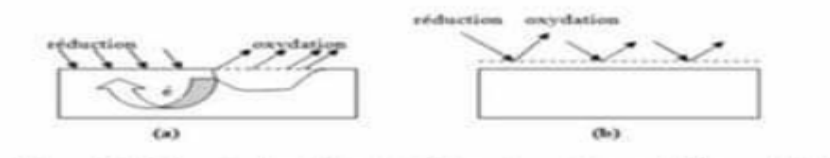


Figure I.2 : corrosion localisée (a) et corrosion uniforme (b) d'un métal. [20]

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi lesquelles ont été cités les cas les plus souvent rencontrés.

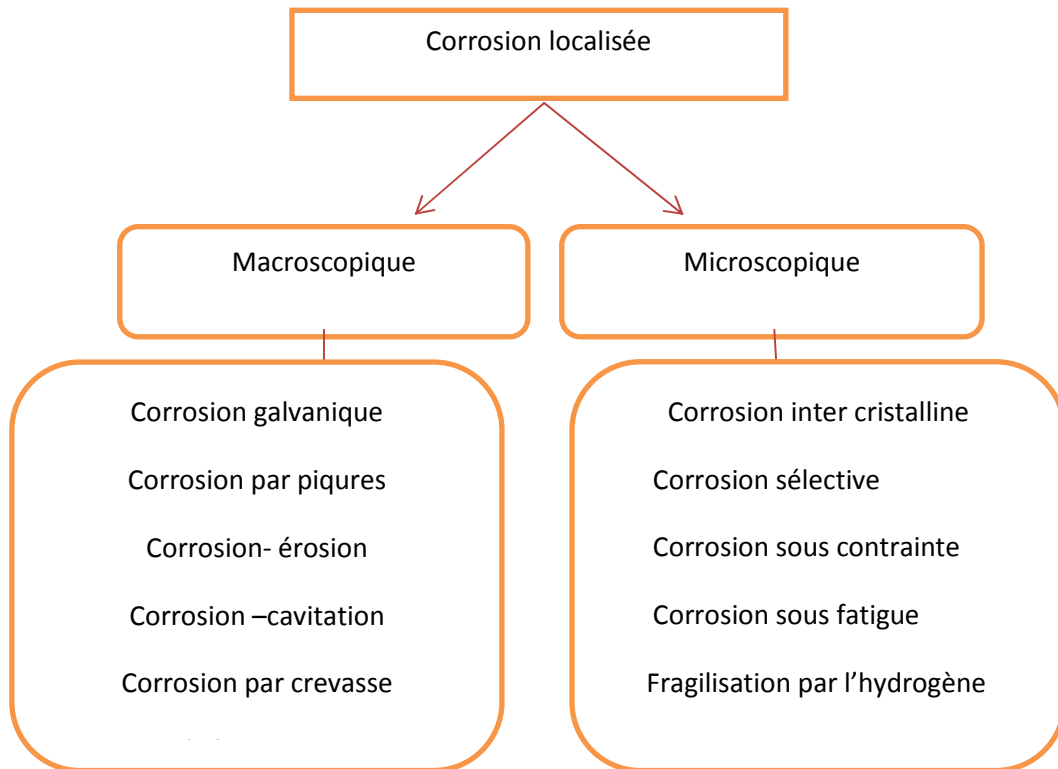


Figure I.3 : les différentes formes de la corrosion localisée [20].

I.4.2.1. Corrosion galvanique

Corrosion galvanique ou bimétallique, ce mode de corrosion se produit lorsque deux métaux sont en contact et baignent dans un liquide conducteur, formant ainsi une pile électrochimique caractérisée par l'établissement d'une différence de potentiel entre ces deux métaux et un débit de courant [21].

L'un des deux métaux sera oxydé (site anodique) tandis que l'autre sera réduit (site cathodique), c'est le premier le moins noble des deux qui sera corrodé [22].



Figure I.4 : Corrosion galvanique [19].

I.4.2.2. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petite vitesse de solution stagnants dans les trous, dans les dépôts à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient etc., c'est une attaque électrochimique par aération différentielle qui se prolonge par une ou des réactions secondaires [23].

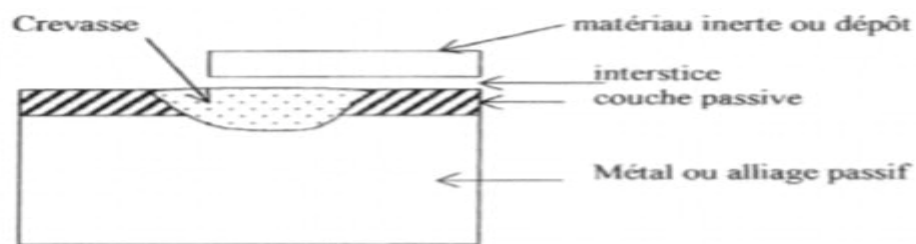


Figure I.5 : Corrosion caverneuse [24].

I.4.2.3. Corrosion intra granulaire

Il s'agit d'une attaque préférentielle sur les joints de grains des cristaux qui forment le métal. Il est provoqué par les différences physiques et chimiques entre les centres et les bords du grain. Cela peut être évité en:

- sélection de matériaux stabilisés.
- contrôle des traitements thermiques et du traitement pour éviter les plages de températures sensibles [25].

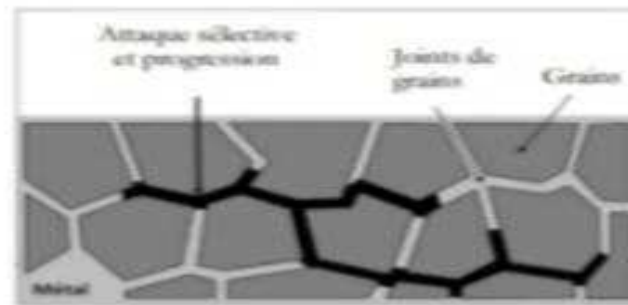


Figure I.6 : Corrosion intra granulaire [26].

I.4.2.4. Corrosion érosion

C'est dû à l'action conjointe d'une réaction électrochimie et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.



Figure I.7 : corrosion érosion [19].

I.4.2.5. corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

I.4.2.6. corrosion par piqûre :

Le type de corrosion localisée le plus courant est probablement la piqûre, quels petits volumes de métal sont retirés par la corrosion de certaines zones à la surface pour produire des cratères ou des fosses qui peuvent aboutir à perforation complète d'une paroi de tuyau ou de cuve [27].

Corrosion par piqûre Produite par certain anions, notamment le chlorure. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre [28].



Figure I.8 : corrosion par piqûre [26].

I.5. Facteurs influences sur la corrosion

Tableau I.2 : facteurs influençant la corrosion [29].

Facteurs du milieu Corrosif	Concentration du réactif Teneur en Oxygène	PH du milieu Température Pression
Facteurs métallurgiques	Composition de l'alliage Procédés d'élaboration	Impuretés Traitement thermique Traitement mécanique
Facteurs définissant les Conditions d'emploi	Etat de surface Forme des pièces	Emploi d'inhibiteur Procédés d'assemblage
Facteurs dépendant du temps	Vieillessement Tensions Mécaniques	modification des revêtements protecteurs

I.5.1. Effet de température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [30].

I.5.2. Influence de chlorures

La présence des ions chlorures en solution provoque une agressivité du milieu électrolytique qui peut être l'origine de la corrosion localisée [31].

I.5.3. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [32].

Dans les solutions diluées, les métaux peuvent se corroder plus facilement, et cet effet peut se traduire pour certains métaux, par des décalages de valeurs de potentiel de l'ordre de 0.1 V ou plus. Donc la corrosion se produit moins facilement dans les solutions concentrées à cause de répulsion coulombienne [33].

I.5.4. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [34].

I.6. La corrosion par acide chlorhydrique

Les principaux facteurs qui influent sur la corrosion des solutions aqueuses contenant de l'acide chlorhydrique sont :

- La concentration en HCl et la température sont des facteurs accélérateurs de ce type de corrosion. Tant que l'acide reste sous forme liquide, cette concentration en HCl est dépendante de la concentration en chlorures de la charge.
- La présence d'acide naphthéniques dans le brut peut augmenter le taux d'hydrolyse des sels minéraux.

- La présence d'oxygène ou d'agents oxydants (ions ferrique et cuivrique) a également un effet accélérateur.

Les matériaux métalliques sensibles à ce type de corrosion sont :

- Les aciers au carbone et faiblement alliés lorsque le pH est inférieur à 4,5.
- Les aciers inoxydables martensitique et austénitique ne sont pas résistants quelles que soient la concentration en HCl et la température du fait de leur sensibilité à la corrosion par piqure [20].

I.7. L'acier

Les aciers sont, à la base, des alliages de fer et de carbone. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Il existe d'autres métaux à base de fer et de carbone qui ne sont pas des aciers, les fontes par exemple.

On obtient l'acier en affinant une fonte obtenue par fusion, dans un haut fourneau, d'un mélange à base de minerai de fer, d'aciers de récupération, de fondant et de charbon (coke).

Une fois affiné, des éléments chimiques peuvent être ajoutés intentionnellement dans le but de fabriquer des aciers conformes à des cahiers des charges bien précis. Ces éléments d'addition peuvent être ajoutés, selon le cas, dans des proportions très importantes. A peu d'exceptions près, l'alliage résultant conservera le nom d'acier lorsque la quantité de fer sera au moins égale à cinquante pour cent.

Chapitre II

**La Lutte Contre la Corrosion Par
Utilisation d'Inhibiteurs**

II.1. La protection contre la corrosion

La corrosion des métaux est un problème majeur auquel il faut faire face pour des raisons de sécurité, d'environnement et économiques. Ça peut être minimisé par des stratégies appropriées qui à leur tour étouffent, retardent ou arrêtent complètement les réactions anodiques ou cathodiques ou les deux [35].

Tableau II.1 : Les méthodes de protection contre la corrosion des aciers [29].

Protection par revêtement	Protection électrochimique	Protection par inhibiteur
Revêtements non métalliques : Peintures ; Matières plastiques ; Revêtements métalliques : Immersion dans un bain fondu ; Electrolyse; Métallisation au pistolet; Métallisation sous vide; PVD (dépôt en phase vapeur) ; CVD (dépôt en phase chimique) ;	protection anodique ; repose sur l'aptitude à la passivation d'acier dans le milieu considéré. protection cathodique ; Est obtenue par l'utilisation d'un courant électrique, afin de modifier les réactions acier – ion agressifs (chlorure...).	Protection par inhibition : Les inhibiteurs organiques ; Les inhibiteurs minéraux ;

II.2. protection par inhibiteur

Les techniques de prévention de la corrosion sont diverses, Le choix de l'une ou de plusieurs de ces techniques dépend de divers paramètres comme l'agressivité du milieu ambiant, la durée de protection envisagée, les possibilités de mise en œuvre et d'entretien et le coût [08]. L'une des meilleures méthodes pour réduire le taux de corrosion métallique est par l'ajout d'inhibiteurs, même de petites concentrations peuvent entraîner une diminution de taux de la corrosion [36].

L'inhibiteur est une méthode de protection flexible, pouvoir assurer la protection de l'environnement est moins agressif [08].

II.3. Définition d'inhibiteur

Un inhibiteurs de corrosion est une composé chimique qui , une fois ajouté à Un milieu corrosif, diminuée la vitesse de corrosion à un niveau acceptable . Ils sont généralement utilisés en petites concentration [37].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ” [22].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engainées (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [38].

II.4. Propriété d'un inhibiteur

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [39].

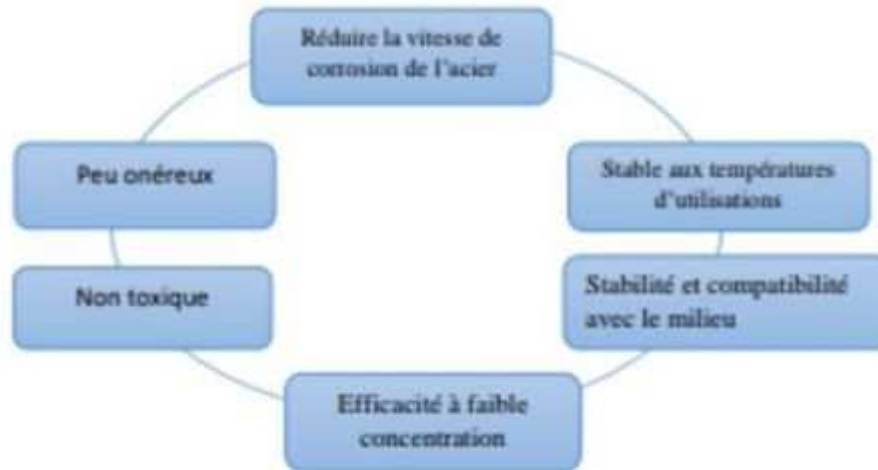


Figure II.1 Propriété d'un inhibiteur [40].

II.5. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur.
- Mécanismes d'action électrochimique.
- Par mécanisme réactionnel.

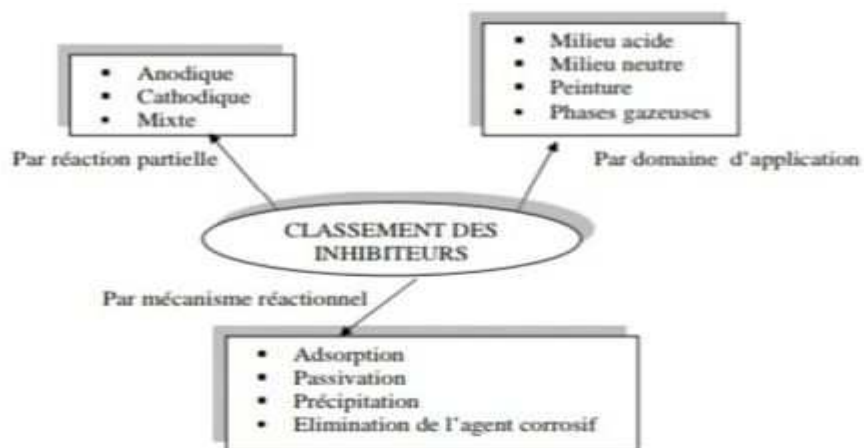


Figure II.2 les classes d'inhibiteurs [41].

II.5.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [22]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cation). Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc. et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [16].

➤ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [42]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, oxygène, phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les suivants ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$,...).

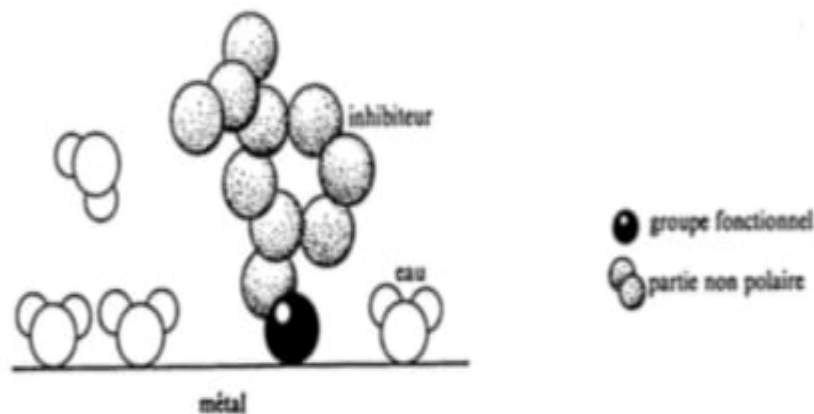


Figure II.3 Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux [43].

II.5.2. Selon les mécanismes électrochimiques

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimique partielles [22] :

- Les inhibiteurs anodiques.

- Les inhibiteurs cathodiques.

- Les inhibiteurs mixtes.

- Les inhibiteurs anodiques :

Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûres profondes. Ainsi, ils sont classés parmi les inhibiteurs dangereux tels que : l'ortho phosphate, les nitrites et les silicates.

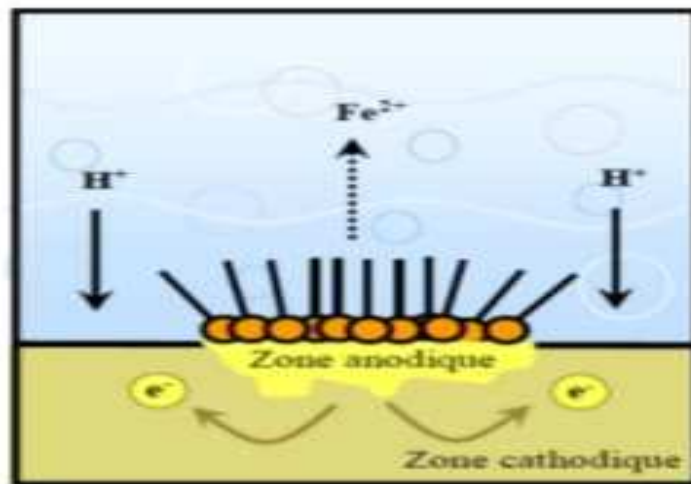


Figure II.4 : Formation des couches barrières anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [39].

- Les inhibiteurs cathodiques :

Ils agissent au niveau des sites cathodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Ceci se produit par la précipitation des espèces insolubles sur les sites cathodiques. Des ions du cuivre sont utilisés en tant qu'inhibiteurs cathodiques en raison de la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ aux sites cathodiques.

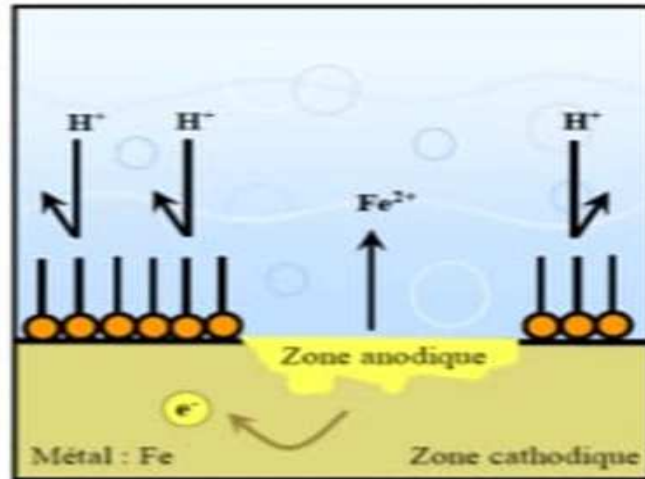


Figure II.5 Formation des couches barrières cathodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [39].

• Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion. Généralement ils agissent par l'adsorption extérieure au-dessus de la surface de l'acier en contact avec l'inhibiteur et forment par conséquent une couche protectrice mince. Les inhibiteurs mixtes, avec les groupements hydrophobes qui ont les groupes polaires tels que N, S, OH sont efficaces. Des composés organiques de polymère tels que l'amine et l'Amin alcool (AMA) sont également employés [16].

Les trois types d'inhibiteurs (cathodique, anodique, mixte) selon le déplacement de potentiels ont montré dans la figure II.6

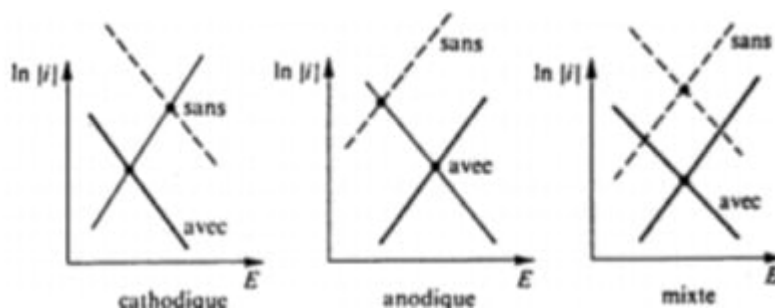


Figure II.6 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [44].

II.5.3. Selon les mécanismes réactionnels

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs [22]. On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par:

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale (adsorption).
- Par ajout des agents qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion (passivation).
- La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique (précipitation).

II.6. Condition d'utilisation

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

-Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion; une surveillance de l'installation s'impose [43].

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

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. [45]

II.7. Domaine d'application

Les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines [46].

II.8. Inhibiteur de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion [47]. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface [48]. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, il s'applique à tous les inhibiteurs organiques [49].

II.9. Type d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui de l'existence de forces attractives non compensées dans la surface, où une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée dans la surface d'un matériau solide [50]. Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption physique.
- Adsorption chimique.
- Isotherme d'adsorption.

II.9.1. Adsorption physique ou physisorption

Ce phénomène est dû aux forces faible, du ce type Van der Waals, entre les espèces absorbées et la surface. Phénomène réversible .elle n'implique aucune énergie d'activation [46].

Ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure au potentiel de charge nulle, l'adsorption des cations est favorisée ; à l'inverse les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à potentiel de charge nulle [44].

II.9.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Absorption chimique, qui comprend la formation de liaisons chimiques. Cette adsorption s'accompagne d'une modification profonde de la répartition électronique des charges des molécules adsorbées, et les forces mises en jeu sont du même type impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. La chimisorption conduit le plus souvent à une couche d'adsorption mono moléculaire. Le processus est spécifique, il requiert une énergie d'activation plus élevée. Conduit à une cinétique lente et présente des caractères d'irréversibilité [51].

II.9.3. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas [52]. La loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peut souvent être représentée par les isothermes classiques suivant [22]:

- Isotherme de Langmuir
- Isotherme de Frumkin
- Isotherme de Temkin

II.10. Relation entre la structure d'inhibiteur et efficacité d'inhibiteur

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

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.
- Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultats est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.
- La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électro chimiquement réactionnel.

- L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément. La synergie est obtenue par des composés possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [44].

II.11. Méthode d'évaluation de la corrosion

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode thermométrique.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que la GC-MS, HPLC et IR-TF. L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que : la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman.

II.11.1. la gravimétrie

Elle consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface S pendant le temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par la relation :

$$W = \Delta m / S.t$$

S : surface de l'échantillon en cm^2

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

$$E (\%) = ((W - W_{inh}) / W) \times 100$$

Où W et $Winh$ sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur [04].

II.11.2. Electrochimique

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en deux catégories :

- méthode stationnaire.
- méthode transitoire.

II.11.2.1. Méthode stationnaire

Courbes de polarisation La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (Fig. 8). Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion U_{corr} , le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. -Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique Interracial. On distingue trois principaux types de cinétique: - Cinétique d'activation pure.-Cinétique mixte (activation+ diffusion).- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de f_{corr} et E_{corr} a été réalisée précédemment [53]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, 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

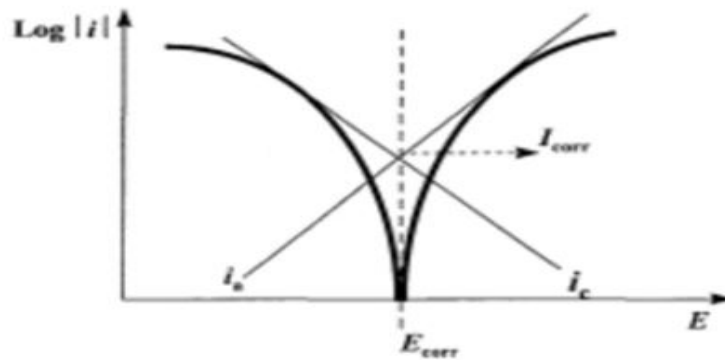


Figure II.7 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence [54].

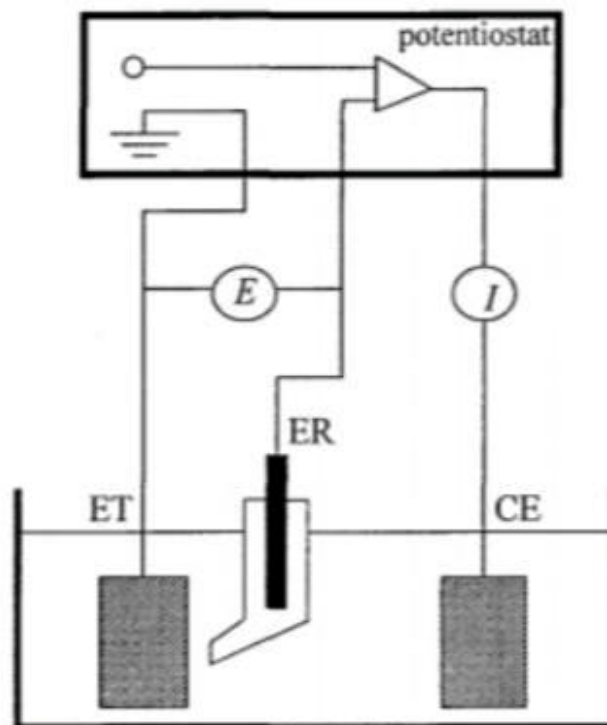


Figure II.8 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

II.11.2.2. Méthode transitoire

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle θ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré [22].

Chapitre III

Les Travaux Antérieurs

III.1. Introduction

En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion [55]. Récemment, en raison de la prise de conscience croissante de l'environnement et de la nécessité de développer des procédés respectueux de l'environnement [56]. Une tentative de trouver des inhibiteurs de corrosion qui sont sans danger pour l'environnement et facilement disponible ont été une tendance croissante dans l'utilisation des produits naturels tel que les huiles essentielles tant que inhibiteurs de corrosion des métaux dans les procédés industriels [57].

III.2. Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 [58]. Depuis les années 1950 et 1960, il Ya eu des progrès significatifs dans le développement de la technologie de corrosion. Le défi pour les chimistes et autres est de développer de nouveaux produits, processus et services qui assurent les avantages sociaux économiques et environnementaux qui répondent aux nouvelles exigences de la vie. Pour pouvoir répondre à ces exigences, les chimistes sont confrontés à la découverte et le développement de nouvelles voies synthétiques utilisant des matières premières alternatives ou une chimie plus sélective, et concevoir des produits chimiques moins toxiques [59]. Les composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques, par conséquent, les substances naturelles sont considérées de plus en plus comme une alternative à ces inhibiteurs synthétiques, qui sont écologiques et sans danger[60].Cependant, les informations disponibles indiquent que la plus ancienne utilisation documentée de la corrosion semble être celui décrit par Marangoni et Stephanelli qui a utilisé des extraits de substances pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Quelques années plus tard, le premier brevet d'inhibition de la corrosion a été accordé à Baldwin en 1895 qui a spécifié l'utilisation de la plante naturelle produit, mélasse et huiles végétales, pour décaper les tôles d'acier dans les acides. Dans le brevet américain 640491 en 1900 attribué à Robinson et Sutherland, ils ont utilisé l'amidon, un matériau biodégradable. Dans les années 70 et 80, l'étude des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion sont devenus plus étendus [61]. Le nombre croissant de publications indique clairement l'intérêt à explorer les nouveaux

inhibiteurs pour une variété d'environnements corrosifs afin de contrôler la corrosion de divers métaux [59].

Tableau III.1 : estimation du nombre de publication concernant l'inhibiteur de la corrosion entre 1951-2019.

Décennie	Nombres de publication
1951-1960	29
1961-1970	1235
1971-1980	1711
1981-1990	2685
1991-2000	4819
2001-2010	9873
2011-2019	≥15000



III.3. Protection des aciers au carbone par les inhibiteurs naturels


Parmi les nombreuses méthodes de contrôle de la corrosion et de prévention, l'utilisation d'inhibiteur de corrosion est très populaire [62]. Un certain nombre de composés organiques ont été signalés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficaces. Les composés contenant du soufre et de l'azote sont plus efficace comme inhibiteur de corrosion dans les milieux acide [63].




La plupart de ces composés sont non seulement couteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants [26]. Ces effets dangereux connus de la plupart d'inhibiteurs de corrosion synthétiques sont la motivation de l'utilisation de certains produits naturels comme inhibiteurs de corrosion [62]. Les extraits de plantes sont devenus importants en tant que source de matériaux écologiquement acceptable, facilement disponible et renouvelable [64]. De plus, ils peuvent être extraits par des procédures simples à bas prix [62]. Les inhibiteurs naturels de corrosion sont des molécules de natures chimiques diverses mais essentiellement originaires du métabolisme secondaire des plantes. Ce sont de molécule hétérocycliques, contenant des hétéroatomes, telles que les tannins, les saponines, les stéroïdes, les résines, les polysaccharides, les anthraquinones et les alcaloïdes [65]. Parmi les différents produits naturels, l'extrait de lawsonia (El-Etre et al. 2005), poivre noir (Bothi et Sethuraman, 2008) Extrait de *Phyllanthus amarus* (Okafor et al. 2008), extraits de fenugrec (Noor, 2008), *Hibiscus sabdariffa ex-tractus* (Oguzie, 2008), *Azadiractaindica* (Oguzie, 2008), *Garcinia* extrait de kola (Oguzie et al. 2006) [66]. l'hibiscus (El-Hosary et al., 1972), l'henna

(Rehan, 2003 ; Ostovari et al., 2009 ; Hamdy et al., 2013) le thym (Chetouani et al., 2003), la camomille (Abdel-Gaber et al., 2006), le blé (Rehan, 2003), des extraits des feuilles: la feuille du palmier dattier (Rehan, 2003), les feuilles d'Andrographi spaniculata (Singh et al., 2010), les feuilles d'olivier (El-Etre, 2007), les feuilles de citrus aurantiifolia (Saratha et al., 2009), les feuilles de Ginkgo (Deng et al., 2012) [60].

Tableau III.2 : L'effet inhibiteur de corrosion (extraits naturels de plantes)
sur les aciers au milieu HCl [26].

Inhibiteur	Milieu	Métal	Techniques	E (%)	Année
1. MURRAYA KOENIGII 	1M HCl	Acier ordinaire	Gravimétrie, PPD, SIE	84.6%	2010
2. ARGANIA SPINOSA 	1M HCl	Acier ordinaire	Gravimétrie, SIE, PPD	97,3% à 5 g/L	2012
3. ACALYPHA TORTA	1M HCl	Acier ordinaire	Gravimétrie, SIE, PPD	91% à 1000ppm	2013

					
<p>4. GEISSOSPERMUM</p> 	1M HCl	Acier au carbone	SIE, PPD, MEB	92% à 100mg/L	2015
<p>5. PHOENIX DACTYLIFERA</p> 	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie, PPD, SIE, MEB.	88.08% à 2g/L	2015
<p>6. TABERNAEMONTANADIVARICAT</p>	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie, SIE, PPD, MEB, EDX	95% à 500ppm	2016
<p>7. THYMUS VULGARI</p>	1M HCl	acier inoxydable	SIE, PPD, EH	62.15% à 2% (v/v)	2017

					
<p>8. ROLLINIA OCCIDENTALIS</p> 	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie, SIE, PPD, MEB	85.7% à 1g/L	2018
<p>9. CANNON AMURICATA</p> 	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie, PPD, SIE	94.1%	2018

III.4. Inhibiteurs Verts : huiles et extraits de plantes

➤ Inhibiteurs à base des huiles

- De nombreux articles ont porté sur l'utilisation potentielle des huiles de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. Parmi ceux-ci l'extrait d'huile de figue de barbarie (ppso1) a été étudié par Ben Hmamou et al. Ont utilisé les méthodes de spectroscopie (EIS), polarisations potentiodynamiques et gravimétriques. Les résultats ont

indiqué que l'extrait d'huile de PPSO peut être classé comme un inhibiteur efficace dont l'efficacité a atteint 90% avec 5 g/L de PPSO. On note un bon accord entre méthodes gravimétriques et électrochimiques (polarisation potentiodynamique et EIS). Effet de la température est également étudié entre 298 K et 328 K, le PPSO présente une meilleure efficacité d'inhibition même à température élevée. L'inhibiteur est adsorbé sur la surface de l'acier selon le modèle de Langmuir. Les données thermodynamiques d'activation sont déterminées aussi. Dans cette étude, la composition en acides gras et les teneurs en graines de figue de barbarie ont été déterminées. Les teneurs en acide palmitique des huiles de graines variaient entre 7,3% (PPSO15) et 12,6% (PPSO3). Alors que les teneurs en acide oléique variaient entre 15,0% (PPSO12) et 20,8% (PPSO5), les teneurs en acide linoléique variaient de 61,8% (PPSO16) à 68% (PPSO15) [67].

- M.C. Elbouchtaoui et al ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCL 1M par L'extrait d'huile essentielle de *Thymus pallidus*. Les résultats électrochimiques ont indiqué que l'huile de *T. pallidus* peut être classée comme un inhibiteur efficace de type mixte dont l'efficacité a atteint 88.65% avec 1,0 g/L à 298K. L'huile de *T. pallidus* s'adsorbait à la surface de l'acier au carbone et obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [68].
- M. Znini et al ont étudié L'huile essentielle de *Mentha spicata* L comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu 1M HCl en utilisant les techniques électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'inhibiteur agit comme inhibiteur mixte dont l'efficacité inhibitrice a atteint 97% pour une concentration de 2 g/L. L'adsorption d'huile sur la surface de l'acier s'est avérée obéir à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les mesures EIS montrent que l'augmentation de la résistance de transfert avec la concentration d'inhibiteur. L'efficacité d'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration tandis que le taux de corrosion diminuait avec l'augmentation de la concentration [69].
- Abdelkader Khadraoui et al ont utilisé l'huile de *Mentha rotundifolia* comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide 1M HCl à 308 et 338 K par la gravimétrie, électrochimie spectroscopie (EIS) et techniques de polarisation potentiodynamique. Les courbes de polarisation indiquent que l'huile de *Mentha rotundifolia* se comporte comme des inhibiteurs de type mixte suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les changements de la résistance de transfert de charge R_t et la capacité de double couche C_{dl} étaient indicative de l'adsorption de *Mentha rotundifolia* sur la surface métallique, conduisant à la formation d'un film protecteur [64].

- Dans une étude faite par zakaria ebensouda et al., l'effets des composés naturels tel que l'huile essentielle de zeste d'orange (OZEO) a été évalué sur la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1M en utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Spectrométrie de masse (GC – MS), perte de masse, électrochimique et microscope électronique à balayage (SEM) associé à spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). L'efficacité d'inhibition a augmenté avec la concentration de l'huile naturelle et atteindre 75,64% à 2,5 g/L. les Courbes potentiodynamique sont indiqué qu'OZEO peut être classé comme un inhibiteur efficace de type mixte avec une action principalement anodique. L'adsorption de l'huile essentielle de zeste d'orange (OZEO) sur la surface de l'acier à suivie l'isotherme d'adsorption de Langmuir [70].
- l'effet d'inhibition de l'huile de camomille sur la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) du 1M à 298 K et 328 K a été étudié par D. Ben Hmamou et al. L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente lorsque la concentration de l'huile de camomille augmente et atteint 90% à 2 g / l. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que méthodes de polarisation Tafel et les mesures de perte de poids ont été utilisé pour établir les propriétés d'inhibition de la corrosion de cette l'huile de camomille dans une solution de HCl. Avec une concentration de 3 g / L en extrait de l'huile d'argan (AO) [71].
- Avec une concentration de 3g/L en extrait de l'huile d'argan (AO), L. Afia et al ont pu avoir une efficacité inhibitrice de 81% dans le cas de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M. Les résultats obtenus révèlent que l'huile d'argan agit comme un inhibiteur mixte sans modifier le mécanisme de réduction de l'hydrogène. L'huile d'argan est adsorbée sur la surface de l'acier selon l'iso-modèle thermique [66].

Tableau III.2 :D'autres huiles utilisées pour l'inhibition de la corrosion dans le milieu HCl [72].

Source de l'inhibiteur	Concentration du Milieu	Type de Métal	Efficacité inhibitrice	T° (K)	Remarques
huile du Pennyroyal (Menthapulegium)	1M	Acier	80 % pour 2,76g/l	298	Un inhibiteur cathodique
huile essentielle de l'Artemisia	0,5M	Tinplate	81 % pour 0,5 g/l	298	-----
huile de l'Artemisia	1M	Acier	87 % pour 19 g/dm ³	343	Un inhibiteur cathodique
Huile de jojoba	1M	Fer	100 % pour 0,515 g/l	298	Un inhibiteur cathodique
Huile de Clove	0,5M	Fer	98 % pour 5 g/l	298	-----
huile essentielle de fenel (FoeniculumVulgare)	1M	Acier au carbone	76 % pour 3ml/l	298	Un inhibiteur Mixte

➤ Inhibiteurs à base d'extraits

- Diverses substances naturelles ont été testées comme les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Parmi ces études, F.dil et al ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCL 1M par l'extrait d'alcaloïdes de Retamamono sperma (L) Boiss St. Les résultats électrochimiques ont indiqué que l'extrait d'AERST peut être classé comme un inhibiteur efficace de type mixte dont l'efficacité a atteint 94% avec 400mg/L de l'extrait d'alcaloïdes à 30C°. Les auteurs ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur, ce qui entraîne une augmentation de la valeur de résistance de transfert de charge (Rct) et une diminution de la valeur de la capacité de double couche (Cdl). L'adsorption sur la surface de l'acier au carbone a suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir [73].
- Qiang, Yujie et al. Ont testé l'extrait de feuille de Ginkgo (GLE) comme inhibiteur de corrosion de l'acier X70 dans 1M de solution de HCl à l'aide des techniques électrochimiques. Les mesures électrochimiques montrent que l'efficacité inhibitrice atteint les valeurs suivantes

90,0% à 298 K ,91,3% à 308 K et 92,2% à 318K pour 200mg/L de GLE. Les résultats obtenus ont montré que le GLE est un inhibiteur de type mixte [74].

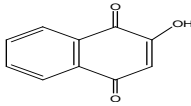
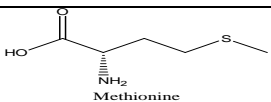
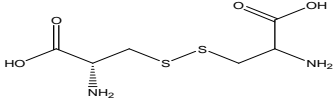
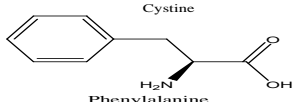
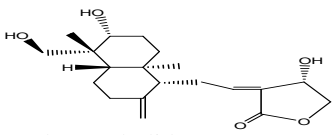
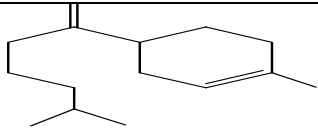
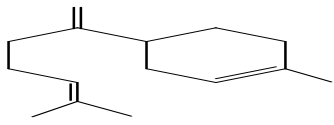
- R.Garcia Inzunza et al ont examiné l'action inhibitrice de l'extrait éthanolique des feuilles de *Pachycormus discolor* (EPPD) sur la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M à différentes températures. Les résultats de polarisation potentiodynamique indiquent que l'extrait à l'éthanol agit comme un inhibiteur de type mixte suivant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les auteurs ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans une solution à 2,0% v / v qui a montré 94,52%IE à 25°C et 97,89% à 75°C et une augmentation de l'efficacité d'inhibition (IE) de l'EPPD lorsque la concentration augmente [75].
- Chevalier et al ont étudié l'extrait d'*Anibaros aedora* comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu 1M HCl en utilisant les techniques électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait agit comme inhibiteur mixte dont l'efficacité inhibitrice a atteint 95% pour une concentration de 200 mg/L à 25°C [76].
- L'utilisation de l'extrait de Café moulu par Torres et al. a révélé une efficacité inhibitrice vis à vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl atteignant 95% d'efficacité pour 400mg/L. Cette efficacité inhibitrice a diminué avec le temps. Les résultats électrochimiques ont indiqué que l'extrait de café moulu peut être classé comme un inhibiteur efficace de type mixte et suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ils montrent aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ce qui entraîne une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une diminution de la capacité de double couche (C_{dl}) [77].
- Le pouvoir d'inhibition de la corrosion par l'extrait de henné et de ses principaux constituants sur la corrosion de l'acier doux a été prouvé par Osto vari et al en milieu 1M HCl. Les mesures électrochimiques et les analyses de surface montrent que l'efficacité d'inhibition maximale 92,02% est obtenue à 1,2 g/L et une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration [78].
- R.da Silva Trindade, et al ont observé que l'extrait aqueux d'ajonc agit comme un inhibiteur efficace pour éviter la corrosion de l'acier doux lorsqu'il est présent dans une solution de HCl en utilisant les techniques électrochimiques. Les résultats obtenus par la méthode de perte de poids ont montré une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec le temps d'immersion et la concentration de l'extrait dont l'efficacité inhibitrice de l'extrait variait de 72,5% à 93,8% pour une concentration de 800mg/L pendant 2 et 48 h, respectivement. Les

mesures d'impédance électrochimique spectroscopie ont montré une augmentation de la valeur de résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une diminution de la valeur de la capacité de double couche (C_{dl}). L'adsorption de l'extrait aqueux d'ajonc sur la surface de l'acier obéit au isotherme d'adsorption de Langmuir [79].

- K. Okorosaye et al ont testé l'extrait de soie de maïs (CSWE) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans 0,5M de solution de HCl à 303K, 313K et 323K, L'étude a été réalisée en utilisant la perte de poids et l'analyse AAS. Une efficacité d'inhibition de 77,7% et 72,0% a été obtenue respectivement en utilisant les deux méthodes [80].
- Fekkar et al ont utilisé des extraits d'éthanol et d'hexane de fruits de *Chamaerops humilis* L. comme inhibiteur vert de la corrosion de l'acier doux en milieu HCL 1M. en utilisant les mesures de perte de poids, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les techniques électrochimiques révèlent que les extraits d'éthanol et d'hexane présentent une bonne efficacité d'inhibition. Les résultats montrent que les extraits à l'éthanol et à l'hexane des fruits de *Chamaerops humilis* L. sont excellents inhibiteurs en milieu HCl 1 M et l'efficacité d'inhibition (% IE) augmente avec la concentration et atteint 88% et 80% aux concentrations de 1 g / l d'extraits d'éthanol et d'hexane, respectivement à 308 K. Les études potentiodynamiques révèlent que les inhibiteurs agissent comme inhibiteur de type mixte. L'adsorption de l'extrait d'éthanol et à l'hexane des fruits de *Chamaerops humilis* L sur la surface de l'acier doux a suivie l'isotherme d'adsorption de Langmuir à 308 K [81].
- Shyamala et Kasthuri ont choisi l'extrait de feuilles d'*Eclipta alba* comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux en solution de 1M HCl. Les chercheurs utilisent la méthode de perte de poids, les méthodes électrochimiques et la méthode gazométrique. Les méthodes électrochimique ont montré que l'extrait de feuilles d'*Eclipta alba* agit comme de bon et efficace inhibiteur pour la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M dont l'efficacité d'inhibition maximale pour l'extrait d'*Eclipta alba* a été trouvé à 99,6% avec une concentration optimal de 8% en v/v. Les résultats obtenus par les méthodes de polarisation indiquent que les extraits végétaux sont sous contrôle mixte, obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir à 30C°.

En changeant l'inhibition et en restant dans les mêmes conditions opératoires, Shyamala et Kasthuri ont obtenu une efficacité de 99,0% pour l'extrait d'*Adathodavasica*, à la concentration optimale de 6% en v/v, et pour l'extrait de *CentellaAsiatica*, 85,3% à la concentration optimale 10% en v/v. Les résultats obtenus dans les trois méthodes étaient très en bon accord dans l'ordre *Eclipta alba*>*Adathodavasica*>*Centellaasiatica* [82].

Tableau III.3 : D'autres extraits utilisés pour l'inhibition
de la corrosion dans le milieu HCl.

Source de l'inhibiteur	Ingrédients active	Efficacité	Remarque	Réf
Lawsonia	Lawsonia 	95,0%	L'extrait aqueux des feuilles du henné (lawsonia) comme un inhibiteur de corrosion a été signalé en acier C, nickel et zinc en acide, neutre et alcalin solutions, en utilisant la technique de polarisation.	[62]
Gossipium Hirsutum L. de (Extrait de feuilles)	Methionine  Cystine  Phenylalanine 	92%	L'efficacité d'inhibiteur de l'extrait de feuilles de Gossipium hirsutum L sur la corrosion acide de l'aluminium. L'adsorption des molécules de l'extrait sur la surface de l'aluminium obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'extrait à concentration optimale a inhibé la corrosion de l'aluminium, avec une efficacité d'inhibition d'environ 92% et l'efficacité d'inhibition augmentée avec l'augmentation de la concentration de l'extrait à 30 o C.	[83]
Kalmegh (Andrographis paniculata) (Extrait de feuilles)	Andrographolide 	98%	Les tests ont été réalisés par les mesures de perte de poids, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la polarisation linéaire, et technique de polarisation potentiodynamique, les résultats obtenus révèlent que c'est un inhibiteur de type mixte. L'extrait a montré une inhibition maximale. efficacité de 98,09% en HCl et à une concentration optimale de 1200 ppm. l'adsorption des molécules de l'extrait sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.	[84]
-Ocimum sanctum - Aegle marmelos - Solanum trilobatum	 α -bisabolene  β -bisabolene Constituent majeur de l'ocimum sanctum	99,6 %	Les résultats de trois méthodes électrochimiques (méthode de perte de poids, les méthodes électrochimiques et la méthode de gazométrique) utilisé ont montré que ces extraits sont de type mixte. ils obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La méthode d'impédance électrochimique indiqué que l'efficacité d'inhibition maximale a été trouvée dans Ocimum sanctum avec une efficacité d'inhibition de 99,6% à une concentration de 6,0% v / v	[82]

III.5. Inhibiteurs de corrosion + ions halogénures

Il est reporté dans la littérature que les halogénures inhibent la corrosion de quelques métaux surtout dans des milieux acides très agressifs, et que leurs effets dépendent de leur taille, leur charge et leur concentration dans le milieu. Il est reporté aussi que leur effet d'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, ce qui indique que peut être le rayon de ces ions a un rôle très important. Par exemple I^- (rayon de 135 pm) est prédisposé à être adsorbé que Br^- (rayon de 114 pm) ou Cl^- (rayon de 90 pm). L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium (AA1060) par l'extrait des racines de Ginseng en milieu HCl (1M) était menée par des chercheurs du Nigeria et de l'Afrique du Sud, qui ont obtenu une efficacité inhibitrice de 93,1% pour 50% v/v de l'extrait à 30°C, l'ajout de 5,0 mM de KI dans ce milieu en présence de l'inhibiteur a enregistré une augmentation de l'efficacité (96%) à 30°C, les chercheurs ont expliqué ce résultat par le fait qu'il y a une synergie entre l'ion halogénure I^- et les cations organiques de l'extrait, ce qui a permis à I^- de former un pont entre la surface du métal et ces cations organiques, traduisant donc un accroissement au niveau du taux de recouvrement de la surface métallique [85]. Dans les mêmes conditions et sur le même type de métal, un autre travail a été réalisé par cette équipe de recherche sur l'effet inhibiteur de l'extrait d'*Ipomoea involucreata*, en présence et en absence de KI et KSCN, les résultats ont confirmé la synergie entre les I^- et les composés organiques de l'extrait, et aussi l'effet négative de SCN^- vis-à-vis de l'efficacité inhibitrice qui diminue notamment à 40-60°C. L'effet de l'extrait de *Aningeria robusta* et la gomme *Raphia hookeri* était étudié en présence et en absence des halogénures pour inhiber la corrosion de l'aluminium en milieu HCl (2M) et en milieu HCl (0,1M) avec la gomme de *Pachylobus edulis*, l'effet inhibiteur de l'extrait de *Nypa Fruticans* Wurmb en présence de KI a montré de bon résultats vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieux HCl (0,1 et 0,5 M)[72]

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de proposer de nouvelles méthodes d'inhibition de la corrosion des aciers, en vue de remplacer l'utilisation des composés dangereux et cancérigènes pour l'homme, toxiques pour l'environnement et très coûteux.

Ce travail a été mené dans le but de l'étude et de pouvoir remplacer ces composés dangereux par des inhibiteurs Vert, qui améliorent la résistance des aciers à la corrosion dans l'acide chlorhydrique.

A cause des mesures préventives pour la lutte contre corvidé-19, le travail expérimental n'a pas eu lieu et par conséquent une étude comparative approfondie a été effectuée entre les résultats des recherches documentaires préalables inscrites dans le même contexte de notre recherche.

Les extraits de substances naturelles sont sources et riches de composés organiques naturels, se sont montrés efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour de nombreux métaux et alliages.

Ils représentent donc un moyen efficace de remplacement possible des inhibiteurs organiques actuellement utilisés, ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétisés sont toxiques et très coûteux. En fin on constate, d'après cette approche théorique de l'étude comparative, que la meilleure protection de l'alliage d'acier contre la corrosion dans le milieu 1M HCl est la protection par les substances naturelles, qui se distinguent d'une part par des efficacités inhibitrices très élevées pouvant atteindre les 99 %, et d'autre part par leur effet écologique, respect des normes de santé et d'environnement.

Références bibliographiques

- [01]: S. M. Mahdi, A. H. Majeed, Gh. M. Hani, Extracted of Fresh Olive Leaves for Corrosion Steel Inhibitor, In, J,of Advanced Matériels Research, Vol. 6 (2020) 7-15.
- [02]: M. ALLAOUA-NAZEF, INTRODUCTION DES POLYMERES CONDUCTEURS DANS LA LUTTE CONTRE LA CORROSION SALINE DES INSTALLATIONS PETROLIERES ET GAZIERES DE SURFACE, Direction Traitement des Hydrocarbures, Laboratoire Corrosion, Volume 03, N° 02, Juillet 2009.
- [03]: M. HÉLIE, MATERIAUX METALLIQUES PHENOMENES DE CORROSION, Département Sciences des Matériaux, Université d'Evry - Val d'Essonne.
- [04]: I. Chakib, N. Kh. Sebbar, H. Elmsellem, El M. Essassi, Z. Abdelfettah, COMPARAISON DES PROPRIETES INHIBITRICES DE CORROSION DE TROIS COMPOSE HETEROCYCLIQUES RENFERMANT LE MOTIF OXOPYRAZOLYLIDENE, J.MAR.CHIM.HETEROCYC, Volume 15, N° 1, Décembre 2016.
- [05]: J. C. Valle-Quitana, G. F. Dominguez-Patiño, J. G. Gonzalez-Rodriguez, Corrosion Inhibition of Carbon Steel en 0.5 M H₂SO₄ by Phtalocyanine Blue, Hindawi Publishing Corporation ISRN Corrosion, Volume 2014, Article ID 945645, 8 pages.
- [06]: M.R. Vinutha, T.V. Venkatesha, Review on Mechanistic Action of Inhibitors on Steel Corrosion in Acidic Media, Portugaliae Electrochimica Acta 2016, 34(3), 157-184.
- [07]: F. MEZIANI, A. KAHIL, S. GABI, A. BOUTIBA, Méthodes de protection contre la corrosion des ouvrages portuaires de génie civil, XIIèmes Journées Nationales Génie Côtier – Génie Civil, Cherbourg, 12-14 juin 2012, Editions Paralia CFL.
- [08]: S. Franck, A. Mathieu, B. Julien, F. Cédric, P. Hugues, Techniques de prévention des pathologies de corrosion des structures métalliques, MEDACHS - Interreg IIIB Atlantic Space - Project N°197.
- [09]: V. S. SASTRI, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice, First Edition, 2011 John Wiley, Sons, Inc, Published 2011.
- [10]: M. FERHAT, Z. Cheifa, Inhibition Contre la Corrosion de l'acier X70 dans un milieu H₂SO₄ 1N, Édition universitaire. Européennes.
- [11] : S. Bensaada, Effet des inhibiteurs de corrosion ZnCl₂, Na₂MoO₄ et ZnCl₂+Na₂MoO₄ sur le comportement de l'acier pour armature a béton en milieu oxydant NaCl. Université Mohamed Khider, B.P 145 Biskra, 2013.
- [12] : L.Felloni, The effect of pH on the electrochemical behaviour of iron in hydrochloric acid. Corros.Sci., 8 (1968) 133-148.

- [13] : G. DAUFIN, J. TALBÜT, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, LE LAIT / JUILLET-AOÛT 1971 / N° 507, page 375.
- [14] : O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [15]: H. BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Université de JIJEL 2016.
- [16] : S. SAADOUNE, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Mémoire de MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, 2010.
- [17]: N. Perez, ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, NEW YORK, BOSTON, DORDRECHT, LONDON, MOSCOW, page 03. 2014
- [18]: E. McCafferty, Introduction to Corrosion science, Springer Science, Business Media, LLC 2010, page 25.
- [19] : A. Mokaddem, Etude de L'effet inhibiteur d'un composé Amide vis-à-vis de la corrosion de L'acier en milieu acide HCl 1M, Mémoire de Master, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM, 2019.
- [20] : M. Smara, Ch. Zaoui, Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT), Mémoire de Master en Génie des procédés, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana 2018.
- [21] : B.MEZHOUD, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magistère, Université de Mentouri —Constantine. 2011.
- [22] : B. Omayma, Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier C38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-Thiazoles, mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 2015-2016.
- [23]: N. Raffed, Etude du pouvoir inhibiteur de la cystéine contre la corrosion d'un acier doux. Corrélation entre résultats expérimentaux et théoriques, Mémoire de Master en Chimie, Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana 2017/ 2018.
- [24] : S. BENSAAIDA, COURS DE CORROSION, 11, October 2016.
- [25]: A. Bahadori, Corrosion and Materials Selection, This edition first published 2014, 2014 John Wiley, Sons, Ltd, page: 04.
- [26] : A. OULABBAS, Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2019.

- [27]: Pierre R. Roberge, Ph.D., P.Eng, Corrosion Engineering Principles and Practice, The McGraw-Hill Companies, page : 155.
- [28] : Kh. EL GUERMAÏ, La corrosion, UNIVERSITE HASSAN II, Faculté de Médecine Dentaire de Casablanca, Département de B.M.F.
- [29] : O.SEBOUAI, M.S. BENMESMOUDI, Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse: influence de la température, Mémoire de Master, Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen, 2017.
- [30] : P.BOMMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism.” 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [31] : H.GERISHER, H.RICKERT, Z.Metallkunde, 46,681 (1955)
- [32] : E. S. Ivanov, «Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media», Metallurgy, Moscow, 1986.
- [33] : Michail F.Ashby, David R.H.Jones, «Matériaux : propriétés, applications et conception», 3eme édition, Dunod, 2008
- [34] : C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [35] : Y. Yetri, Gunawarman, R. Hidayati, Green Inhibitor Corrosion Theobroma cacao Extract Peels (TCPE) to Recovery the Mechanical Properties of Mild Steel, National Conference of Applied Sciences, Engineering, Business and Information Technology. Politeknik Negeri Padang, 15 – 16 Oktober 2016.DANS LES LIQUIDES DE REFROIDISSEMENT, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2011.
- [36] : Gh. khan, K. Md. Salim Newaz, W. J. Basirun, H. B. Mohd Ali, F. Lafta Faraj, Gh. Mustafa Khan, Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes- A review, Int. J. Electrochem. Sci, Published: 24 June 2015.
- [37] : V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, 2007 John Wiley, Sons, Ltd.
- [38] : P. BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [39] : A. DJENNELBAROUD, H. BOUKABOUYA, Synthèse et caractérisation des hétérocycles azotés à partir des chalcones et l'hydrazine : Application à l'inhibition de la

corrosion des aciers, Mémoire de Master, UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA, UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA, 2017.

[40] : I. KHALFAOUI, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl, Mémoire de Master, Université de Biskra 2019.

[41] : F. Ziani, M. Benyahia, L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique, Mémoire de Master, Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2014. de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2018-2019.

[42] : A. Meghit Berezzoug, O. Zaoui, Synthèse des pyrazoles 3,5-disubstitué à partir des chalcones : Application à l'inhibition de la corrosion en milieu acide, Mémoire de Master, UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR, 2018.

[43] : M. FAUSTIN, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[44] : k. DOB, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, mémoire de Doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda, 2018.

[45] : D. FENGAL, K. ZEMMIT, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu H₂SO₄ 0,5M par l'acide éthylène tétraphosphonate, effet de l'ajout de CuSO₄, Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa, 2016.

[46] : D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.

[47] : A. Meghit Berezzoug, O.Zaoui , Synthèse des pyrazoles 3,5-disubstitué à partir des chalcones : Application à l'inhibition de la corrosion en milieu acide, mémoire de master, UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR, 2018.

[48] : N.SAIGAA, Etude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique, mémoire de master, université Larbi Tébessi-Tébessa, 2016.

[49] : M. BOULKROUNE, INHIBITION DE LA CORROSION DU ZINC EN MILIEU ACIDE, mémoire de DOCTORAT, UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1, 2014.

[50] : Grégorio Crini , Pierre-Marie Badot , Traitement et épuration des eaux industrielles polluées (procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique), universitaires de franche-comté, université de de franche-comté, 2007, Page 283.

[51] : claude K.W.friedli, Chimie générale pour ingénieur, réimpression revue et corrigée presses polytechniques et universitaires romandes, page 572.

- [52] : K. NASRI, S.MAGRAOUI, Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Mémoire de Master, Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA, 2017.
- [53] : S. DJOUADI, F.MEBARKI, ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU 0,5M HCl PAR L'ACIDE DIPHOSPHONATE, Mémoire de Master, Université de Bejaia, 2018.NAAMA DE KHEMIS MILIANA, 2017.
- [54] : F. BENTISS, SYNTHESSES ET ETUDES PHYSICOCHIMIQUES DES INHIBITEURS ORGANIQUES DE CORROSION EN MILIEU ACIDE, Thèse de Doctorat, L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DELILLE, 1999.
- [55] : Kouache, A. Khelifa, H. Boutoumi, S. Bouyegh, A. Haddad, A. Feghiul, B. Idir, A. Labels, Protection d'un acier au carbone contre la corrosion acide par un inhibiteur Vert, 5th International conference on welding, Non Destructive testing and Materials and Alloys Industriel IC-WNDT-MI'16, 2016.
- [56] : M. DJELLAB, Corrosion des installations pétrolières : Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, 2019.
- [57] : S. Andreani, M. Znini, J. Paolini, L. Majidi², B. Hammouti, J. Costa, A. Muselli, Study of Corrosion Inhibition for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by *Limbarda crithmoides* (L.) Essential Oil of Corsica, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) (2016) 187-195.
- [58] : I. BOUKRIOUA, N. BENSLIM, Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur la corrosion d'Aciers C38 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0.5M, Mémoire de Master, UNIVERSITE ZIANE ACHOUR DE DJELFA, 2014.
- [59] : H. DERFOUF-TALBI, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN, 2019.
- [60] : N. M'HIRI, Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « Maltaise demi sanguine » et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [61] : Peter C. Okafor, Eno E. Ebenso, Ali Y. El-Etre, and Mumtaz Ahmad Quraishi, Green Approaches to Corrosion Mitigation, *International Journal of Corrosion* Volume 2012, 2 pages doi:10.1155/2012/908290.

- [62] : A. Singh, Eno E. Ebenso, and M. A. Quraishi, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Some Plant Extracts, *International Journal of Corrosion* Volume 2012, 20 pages, doi:10.1155/2012/897430.
- [63] : L. Dong, L. Yuanhua, D. Yigang, Z. Dezhi, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by rice bran extracts, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 58/4 (2011) 205–210.
- [64] : A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, Y. Karzazi, B. Hammouti, Salem S. Al-Deyab, The oil from *Mentha rotundifolia* as green inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid, *ChemicalEngineeringCommunications*, 203 (2016) 270–277.
- [65] : F. SUEDILE, Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2014.
- [66] : L. Afia, R. Salghi, L. Bammou, El. Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, A. Bouyanzer, Anti-corrosive properties of Argan oil on C38 steel in molar HCl solution, *Journal of Saudi Chemical Society* (2014) 18, 19–25.
- [68] : M.C. Elbouchtaoui, A. Anejjar, R. Salghi¹, B. Chebli¹, L. M. Idrissi Hassani, M. Hmamouchi and B. Hammouti, Inhibition of Steel Corrosion in 1 M HCl by the Essential Oil of *Thymus pallidus*, *Scholars Research Library, Der Pharma Chemica*, 2014, 6(4):406-414.
- [69] : M. Znini, M. Bouklah, L. Majidi, S. Kharchouf, A. Aouniti, A. Bouyanzer, B. Hammouti, J. Costa, S.S. Al-Deyab, Chemical Composition and Inhibitory Effect of *Mentha Spicata* Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 691 – 704.
- [70] : Z. Bensouda, El H. El Assiri, M. Sfairabn Touhami, A. Farah, B. Hammouti, Extraction, Characterization and Anticorrosion Potential of an Essential Oil from Orange Zest as Eco-friendly Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solution, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* (2019) 5:84.
- [71] : D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, Lh. Bazzi, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou, Corrosion Inhibition of Steel en 1 M Hydrochloric Acid Medium by Chamomile Essential Oils, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2361 – 2373.
- [72] : D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866.

- [73] : R. Fdil, M. Tourabi, S. Derhali, A. Mouzdahir, k. Sraidi, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss, Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, J. Mater. Environ. Sci., 2018, Volume 9, Issue 1, Page 358-369.
- [74] : Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, and S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2018. 133: p. 6-16.
- [75] : R. G. Inzunza, B. V. Salas, R. Kharshan, A. Furman, and M. S. Wiener, Interesting Behavior of *Pachycormus discolor* Leaves Ethanol Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel en 1 M HCl: A Preliminary Study, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion Volume 2012, 8 pages, doi:10.1155/2012/980654.
- [76] : Chevalier, M., Robert, F., Amusant, N., Traisnel, M., Roos, C., Lebrini, M, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochimica Acta*, 131(2014) 96-105.
- [77] : V. V. Torres, R. S. Amado, C. F. De Sá, T. L. Fernandez, C. A. da Silva Riehl, A. G. Torres, and E. D'Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 2011. 53: p. 2385-2392.
- [78] : A. Ostovari, S. Hoseinie, M. Peikari, S. Shadizadeh, and S. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 2009. 51: p. 1935-1949.
- [79] : R. da Silva Trindade, M. R. dos Santos, R. F. Braga Cordeiro and E. D'Elia, A study of the gorse aqueous extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl aqueous solution, *GREEN CHEMISTRY LETTERS AND REVIEWS*, 2017 VOL. 10, NO. 4, 444–454.
- [80] : K. Okorosaye - Orubite and N. C Ngobiri, Corn Silk as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 0.1M HCl Medium, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)* e-ISSN: 2278-5736. Volume 10, Issue 3 Ver. I (Mar. 2017), PP 51-60.
- [81] : G. Fekkar, F. Yousfi, H. Elmsellem, M. Aiboudi, M. Ramdani, I. Abdel-Rahman, B. Hammouti and L. Bouyazza, Eco-friendly *Chamaerops humilis* L. fruit extract corrosion inhibitor for mild steel en 1 M HCl, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, 9, no. 2, 446–459.

[82] : M. Shyamala and P. K. Kasthuri, A Comparative Study of the Inhibitory Effect of the Extracts of *Ocimum sanctum*, *Aegle marmelos*, and *Solanum trilobatum* on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *International Journal of Corrosion* Volume 2011, 11 pages doi:10.1155/2011/129647.

[83] : O. K. Abiola, E.M. Odin, D.N. Olowoyo and T.A. Adeloye, GOSSIPUM HIRSUTUM L. EXTRACT AS GREEN CORROSION INHIBITOR FOR ALUMINUM IN HCl SOLUTION, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 25(2011) 475-480.

[84] : Singh, A., Singh, V.K., Quraishi, M. A., Aqueous Extract of Kalmegh (*Andrographis paniculata*) Leaves as Green Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Corrosion* Volume 2010 (2010) doi:10.1155/2010/275983.

[81] : Obot, I.B., Obi-Egbedi, N.O., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4 (2009) 1277 – 1288.