

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : TECHNOLOGIE
Département : GENIE DES PROCEDES
Domaine : SCIENCES ET
TECHNOLOGIES
Filière : GENIE DES PROCEDES
Spécialité : GENIE CHIMIQUE

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master
Thème:

Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier inoxydable
en milieu acide par les huiles essentielles de
Pistachier Lentisque et Eucalyptus

Présenté par : *GUELAI Chaima et DOUSSENE Sadiida*

Encadrante : *LAMARI Rim* MAB Université Badji Mokhtar –ANNABA-

Jury de Soutenance :

LARBI Lynda	MAA	Université Badji Mokhtar -ANNABA-	Président
LAMARI Rim	MAB	Université Badji Mokhtar -ANNABA-	Encadrante
HENDI Rawiya	MAB	Université Badji Mokhtar -ANNABA-	Examinatrice

Année Universitaire : 2023/2024

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au niveau du complexeSIDER EL HADJAR, et au sein du laboratoire de recherche de Génie de l'environnement, département de Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar ANNABA.

Avant tous nous remercierons **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage et la force pour surmonter les difficultés durant notre étude.

C'est **ALLAH** qui nous a accordé et nous a donné la volonté et le courage de faire ce travail et de bien le mener à bien. Nous tenons également à exprimer nos grands remerciements à notre superviseuse, **Mme. LAMARI Rim**, qui a fait un grand effort et nous a guidé tout au long de la période de notre projet avec ses précieux conseils et orientations, qui ont été d'une grande contribution à cet humble travail.

On tient à remercier aussi **Mme. LARBI Lynda** pour avoir accepté de présider notre jury de soutenance.

On tient à remercier également **Mme. HENDI Rawiya** pour avoir accepté d'être examinatrice de ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans notre étude. Enfin nous remercierons tous ce qui a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.



DEDICACES

En premier lieu, je remercie **DIEU** le tout puissant pour tous ces dons.

A Ma très chère mère **AICHA**, quoi que je fasse ou quoi que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés toujours été ma source de fierté et force pour affronter les différents obstacles.

A mon cher père **LARBI**, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir, m'encourager et me garder comme une petite fille. Toujours j'étais, je suis, je serai très fière d'être ta obéissant, que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères **KHAIRI** et **MIDOU** que dieu ils gardent.

A Ma grande sœur **NAJETTE** la gentille le bon exemple avec son homme.

A **RIMA** la personne favorite qu'été le point de ma force tellement je t'aime.

AABIR ma belle-sœur que dieu la protège.

A mon grand-père **ABDALLAH** que dieu le donne longue vie.

Les anges de la maison **LAITH, BAYREM, MONTASSER** la source de ma joie.

A tous mes amies en générales particulièrement **RABIA** qui me donne sans s'arrêter des moments inoubliables, sans oublier ma copine **SADJIDA**.

GUELAI Chaima



DEDICACES

En premier lieu, je remercie **DIEU** le tout puissant pour tous ces dons.

A mon grand -Père **DOUSSENE Mebarek**, c'est la personne le plus idéale dans ce monde, que je le dédie, n'est pas avec nous pour récolter le fruit de se sacrifices, mais, il reste toujours le plus présent, paix à son âme.

Je tiens à dédie ce modeste travail : Aux deux personnes les plus chères de ma vie, Mon père **SAMIR** et ma mère **FOUZIA**.

A mes chers frères **Rida, Djaber, Amer, Amine** et ma sœur **Malek**.

A tous les nombres de ma famille et toutes personnes qui porte le nom **DOUSSENE** et **AYAICHIA**. Et à tous ceux qui sont participe à ma réussite.

Je ne peux pas terminer sans mentionner les amies avec qui j'ai passé des meilleurs moments et qui m'ont aidé dans ce travail : **CHAIMA, AMEL, CHAMA, IMEN**.

Et enfin à tous mes amis que je ne l'ai pas mentionnés et à tous ceux qui me connaissent et au groupe de Génie des Procèdes.

DOUSSENE Sadjida

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'effet inhibiteur des huiles essentielles qui sont l'huile de l'Eucalyptus et l'huile de Pistachia Lentiscus sur la corrosion de l'acier inoxydable «X2CrNi 18-09 » dans un milieu acide, en l'occurrence l'acide sulfurique à 0,1 M.

Les techniques électrochimiques utilisées incluent le potentiel de circuit ouvert, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation linéaire, permettant de suivre l'évolution des paramètres de corrosion en fonction des différentes concentrations des inhibiteurs.

Les résultats ont montré que l'huile essentielle de Pistachia Lentiscus était plus efficace que celle d'Eucalyptus, avec une efficacité d'inhibition atteignant 89,16 % à une concentration de 400 ppm d'huile essentielle de Pistachia Lentiscus.

Mots clés : Acier inoxydable, Corrosion, Inhibiteurs de corrosion, Huile essentielle, Pistachia Lentiscus, Eucalyptus, Acide sulfurique.

Abstract

The objective of this work is to study the inhibitory effect of essential oils which are Eucalyptus oil and Pistachia Lentiscus oil on the corrosion of stainless steel “X2CrNi 18-09” in an acidic environment, in this case 0.1 M sulfuric acid.

The electrochemical techniques used include open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization, making it possible to monitor the evolution of corrosion parameters as a function of different inhibitor concentrations.

The results showed that Pistachia Lentiscus essential oil was more effective than Eucalyptus, with an inhibition efficiency reaching 89.16% at a concentration of 400 ppm Pistachia Lentiscus essential oil.

Key words: Stainless steel, Corrosion, Corrosion inhibitors, Essential oil, Pistachia Lentiscus, Eucalyptus, Sulfuric acid.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التأثير المثبط للزيوت العطرية وهي زيت الاوكالبتوس وزيت الضرو على تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ "09-X2CrNi 18" في بيئة حمضية وفي هذه الحالة 0.1 مولار من حامض الكبريتيك

وتشمل التقنيات الكهروكيميائية المستخدمة إمكانات الدائرة المفتوحة، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، والاستقطاب الخطي، مما يجعل من الممكن مراقبة تطور معلمات التآكل كدالة لتركيزات المثبط المختلفة

أظهرت النتائج أن الزيت العطري للضرو كان أكثر فعالية من زيت الاوكالبتوس، حيث وصلت كفاءة التثبيط إلى 89.16% عند تركيز 400 جزء في المليون من الزيت العطري للضرو

الكلمات المفتاحية: الفولاذ المقاوم للصدأ، التآكل، مثبطات التآكل، الزيوت العطرية، الضرو، الاوكالبتوس، حامض الكبريتيك

SOMMAIRE

Remerciements	ii
Résumé	v
Abstract	vi
ملخص	vii
Sommaire	viii
Liste des figures	xiii
Liste des tableaux	xv
Liste des abréviations	xvi

Introduction Générale

Introduction générale.....	
----------------------------	--

CHAPITRE I : Présentation du complexe

I.1 Présentation de l'entreprise	
I.1.1 Introduction.....	1
I.1.2 Situation géographique du complexe.....	1
I.1.3 Processus de la production.....	2
I.1.4 Généralité sur les unités.....	4
I.2 Département de la DMQE.....	4
I.2.1 Présentation de la DMQE.....	4
I.2.2 Les aciers inoxydables.....	5
I.2.3 L'acier ordinaire.....	5
I.2.4 Domaine d'utilisation	6
I.2.5 Conclusion.....	6

CHAPITRE II : La corrosion et ses inhibiteurs

Introduction.....	10
II.1 La corrosion.....	10
II.1.1 Définition de la corrosion.....	10
II.1.2 L'origine de la corrosion.....	10
II.1.3 Impact économique de la corrosion des métaux.....	11
II.1.4 Les types de corrosion.....	11
II.1.4.1 Corrosion chimique (sèche).....	11
II.1.4.2 Corrosion électrochimique (humide).....	11
II.1.4.3 Corrosion biochimique (bactérienne).....	12
II.1.5 Les forme de corrosion.....	12
II.1.6 Aspect électrochimique de la corrosion.....	17
II.1.7 Facteurs de corrosion.....	18
II.1.8 Effet du pH.....	20
II.1.9 Influence de la température.....	20
II.1.10 Régime hydrodynamique.....	20
II.1.11 La salinité.....	20
II.1.12 Protection contre la corrosion.....	20
II.1.13 Autre Moyens de lutte contre la corrosion.....	22
II.1.13.1 Protection par revêtements.....	22
II.1.13.2 Protection électrochimique.....	23
II.1.13.3 Protection par inhibiteurs de corrosion.....	23
II.2 Les inhibiteurs.....	23
II.2.1 Définition.....	23
II.2.2 Inhibiteurs de corrosion.....	24
II.2.3 Utilisation industrielles courante.....	24

II.2.4	Conditions d'utilisation.....	25
II.2.5	Les propriétés des inhibiteurs.....	25
II.2.6	Domaines d'utilisation.....	26
II.2.7	Classification des inhibiteurs.....	26
II.2.7.1	Selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	26
II.2.7.2	Selon le mécanisme d'action électrochimique.....	27
II.2.8	Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice.....	29
II.2.9	La toxicité des inhibiteurs.....	30
II.2.10	Inhibiteurs vert.....	30
II.2.11	La biodégradabilité des inhibiteurs verts.....	31
II.2.12	Les avantages et limites.....	31
II.3	Les huiles essentielles.....	31
II.3.1	Définition.....	32
II.3.2	Utilisations des huiles essentielles.....	32
II.3.3	Propriétés physiques des huiles essentielles.....	33
II.3.4	Adsorption des inhibiteurs en milieu acide.....	34
II.3.5	Extraction des huiles essentielles.....	34
II.3.6	<i>Pistacia Lentiscus</i> L.....	35
II.3.6.1	Introduction.....	35
II.3.6.2	Description botanique de la plante <i>Pistacia Lentiscus</i> L.....	35
II.3.6.3	Produits et dérivés à base de <i>Pistacia Lentiscus</i> L.....	37
II.3.6.4	Utilisation de <i>Pistacia Lentiscus</i> L en médecine et en pharmacologie...	38
II.3.6.5	Propriétés antioxydant et Origine de huile utilisée.....	39
II.3.7	<i>Eucalyptus</i>	39
II.3.7.1	Généralités sur <i>Eucalyptus globulus</i>	39
II.3.7.2	Origine et historique.....	39

II.3.7.3 Description botanique.....	39
II.3.7.4 Utilisation et propriétés thérapeutiques d’huile essentielle d’Eucalyptus.	40
II.3.8 Propriétés antioxydantes.....	42
Conclusion	42

CHAPITRE III : Méthode et techniques expérimentale

III.1 Introduction.....	51
III.2 Le potentiel de circuit ouvert (OCP).....	51
III.3 Spectroscopie d’impédance électrochimique.....	52
III.4 Polarisation linéaire (Tafel).....	56
III.5 Conditions expérimentales.....	61
III.5.1 Matériau utilisé.....	61
III.5.2 Utilisation de l’Acier inox (X2CrNi 18-09).....	62
III.5.3 Propriétés.....	62
III.6 Préparation des échantillons.....	62
III.6.1 Préparation de l’électrode de travail.....	62
III.6.2 Préparation de surface.....	63
III.7 Extraction de l’inhibiteur par hydro-distillation.....	63
III.7.1 Produits et matériels utilisés.....	64
III.7.2 Extraction de l’huile essentielle de l’eucalyptus.....	64
III.8 Caractérisation électrochimique.....	64
III.8.1 Appareillage.....	64
III.8.2 Milieu d’étude.....	66
III.9 Description de microscope optique.....	67

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	72
------------------------	----

IV.2 Etude de comportement de l'acier dans différents milieux.....	72
IV.3 Mesures électrochimiques en présence d'inhibiteurs	74
IV.3.1 Huile de Pistachia Lentiscus.....	74
IV.3.1.1 Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	74
IV.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	75
IV.3.1.3 Polarisation potentiodynamique (Tafel)	78
IV.3.2 Huile de l'Eucalyptus.....	78
IV.3.2.1 Polarisation potentiodynamique (Tafel)	78
IV.4 Comparaison des performances des deux huiles utilisées	82
IV.5 Caractérisation des surfaces de l'acier inoxydable avec le microscope optique.....	83
IV.6 Comparaison de l'efficacité de l'huile essentielle de Pistachia de Lentiscus avec d'autres huiles.....	85

Liste des figures

CHAPITRE I : Présentation de l'entreprise	
Figure (I.1)	Plan de sider l'hadjar
Figure (I.2)	Vu générale du complexe El-Hadjar
Figure (I.3)	Processus de la production de SIDER EL-HADJAR
CHAPITRE II : La corrosion et ses inhibiteurs	
Figure (II.1)	Corrosion uniforme
Figure (II.2)	Corrosion localisée
Figure (II.3)	Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze
Figure (II.4)	Exemple de corrosion par piqûre sur un produit en acier inoxydable
Figure (II.5)	Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl
Figure (II.6)	Corrosion-érosion dans une zone turbulente
Figure (II.7)	Corrosion caverneuse
Figure (II.8)	Corrosion sous contrainte
Figure (II.9)	Corrosion sélective
Figure (II.10)	Corrosion de fer en milieux aqueux
Figure (II.11)	Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur
Figure (II.12)	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques Inhibitrices sur une surface métallique
Figure (II.13)	Schéma représentant les différents constituants d'une goutte d'huile essentielle.
Figure (II.14)	Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle
Figure (II.15)	Feuilles de Pistacia Lentiscus L
Figure (II.16)	Fleurs de Pistacia Lentiscus L
Figure (II.17)	Fruits de Pistacia Lentiscus L
Figure (II.18)	Illustration des feuilles, fleurs, fruits
Figure (II.19)	Utilisation et propriétés thérapeutiques de l'HE d'E. globulus
Figure (II.20)	Structure chimiques des composants majoritaires de l'HE d' E.globulus
CHAPITRE III : Méthode et techniques expérimentales	
Figure (III.1)	Schéma caractéristique de la mesure de la fonction de transfert
Figure (III.2)	Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale
Figure (III.3)	Représentation graphique de l'impédance
Figure (III.4)	Courbe intensité-potentiel d'un processus de corrosion sous l'activation pure
Figure (III.5)	Caractéristique d'une cinétique de diffusion pure
Figure (III.6)	Caractéristique d'une cinétique mixte
Figure (III.7)	Dispositif électrochimique
Figure (III.8)	La coupe des échantillons de surface
Figure (III.9)	Les différentes étapes de l'enrobage
Figure(III.10)	Montage d'hydro- distillation
Figure(III.11)	Photographie BioLogic SP-300
Figure(III.12)	Photographie de l'électrode de référence
Figure(III.13)	Photographie de contre électrode
Figure(III.14)	Photographie du microscope OPTIKA ITALY
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	

Figure (IV.1)	Courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans différents milieux : H_2SO_4 , HCl, Na_2SO_4 et NaCl
Figure(IV.2)	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé dans 0,1M H_2SO_4 à différentes concentrations de Pistachia Lentiscus
Figure(IV.3)	Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquists) de l'acier inoxydable dans 0,1M H_2SO_4 en absence et en présence de Pistachia Lentiscus à différentes concentrations
Figure(IV.4)	Courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans 0,1M H_2SO_4 en absence et en présence de Pistachia Lentiscus à différentes concentrations
Figure (IV.5)	Courbe de polarisation de l'acier inoxydable à l'échelle logarithmique Dans 0,1M H_2SO_4 en absence et en présence de l'eucalyptus à différentes concentrations
Figure(IV.6)	Vue en microscope optique grossissement 500X, de la surface de l'acier X2CrNi18-09, (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion dans 0,1M d'acide sulfurique sans inhibiteur, (c) l'immersion dans 0,1M d'acide sulfurique avec inhibiteur

Liste des tableaux

CHAPITRE II : La corrosion et ses inhibiteurs	
Tableau (II.1)	Facteur de corrosion
Tableau (II.2)	Composition en acides gras d'huile de fruit de Pistacia Lentiscus
CHAPITRE IV : Résultats et discussions	
Tableau(IV.1)	Paramètres électrochimiques de l'acier dans les quatre milieux
Tableau(IV.2)	Paramètres électrochimiques de Pistachia Lentiscus déduits des courbes de Nyquists
Tableau(IV.3)	Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans H ₂ SO ₄ 0,1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur Pistachia Lentiscus
Tableau(IV.4)	Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans H ₂ SO ₄ 0,1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur l'Eucalyptus.
Tableau(IV.5)	Comparaison entre l'huile essentielle de l'Eucalyptus et l'huile de le Pistachia Lentiscus sur la corrosion de l'acier inoxydable dans le milieu acide (H ₂ SO ₄)
Tableau(IV.6)	L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans le milieu acide (H ₂ SO ₄)

Liste des abréviations

OX :Oxydation

Red : Réduction

DPPH :Capacité antioxydante

ENH :Electrode normale à hydrogène

PPD :Polarisation potentiodynamique

EIS :Spectrométrie d'impédance électrochimique

I_o :Amplitude maximale du signal résultat

I_a : Surtension anodique

I_c : Surtension cathodique

R_e :Résistance ohmique

R_p : Résistance de polarisation

R_{ct}:Résistance de transfert de charge

E_{Rt}(%) : Efficacité de la résistance de transfert de charge

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion est causée par une interaction chimique ou électrochimique entre les métaux et leurs alliages dans un environnement. Les répercussions sont significatives dans différents secteurs, notamment dans l'industrie : cessation de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution, etc.

Les aciers inoxydables sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, ils durent longtemps, résistent à la rouille, à la chaleur et à la corrosion.

Les caractéristiques des aciers permettent leur utilisation c'est d'être totalement sain, elle ne craint pas les chocs et ne se cassera pas face aux petits accidents du quotidien, sa subtile composition lui permet de résister à de nombreux aléas : à l'eau, bien entendu, mais aussi à l'acidité et aux variations de température.

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui, ajoutés à des concentrations faibles dans des milieux corrosifs, réduisent ou dissuadent la réaction du métal avec son environnement. Il est inévitable et très répandu d'utiliser des inhibiteurs pour empêcher la dissolution des métaux.

La plupart des inhibiteurs synthétiques ont une efficacité anticorrosion satisfaisante, cependant la plupart d'entre eux sont extrêmement toxiques pour l'homme et l'environnement. Il est possible que ces inhibiteurs entraînent des lésions temporaires ou permanentes au niveau des organes tels que les reins ou le foie, ou perturbent le système enzymatique dans le corps humain.

Les huiles et les extraits de plantes sont de plus en plus perçus comme des inhibiteurs verts de corrosion en raison des inquiétudes environnementales. Ils servent à préserver les métaux dans les milieux acides et les milieux salins, pour substituer les produits chimiques toxiques actuellement employés.

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle de la plante de l'eucalyptus et Pistacia Lentiscus L.

Il s'agissait ensuite d'analyser les effets inhibiteurs de l'huile essentielle extraite d'un acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4).

Ce manuscrit est constitué de quatre (03) chapitres

Le premier chapitre est consacré à une présentation du complexe de stage.

Le second chapitre se focalise autour d'une présentation générale de corrosion et ses inhibiteurs généralement et en particulier les huiles essentielles d'Eucalyptus et de Pistacia Lentiscus L.

Le troisième chapitre présente les conditions expérimentales de cette étude avec les différentes techniques électrochimiques de l'inhibition de corrosion ainsi que les résultats

Introduction générale

expérimentaux, dans lequel, nous avons mis en évidence l'efficacité de l'inhibition des huiles essentielles, vis-à-vis de la corrosion d'un acier inoxydable dans la solution d' H_2SO_4

Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Présentation du complexe

I.1 Présentation de l'entreprise

I.1.1 Introduction

SIDER EL HADJAR est le seul producteur offrant et développant une gamme complète de produits et services acier, des produits de base aux produits à valeur ajoutée, des produits longs aux produits plats, des produits standards aux produits spécialisés, et de l'acier au carbone à l'acier inoxydable et alliages. Le complexe sidérurgique d'El hadjar est constitué d'un ensemble d'atelier ayant pour objectif la production de l'acier et sa transformation. C'est un ensemble qui se vent intégrer de par sa taille et son long processus de fabrication. Le complexe a été inauguré en juin 1969. En effet, le complexe sidérurgique s'étend sur plus de 800 Ha c'est à constater aussi que les activités sont extrêmement étendues, devant encourir à tous les corps de métier existant dans le pays et faisant appels à des équipements aussi nombreux que variés. La fonte est la matière première qui se trouve au niveau de l'Ouenza « Tébéssa », en option la fonte et l'acier qui par la suite sont transformés en produit demi finis dans différentes ateliers ou secteur ; l'aciérie à oxygène « ACO₁/ACO₂ », le laminoir à chaud et à froid « LAC/ LAF », les tubes soudés « TUS », a turbine sans soudure « TSS », le laminoir à fil et rond LFR », le laminoir rond à béton « LRB ».

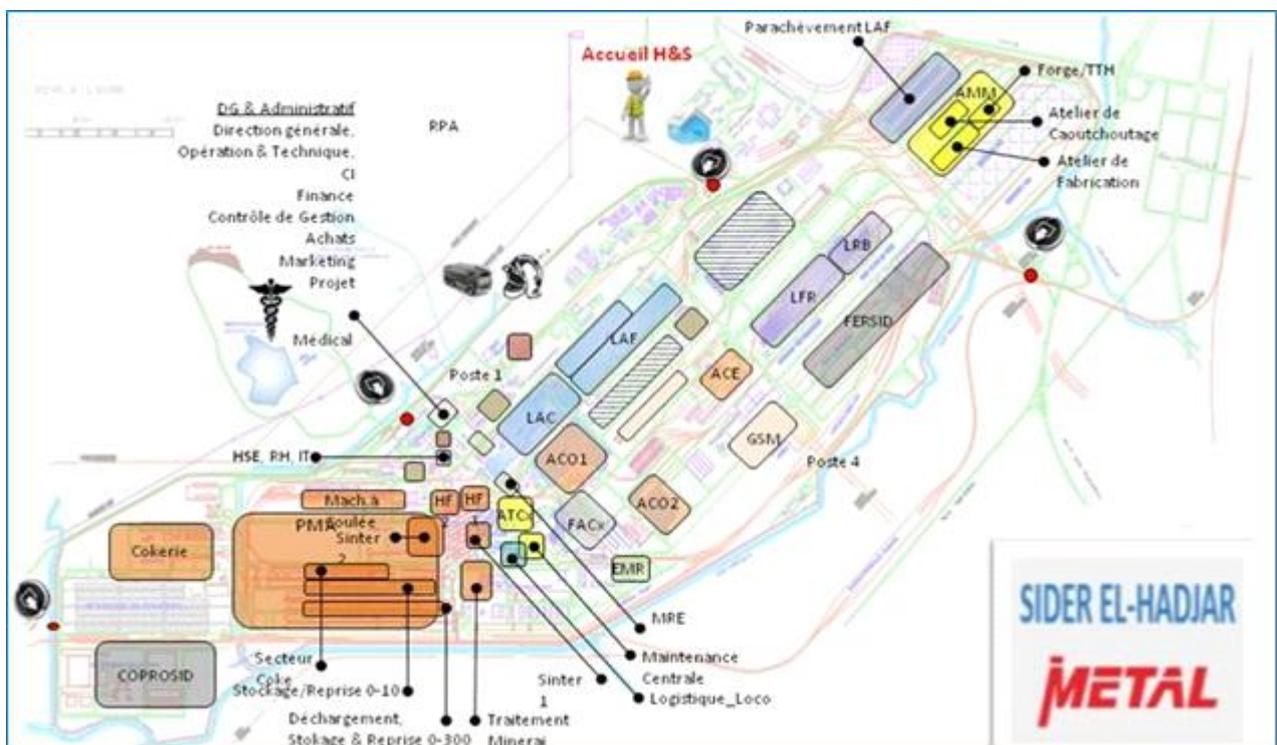
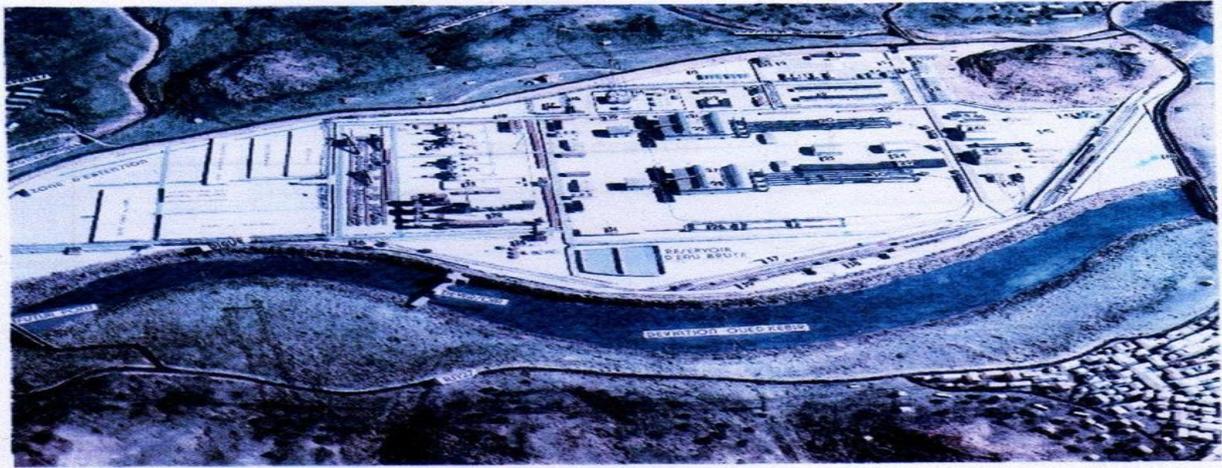


Figure (I.1) : plan de sider l'hadjar

Figure (I.2) : Vu générale du complexe El-Hadjar

I.1.2 Situation géographique du complexe



Le complexe sidérurgique d'EL HADJAR est situé à l'est du pays dans la zone industriel d'ANNABA. Il est implanté à 12 km au sud de la ville et occupe une superficie de 832ha. La superficie se repartie approximativement en trois zones :

- Les ateliers de la production « 300ha »
- Les zone de stockage « 300ha »
- Les surfaces des services « 200ha »

Il dispose d'une infrastructure ferroviaire d'une longueur de 60 Km, permettant la libre circulation des matières premières et près de 100 Km de route permettant la circulation des engins (autobus, camion, véhicule ...)

Figure (I.2) : Vu générale du complexe El-Hadjar.

SIDER EL-HADJAR

- Capacité de production nominale : **1,8 Million** de tonnes de produits sidérurgiques.
- Gamme de produit : Bobines et tôles laminées à chaud, Tôles fines et bobines laminées à froid, Tôles nervurées, Tubes, Fil machine et rond lisse, Rond a béton... Effectifs : 5000.
- **SIDER EL-HADJAR** dispose de ses propres installations maritimes reliées au réseau ferroviaire pour le transport des matières premières et les expéditions des produits finis.
- **SIDER EL-HADJAR** dispose d'un réseau commercial à travers le pays de 12 points de vente.
- Deux mines de fer d'une capacité totale de 3 millions de tonnes/an situées à 200km d'Annaba gérées par **SIDER EL-HADJAR** Tébessa sont reliées à l'usine par une ligne ferroviaire. Réserves minières exploitables de 86 millions de tonnes.

I.1.3 Processus de la production :

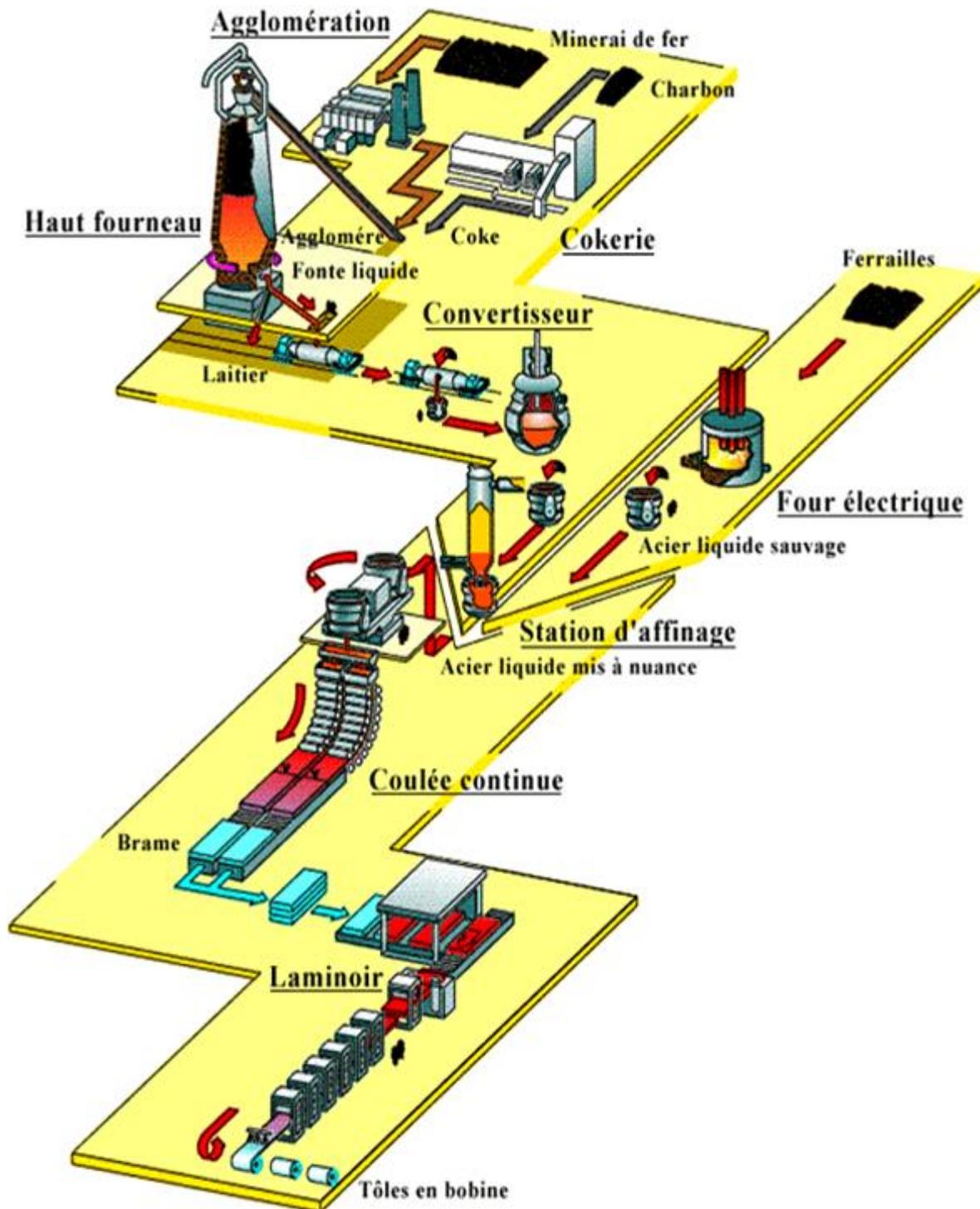


Figure (I.3):Processus de la production de SIDER EL-HADJAR.

I.1.4 Généralité sur les unités

SIDER EL-HADJAR est une entreprise qui comprend tous les ateliers intervenant dans le processus de production de l'acier, les installations intervenant dans ce processus sont :

- Un secteur d'agglomération « PMA ».
- Cokerie.
- Secteur HF, et machine à couler.
- Les Aciéries.
- Un laminoir à chaud « LAC ».
- Un laminoir à froid « LAF ».
- Un laminoir à fil et rond « LFR ».
- La centrale à oxygène (COX).
- Un post de distribution électrique « PDE ».
- Un magasin de gestion des stocks.
- Laminoir à rond a béton.
- **DMQE** : direction de la métallurgie et de qualité et environnement a pour mission principale, la gestion de toute activité en relation avec la qualité et métallurgie.

I.2 Département de la DMQE

I.2.1 Présentation de la DMQE

La direction de la métallurgie et de qualité et environnement a pour mission principale, la gestion de toute activité en relation avec la qualité et métallurgie.

- La gestion des laboratoires de physique et de chimie : contrôle des produits réalisés par l'entreprise et de matières premières rentrant dans leur fabrication.
- Gestion des commandes des clients en collaboration avec les directions Suivi de concernées.
- Suivi de l'évolution, technologie et du marché, en rapport avec l'acier

- Amélioration de la qualité des produits élaborés.
- Elaboration d'un système d'assurance qualité, en vue d'une certification agréée par un organisme international.

En ce sens, la DMQE a été structurée en cinq départements et 2 services :

- Département de laboratoires.
- Département Management qualité &RTC.
- Département d'environnement.
- Département contrôle qualité des laminoirs.
- Département contrôle qualité des aciéries.
- Département maintenance & spectraux
- Responsable appros, C-R & Reporting direction.

I .2.2 Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité. D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, et d'autres éléments comme le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).

I .2.3 L'acier ordinaire

L'acier ordinaire, également connu sous le nom d'acier doux ou acier au carbone, est un type d'acier largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles et commerciales. Il est principalement composé de fer et de carbone, avec des quantités relativement faibles d'autres éléments d'alliage. L'acier ordinaire ne contient généralement pas plus de 2 % de carbone et peut contenir des quantités variables de manganèse, de silicium et de soufre.

Comparé à d'autres types d'acier, l'acier ordinaire est généralement moins cher à produire en raison de sa composition relativement simple. Cependant, il offre toujours une résistance et une durabilité adéquates pour de nombreuses applications courantes telles que la construction, la fabrication de machines, l'automobile, et bien d'autres. L'acier ordinaire peut être formé, soudé, et traité thermiquement pour répondre aux exigences spécifiques de différents projets

I.2.4 Domaine d'utilisation

* Les aciers faiblement alliés sont largement utilisés dans la fabrication de tuyaux, la carrosserie automobile et aérospatiale, les lignes de chemin de fer et les plaques d'ingénierie de structures côtières et au large des côtes.

* Les aciers faiblement alliés hautement résistants sont utilisés dans ces domaines pour leur résistance à la corrosion.

* Les aciers faiblement alliés contiennent généralement moins de 10% d'éléments d'alliage (C, Mn, Cr, Ni, Mo, V et Si combinés).

I.2.5 Conclusion

Au cours de notre training d'activité au niveau de l'entreprise Sider El Hadjar en général et surtout la direction de métallurgie qualité et environnement, j'ai pu mettre en pratique mes connaissances théoriques en découvrant les différentes techniques des analyses, contrôles et les technologies de transformations sidérurgiques et métallurgiques.

Les laboratoires centraux présentent la base des analyses et de la maintenance pour un meilleur produit dans les normes, préserver les installations et allonger leurs durées de vie.

Aussi le travail et l'esprit d'équipe m'ont offert une expérience enrichissante pour confronter les difficultés réelles du monde professionnel.

En fin, ontient à exprimer notre grande satisfaction d'avoir pu travailler dans de bonnes conditions matérielles, sécurité et environnement agréable.

LES REFERENCES :

- [1] Sider El hadjar, presentation Sider El hadjar, Annaba, 2018.
- [2] laboratoire central Sider el hadjar, Présentation de laboratoire central, Annaba,2016.
- [3] R. S. ABDELOUAFI Besma Amani, « Caractérisation et choix d'une méthode de traitement de minerai de fer sidérurgique l'Ouenza- Tébessa,» UNIVERSITE LARBITEBSSI –TEBESSA-, (Algerie) 2016.

CHAPITRE II

La corrosion et ses inhibiteurs

Introduction

Il est évident que la corrosion est d'une importance capitale dans la vie quotidienne, qu'elle soit domestique ou industrielle. En réalité, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, de la plus grande à la plus petite : production d'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique etc. [1]. La corrosion est un grand problème mondial touchant tous les secteurs de l'industrie pétrolière. Dans ce chapitre, on peut présenter quelques notions principales sur la corrosion : ses types, ses formes et les facteurs qui en sont à l'origine. En termes de protection, il peut agir sur le matériau lui-même (sélection judicieuse, forme adaptée, limitations selon l'application, etc.), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou L'environnement avec lequel le matériau entre en contact (inhibiteurs de corrosion). Réduire l'agressivité de l'environnement en ajoutant des inhibiteurs a de vastes implications Applications industrielles, en particulier le pelage, l'élimination de la rouille et d'autres industries La production des puits de pétrole augmente. Il s'agit d'une procédure facile à réaliser et généralement acceptable Plan de prix de revient. [2]. Les inhibiteurs utilisés sont des huiles essentielles. Les huiles essentielles sont des extraits concentrés de plantes, utilisés depuis des siècles pour leurs bienfaits thérapeutiques et aromatiques. Elles sont essentielles dans divers domaines tels que l'aromathérapie, la cosmétique et la parfumerie, offrant une gamme de bienfaits pour la santé physique, mentale et émotionnelle

II.1 La corrosion

II.1.1 Définition de la corrosion

La corrosion est caractérisée par l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, ce qui peut entraîner des altérations dans les propriétés du métal et parfois sa dégradation fonctionnelle. D'autres interprétations affirment que ce phénomène implique le retour des métaux et leur ajustement à leurs conditions naturelles de minerais. Peu importe la définition, la corrosion se caractérise par une dégradation. D'après le milieu, la corrosion se caractérise par son état sèche lorsqu'elle se produit dans les environnements gazeux et humides, ainsi que lorsqu'elle se produit dans les électrolytes liquides. [3,4]

II.1.2 L'origine de la corrosion :

Les facteurs qui entraînent la corrosion sont nombreux et complexes, et ils proviennent des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui influent sur la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.

- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [5].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion sont influencés par le matériau et le milieu environnant.[6].

II.1.3 Impact économique de la corrosion des métaux

La corrosion englobe de nombreux matériaux, y compris les métaux, les céramiques et les polymères, dans des environnements variables tels que l'eau, l'atmosphère et les températures élevées. La corrosion des équipements et des matériaux causent de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, communication, industries chimique et pétrolière [7]. On évalue le cout de la corrosion à 4% environ du produit national brut.[8]

II.1.4 Les types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, on peut identifier le type de corrosion. En général, on peut récapituler les divers processus de la corrosion de la façon suivante :

II.1.4.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est provoquée par une attaque directe du métal sur son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou en présence de gaz tels que l'oxygène, l'hydrogène et le CO₂. Si le réactif est gazeux ou si cette corrosion se produit à haute température, cela est connu sous le nom de corrosion sèche ou corrosion à haute température. [6,9].

II.1.4.2 Corrosion électrochimique (humide)

Ce milieu est le conducteur du courant électrique. On observe cette corrosion dans la nature (eau douce, eau de mer, pluie) ainsi que dans l'industrie (utilisation de produits chimiques, d'engrais, de produits alimentaires). Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables, Elles se produisent simultanément.

II.1.4.3 Corrosion biochimique (bactérienne)

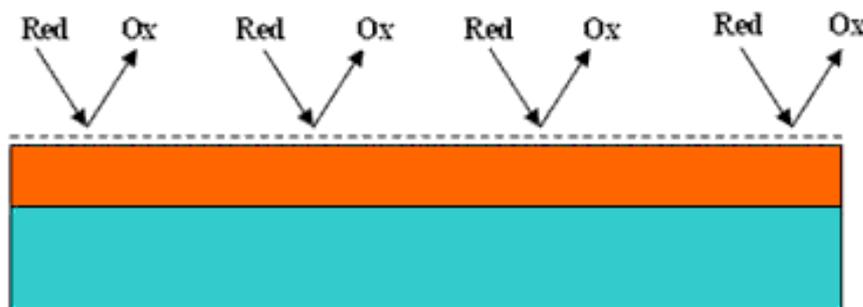
La corrosion bactérienne est provoquée par la présence de colonies importantes de bactéries anaérobies qui se développent dans les eaux riches en sulfates. Actuellement, la lutte contre cette forme de corrosion est principalement biologique. Elle implique l'injection de produits bactéricides dans des environnements corrosifs.[10].

II.1.5 Les formes de corrosion

La corrosion des métaux se manifeste sous différentes formes, qui sont généralement classées selon leur forme à la surface corrodé.

a) Corrosion uniforme (généralisée)

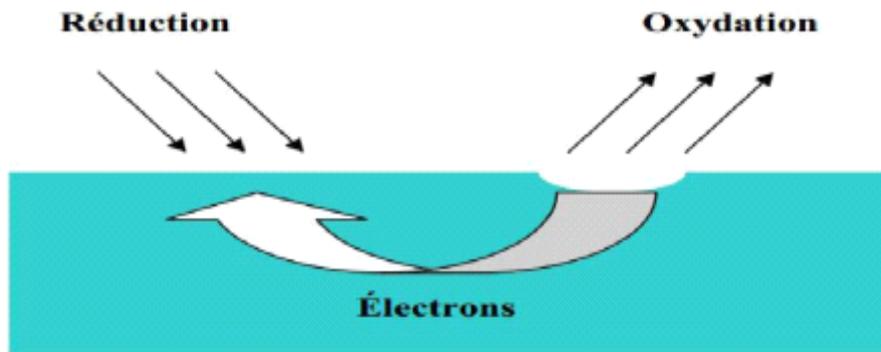
La corrosion uniforme se produit lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est soumise à une attaque identique (**figureII.1**). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif[12]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.



Figure(II.1) : Corrosion uniforme[13]

b) La corrosion localisée

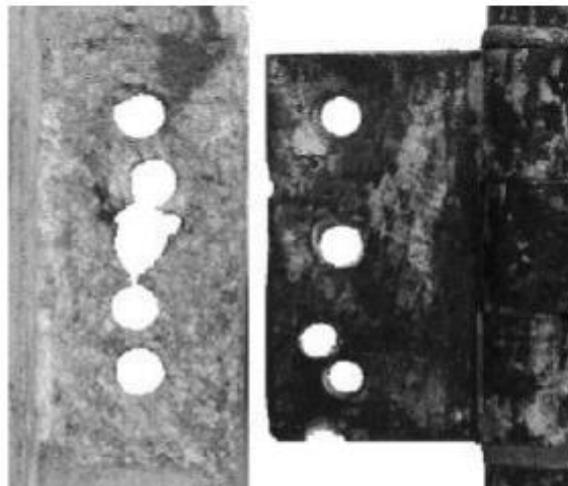
Ce phénomène se produit de manière opposée lorsque le matériau est exposé à un environnement qui a un comportement sélectif envers lui. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).[14]



Figure(II.2) : Corrosion localisée [13]

c)La Corrosion galvanique (contact)

La corrosion galvanique se réfère à des dommages de corrosion causés par la connexion électrique entre deux métaux différents et leur interaction avec un électrolyte corrosif commun. Dans le modèle de corrosion électrochimique, la plupart des réactions partielles (dissolution anodique du métal et réduction cathodique de l'oxygène) ont lieu sur un métal spécifique.[13]



Figure(II.3) : corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [14]

d)Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres se produit localement, provoquant la création de petits trous ou 'puits' dans le métal (voir Figure I.4). Les métaux passifs, notamment l'aluminium, le titane et l'acier inoxydable, sont principalement sensibles à ce type de corrosion.[15].



Figure(II.4): Exemple de corrosion par piqûre sur un produit en acier inoxydable[15]

e)Corrosion inter-granulaire

La destruction progressive de la cohésion du matériau se produit aux intersections des grains métalliques, où se développe la corrosion. Ce processus est presque imperceptible.

L'œil nu ne le détecte peut-être pas, mais il a un impact significatif sur l'intégrité structurelle du métal. Toutefois, il reste inchangé dans les aciers inoxydables. [16].



Figure(II.5): Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl [14].

f)Corrosion érosion

Son origine réside dans la combinaison d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Souvent, elle se produit sur des métaux qui sont exposés à l'écoulement rapide d'un liquide.[17]



Figure (II.6): Corrosion-érosion dans une zone turbulente [14]

g) Corrosion caverneuse

Chaque type d'acier inoxydable peut être exposé à une corrosion caverneuse (joints, replis, etc.). Cette forme d'attaque est associée à des processus d'hydrolyse, ce qui entraîne une baisse locale du pH, les ions Cl^- jouant un rôle crucial. On peut observer dans la figure (une caverne de corrosion qui se forme sous un calorifuge à la surface d'un acier inoxydable.[18].

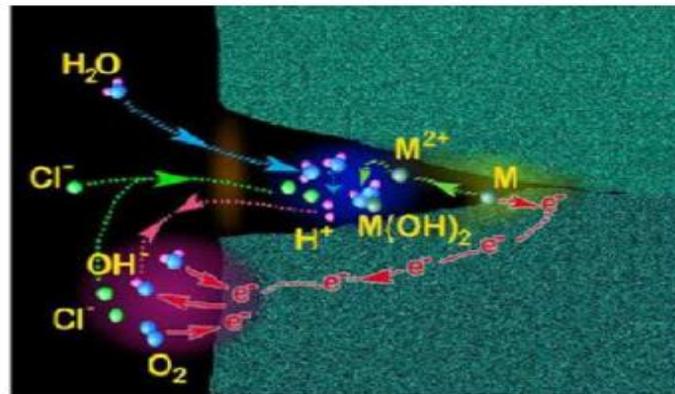


Figure II.7: Corrosion caverneuse [13]

h) Corrosion-fatigue

Lorsque l'effet est alterné, on observe la corrosion-fatigue, ce qui signifie que l'attaque est généralement Transgranulaire [5]

i) Corrosion sous contrainte

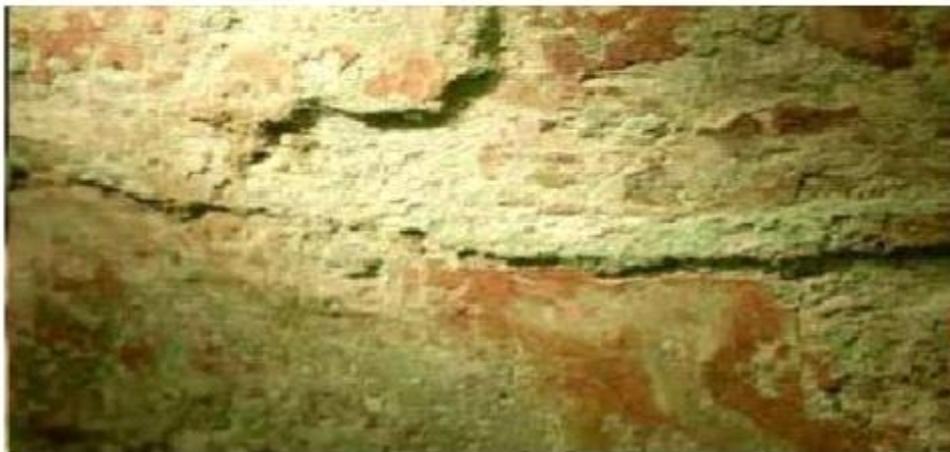
Cela se produit lorsque le métal se fissure en raison de l'interaction entre une contrainte mécanique (force de traction) et une réaction électrochimique. La corrosion causée par la fatigue est le résultat de l'utilisation répétée de contraintes. [18]



Figure(II.8): Corrosion sous contrainte [15]

j)La corrosion sélective

La formation d'une structure métallique poreuse est le résultat de l'oxydation d'un composant de l'alliage [17].



Figure(II.9): Corrosion sélective [19].

k)Corrosion frottement (tribocorrosion)

La corrosion frottement se réfère aux dégâts causés par la corrosion lorsqu'il y a un contact entre deux surfaces métalliques en mouvement similaire. Elle survient principalement lorsqu'il y a des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et des charges de compression sur l'interface. Il est possible que ce mouvement relatif soit extrêmement faible ("petits débats" d'environ quelques micromètres) [19].

l) Corrosion par l'hydrogène

Lorsqu'il se forme à l'interface entre le métal et le film d'oxyde lors d'une réduction due à la corrosion, l'hydrogène peut entrer dans le métal. Le métal se trouve au fond de la fissure. Il interagit avec l'eau et produit de l'hydrogène qui se concentre aux joints des grains et facilite la décomposition des cristaux.[20].

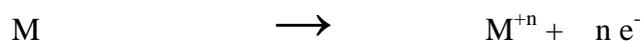
m) La corrosion feuilletant

Les feuillets métalliques se déforment localement lors de la corrosion feuilletante, ce qui entraîne la formation de cloques sur la surface du matériau [21].

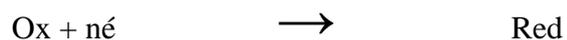
II.1.6 Aspect électrochimique de la corrosion

Même si les différentes formes de corrosion existent, les mécanismes fondamentaux de la corrosion d'un matériau métallique dans un milieu aqueux sont initialement de nature électrochimique. Ces réactions se produisent à l'interface entre le métal et la solution et impliquent des électrons et des espèces chimiques [22]. On peut décrire les réactions électrochimiques simplifiées de la manière suivante :

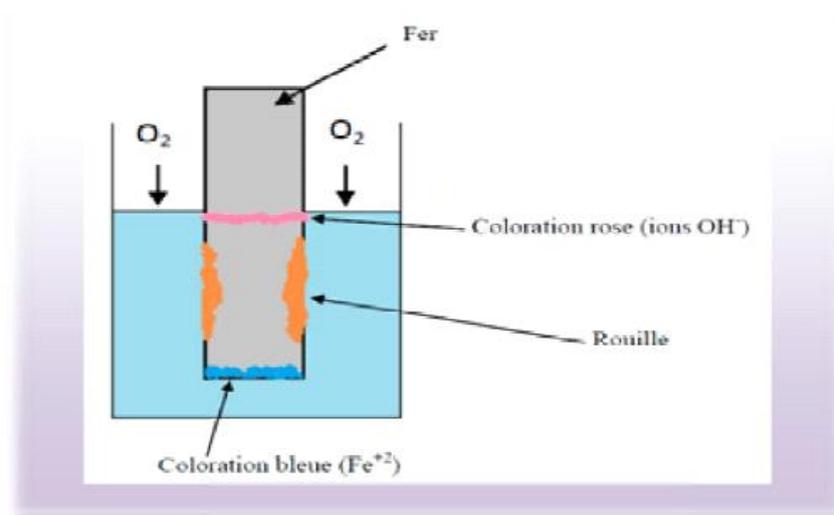
a) - Réaction anodique de dissolution du métal (M)[23]



b) - Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)[23]



Lorsqu'un métal M (par exemple Fe) est mis en contact avec un milieu aqueux



Figure(II.10): Corrosion de fer en milieux aqueux [13]

Les réactions pour solution neutre ou alcalin s'écrivent :



II.1.7 Facteurs de corrosion

Les processus de corrosion sont influencés par de nombreux facteurs, qui sont généralement liés les uns aux autres de manière complexe et peuvent réagir avec un effet de synergie. Il existe deux catégories de facteurs : externe et interne, qui sont récapitulées dans le tableau.[30]

Tableau(II.1): Facteur de corrosion [24].

<p>Facteurs relatifs au milieu et définissant Le mode d'attaque</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif. • Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S, ...) • Acidité du milieu, salinité résistivité • Température, pression. • Présence de bactérie.
<p>Facteurs Métallurgiques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Composition d'alliage, hétérogénéités cristallines.

	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés d'élaboration. • Impuretés dans l'alliage, inclusions. • Traitements thermiques, mécaniques. • Additions protectrices.
<p>Facteurs définissant les Conditions d'emploi</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défauts de fabrication • Formes de pièces. • Sollicitations mécaniques. • Emploi d'inhibiteurs. • Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). • Croûte d'oxydes superficiels. • Force électromotrice extérieure (Électrolyse).
<p>Facteurs dépendants Du temps</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement. • Tensions mécaniques internes ou externes. • Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout. • Modification des revêtements protecteurs. • Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

II.1.8 Effet du pH

Le pH de la solution pourrait avoir un impact sur la stabilité du film passif. La hausse de l'acidité, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de protons, a tendance à perturber ce film. Un environnement extrêmement acide entrave la déprotéinisation, ce qui peut même entraîner la dissolution d'un film déjà formé. [25]

II.1.9 Influence de la température

En règle générale, l'élévation de la température entraîne une accélération des processus de corrosion, car elle réduit les domaines de stabilité des métaux et accélère les temps de réaction et de mouvement. Cependant, l'impact de son influence varie en fonction de l'environnement corrosif dans lequel le matériau se trouve [26].

II.1.10 Régime hydrodynamique

Grâce au transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte, la cinétique des réactions électrochimiques a été altérée, ce qui a entraîné une modification de la concentration des espèces et la possibilité d'équilibre. Les exigences Les réactions hydrodynamiques sont régulées en contrôlant le transport de matière en créant une couche de limite de diffusion des espèces, connue sous le nom de couche de Nernst. C'est pourquoi l'agitation de l'électrolyte est cruciale lors des essais de corrosion en laboratoire [27].

II.1.11 La salinité

Les chlorures sont des ions corrosifs, fréquemment responsables de corrosion localisée. Lorsqu'ils sont présents en solution, ils ont des effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale entraîne une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a un impact sur la conductivité du milieu [26].

II.1.12 Protection contre la corrosion

La protection électrochimique est l'un des moyens utilisés pour combattre la corrosion, car elle permet d'agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent pendant le processus de corrosion. [28]

***Procédures de prévention**

Il est important de prendre des mesures préventives au moment opportun afin d'éviter de nombreux problèmes de corrosion, sans avoir à payer des frais supplémentaires.

[18]

- 1) en faisant un choix éclairé des matériaux.
- 2) à travers la forme appropriée des pièces.

***Prévention par choix éclairé des matériaux**

Il sera possible de combattre les dangers de corrosion en faisant un choix éclairé du matériau. Les matériaux sont sélectionnés en tenant compte des éléments suivants :

- Utilisation dans le domaine
- Nature et intensité des contraintes mécaniques et thermiques ;
- Choix des traitements utilisés
- Prix et accessibilité des matériaux disponibles.

***Protection la forme appropriée des pièces**

En donnant aux objets une forme qui convient aux conditions d'utilisation, il est envisageable de réduire les risques de corrosion et ainsi d'avoir un impact significatif sur leur qualité de vie. Il y aura quelques solutions couramment utilisées pour réduire les risques en fonction du type de corrosion à craindre.

a) Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, qui est la plus courante, se produit uniquement lorsque l'humidité est présente. Dans cette situation, il sera nécessaire que la géométrie des composants utilisés vise à prévenir les zones de rétention d'eau en assurant un bon drainage, c'est-à-dire en garantissant une vidange complète des récipients. Dans le domaine du génie civil et de l'architecture, cet aspect revêt une importance particulière car des éléments métalliques sont régulièrement exposés aux eaux de pluie. Dans certaines situations, une aération adéquate est suffisante pour prévenir les condensations. Par exemple, les carrosseries d'automobiles sont souvent corrodées aux portières, où l'humidité s'accumule, et se propage

vers l'extérieur. Cette accumulation est donc évitée grâce à des trous d'aération, ce qui réduit le risque de corrosion [14].

b) Corrosion galvanique [14]

Il existe trois façons d'éviter cette corrosion :

- Grâce à une sélection appropriée des matériaux
- En séparant les différents métaux en utilisant des pièces sacrificielles abordables et facilement substituables.
- En renfermant les métaux qui se rencontrent dans un polymère isolant (c'est la méthode utilisée par les électroniciens).

c) Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier les variations brusques de directions et les changements de directions de l'écoulement [14].

d) Corrosion sous contrainte [18]

Il est nécessaire d'effectuer une intervention sur la structure géométrique. Effectivement, lorsqu'une même sollicitation globale est appliquée, la répartition des contraintes dans une pièce peut varier en fonction de sa structure. Il sera possible d'adopter des formes qui permettent de diminuer la concentration des contraintes.

II.1.13 Autre Moyens de lutte contre la corrosion

Étant donné, notamment, les exigences de sécurité et d'économie, il est souvent difficile de résoudre les problèmes de corrosion. Le choix des mesures de protection nécessite une analyse minutieuse. Nous ne mentionnons ici que les méthodes principales utilisées pour l'anticorrosion. Il sera possible de combattre ces effets en utilisant [30].

- Protection par revêtements
- Protection électrochimique
- Protection par inhibiteurs de corrosion

II.1.13.1 Protection par revêtements

a) Revêtements non métalliques

- Peintures
- Matières plastiques

b) Revêtements métalliques

- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide
- PVD (dépôt en phase vapeur)
- CVD (dépôt en phase chimique)

II.1.13.2 Protection électrochimique

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

II.1.13.3 Protection par inhibiteurs de corrosion

- Les inhibiteurs organiques
- Les inhibiteurs minéraux

II.2 Les inhibiteurs**II.2.1 Définition**

Parmi les différentes définitions d'un inhibiteur de corrosion, celle adoptée par National Association of Corrosion Engineering (NACE) est la suivante : Il s'agit d'un composé chimique qui, lorsqu'il est ajouté à une faible concentration dans un milieu corrosif, Le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci peut être ralenti ou stoppé [31]. Il est possible que l'action spécifique d'un inhibiteur de corrosion soit complexe car elle repose sur le couple entre le milieu corrosif et le métal, ainsi que sur la température et les concentrations utilisées. Un inhibiteur est considéré comme efficace lorsqu'il répond à plusieurs critères. Dans cette optique, il est nécessaire de :

- Limiter la vitesse de corrosion du métal sans altérer les caractéristiques physicochimiques du milieu ou du métal.
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres composants du matériau. Milieu, notamment en présence d'oxydants.
- Être soluble et se disperser dans l'environnement.
- S'adapter à des concentrations basses.
- Respecter les normes de non-toxicité,
- Être abordable.

II.2.2 Inhibiteurs de corrosion

Comme beaucoup d'autres zones, difficile à déterminer l'heure exacte d'origine de la suppression. La corrosion est considérée comme ailleurs, en tant que technologie distincte. Les Romains savaient déjà que la corrosion s'arrête. Grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après JC), homme-utiliser des méthodes de protection. Pour éviter la corrosion du fer et du bronze. Il a suggéré d'utiliser du pétrole et du bitume protégeant le bronze, le plâtre protège le fer. La recherche sur la corrosion commence par le 17^e siècle, mais pas avant le 19^e siècle, des recherches scientifiques ont été menées sur les méthodes permettant de lutter contre cette corrosion. Au cours de l'année 1945, il y avait moins de 30 articles traitant des inhibiteurs de corrosion. En 1948, Waldrip citait un rapport de 1943 pour expliquer sa discussion sur la protection. Contrairement à la corrosion des puits de pétrole. [32]

Pendant la période allant de 1945 à 1954, de nombreux articles ont été écrits sur l'inhibition, tels que l'aviation, les chaudières, les circuits de refroidissement, les moteurs diesel, les sels de déneigement, les raffineries de pétrole et les pétroliers. Les publications effectuées pendant cette période démontrent une avancée technologique majeure dans le domaine de l'inhibition.

Au cours des quarante dernières années, un grand nombre d'articles et de livres traitant de ce sujet a été enregistré. En 1970, on compte 647 articles abordant le sujet de l'inhibition. [33] En 2012, près de 17000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

II.2.3 Utilisation industrielle courante

Même si leur utilisation peut être envisagée théoriquement dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont différents domaines d'application traditionnels :

- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport des eaux sanitaires, des procédés industriels et des chaudières, etc. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est essentielle à tous les stades de cette industrie afin de préserver les installations ;
- La protection temporaire des métaux, que ce soit lors du décapage acide, du nettoyage des installations ou du stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisse de protection temporaire).

L'industrie des peintures sur métaux utilise des inhibiteurs comme additifs pour garantir la protection des métaux contre la corrosion.

II.2.4 Conditions d'utilisation

On peut utiliser un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) comme seule méthode de protection :

- En tant que mesure de protection permanente, l'inhibiteur autorise l'emploi de matériaux.

Il est nécessaire de surveiller l'installation des métalliques dans des conditions de résistance à la corrosion satisfaisantes [34].

- Pour protéger temporairement la pièce ou l'installation pendant une période où elle est particulièrement exposée à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans cette situation, il semblerait que le contrôle du système soit plus facile, car il est plus facile de prévoir le comportement de l'inhibiteur dans le temps.

Il est possible de combiner un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) avec un autre moyen de protection : protéger ainsi un alliage à haute résistance à la corrosion en ajoutant un revêtement de surface comme la peinture, la graisse, l'huile, ...

II.2.5 Les propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- * Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier.
- * Être stable en présence d'autres constituants.
- * Être stable dans le domaine de températures utilisé.
- * Être efficace à faible concentration.
- * Être efficace dans les conditions d'utilisation.
- * Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ; être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [35].

II.2.6 Domaines d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines d'applications tels que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.),
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport,
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [36].

II.2.7 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs ne sont pas classés selon des critères spécifiques. Parmi les différentes catégories possibles, on peut distinguer les inhibiteurs en fonction de :

- Leur composition chimique, qu'elle soit minérale ou organique ,
- Leur influence sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou les deux.
- leur fonctionnement : ils ont la capacité de s'adsorber chimiquement ou électro statiquement, ou de créer une couche protectrice à la surface du métal ;

II.2.7.1 Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

Selon la littérature, de nombreuses substances minérale set organiques sont évoquées comme ayant un effet inhibiteur sur la corrosion.

a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques constituent un groupe majeure d'agents anti- corrosion. Les performances de ces inhibiteurs sont principalement influencées par la composition, la concentration et les caractéristiques chimiques de la couche formée sur le métal. Le résultat de l'adsorption d'un inhibiteur organique à la surface du matériau est appelé action. La structure de la plupart de ces inhibiteurs comprend des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Leur fixation sur le métal est facilitée par les groupes fonctionnels courants tels que l'amine (NH₂), le mercato (-SH), l'hydroxyle (-OH) et le carboxyle (-COOH). Les inhibiteurs se distinguent principalement par leur efficacité élevée, même à faible concentration. Le poids moléculaire de l'inhibiteur entraîne souvent une augmentation de son effet inhibiteur.

b) Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont généralement employées dans des conditions proches de la neutralité, voire dans des conditions alcalines, et plus rarement dans des conditions acides [37]. Les substances de dissociation garantissent l'inhibition. Les oxo-anions de type XO₄ n- sont les principaux inhibiteurs, tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, etc... [38]. L'essentiel des cations est le Ca²⁺ et le Zn²⁺, qui se transforment en sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH⁻. Le nombre de molécules utilisées actuellement diminue, car la majorité des produits efficaces ont un impact néfaste sur l'environnement.

II.2.7.2 Selon le mécanisme d'action électrochimique

Les acides sont couramment utilisés dans le secteur industriel, et les solutions acides sont souvent des milieux agressifs pour les métaux et les alliages.

Afin de remédier à ce phénomène indésirable, on utilise principalement des inhibiteurs organiques dont l'action découle généralement de leur adsorption sur la surface du métal.

Leur sélection est influencée par le type d'acier, sa concentration, la température et le matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [39]. En revanche, les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes tels que O, N et S sont souvent

efficaces pour prévenir la corrosion du fer dans un milieu acide chlorhydrique [40]. Certains composés à base d'azote, comme les hétérocycles azotés et les aminoacides [41], sont également efficaces dans le même environnement. Cependant, il est important de prendre en compte la possibilité d'interaction entre les électrons π du noyau aromatique et les orbitales d du métal, ce qui devrait avoir un effet avantageux supplémentaire car l'efficacité inhibitrice de ces composés est améliorée lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente dans la structure moléculaire.

Différentes théories ont été avancées afin d'expliquer comment les composés organiques inhibent la corrosion. D'ordinaire, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour établir une couche protectrice entre le métal à protéger et l'électrolyte. Ils atteignent la surface du sol. Les métaux ont différentes actions : ils peuvent agir soit en créant un produit insoluble, soit en formant un film d'oxyde ou bien en formant un film adsorbé [42]. Les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes peuvent être classés en fonction du mécanisme d'action électrochimique.

a) Inhibiteurs cathodiques :

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide). Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

b) Inhibiteurs anodiques

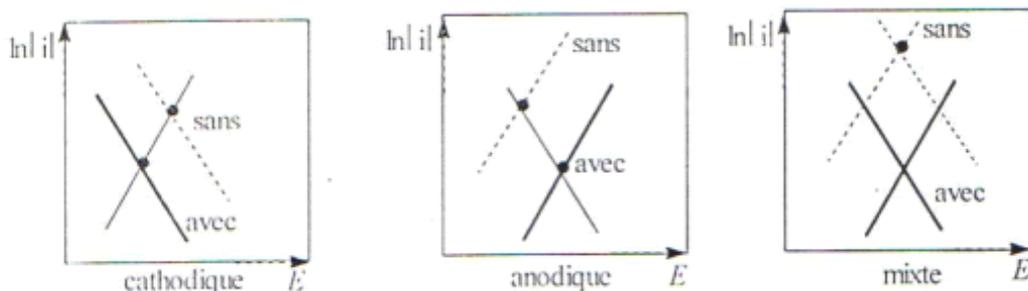
Ils jouent un rôle dans la création d'une barrière passive sur la surface du métal, qui altère les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (qui sont le point central de l'oxydation du métal).

Il est important d'utiliser les inhibiteurs anodiques avec prudence. Effectivement, si une rayure ou une dissolution altèrent le film protecteur, ou si la quantité d'inhibiteur n'est pas suffisante pour réparer le film, la partie exposée se corrode en formant une piqûre profonde. Le rôle d'un inhibiteur anodique est de réduire la densité de courant partiel anodique et de déplacer le potentiel de corrosion positivement.

c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes ont une action simultanée sur les processus cathodiques et anodiques.

La vitesse de deux réactions partielles est réduite par ces inhibiteurs, mais ils ne changent pas grandement le potentiel de corrosion. La figure 1.1 illustre de manière graphique l'impact de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation dans un système où la cinétique des réactions partielles est définie par l'équation de Butler-Vollmer.



Figure(II.11): Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte.[47]

La corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a été ajoutée à d'autres théories [43].

Des méthodes expérimentales comme l'ESCA, l'analyse de surface et les méthodes spectroscopiques I.R et RAMAN [44] ont permis d'approfondir notre compréhension du mécanisme d'inhibition

II.2.8 Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Les inhibiteurs de corrosion acide, comprenant diverses substances organiques comme des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées, adhèrent aux zones actives de la surface métallique sans perturber les réactions électrochimiques. Ils préviennent la corrosion cathodique, anodique ou mixte en recouvrant les sites actifs, et leur efficacité dépend de facteurs tels que la structure moléculaire et la concentration. Divers éléments structuraux, comme la surface métallique et le poids moléculaire des composés, influent sur leur efficacité. Des interactions synergiques entre inhibiteurs en solution et des synergies intramoléculaires peuvent également jouer un rôle. Des recherches ont étudié l'impact des substitués sur l'inhibition, mettant en lumière l'importance des groupements fonctionnels. En outre, l'efficacité des inhibiteurs peut être affectée par des interactions

latérales entre les espèces adsorbées, notamment dans le cas de molécules à longues chaînes hydrocarbonées. [45]

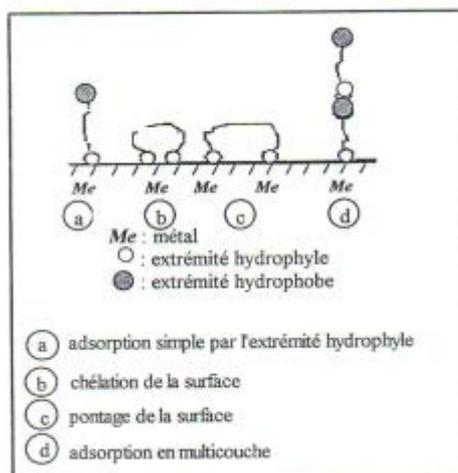


Figure (II.12) : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [47]

II.2.9 La toxicité des inhibiteurs

La toxicité est la capacité d'un produit chimique à nuire à un organe ou à perturber un processus biologique dans le corps. Cela peut entraîner des dommages réversibles ou, dans certains cas, irréversibles. Les effets nocifs peuvent varier, allant de symptômes gastro-intestinaux tels que nausées et vomissements, à des problèmes respiratoires et des troubles neurologiques. Certains produits chimiques peuvent également affecter la production de sang ou le système reproducteur. Les substances toxiques peuvent être classées en différentes catégories selon leurs effets sur le corps, notamment les hépatotoxines pour le foie, les néphrotoxines pour les reins, les neurotoxines pour le système nerveux, et les agents affectant les poumons ou le système respiratoire. [46]

II.2.10 Inhibiteurs vert

De nombreuses recherches ont été menées sur l'utilisation de composés organiques pour inhiber la corrosion des métaux. Malheureusement, la plupart de ces composés sont coûteux et toxiques. Ainsi, des alternatives écologiques à base de produits naturels ont été explorées. Plus de 4000 articles ont examiné les extraits de plantes comme agents anticorrosion, montrant des résultats prometteurs. Ces extraits, contenant souvent des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène, ont été testés sur divers métaux dans différents

environnements corrosifs. Les études ont porté sur une variété de plantes telles que l'oignon, l'ail, l'amer gourde, le henné, la camomille, le cumin noir, l'oignon, le gingembre, l'eugénol, le romarin, et bien d'autres. Les mécanismes d'action impliquent la formation de complexes insolubles qui protègent la surface métallique. Les caractéristiques des composés organiques, telles que leur structure moléculaire et leur capacité à former des liaisons chimiques avec les métaux, jouent un rôle crucial dans leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion.[47]

II.2.11 La biodégradabilité des inhibiteurs verts

On considère qu'un produit est biodégradable lorsqu'il peut être décomposé (digéré) naturellement après son utilisation. La biodégradabilité joue un rôle crucial dans la mesure de l'impact environnemental d'un produit organique. D'un côté, elle est influencée par la capacité de dégradation du produit et de l'autre, par la vitesse de digestion du produit dans le milieu biologique. Par exemple, une feuille de plante se dégrade complètement en quelques semaines, tandis qu'une bouteille en plastique a besoin d'environ 4 mille ans pour se dégrader complètement.

La biodégradation se manifeste de manière chimique par une évolution progressive de la structure chimique d'un composé organique, avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et la formation de métabolites de poids moléculaire plus bas. Cependant, le niveau d'absorption des produits biodégradables par l'écosystème est restreint, ce qui entraîne un risque d'engorgement, tels que l'eutrophisation des étangs (pollution aux nitrates causée par un excès de matières biodégradables azotées).

II.2.12 Les avantages et limites

Les produits issus des plantes aromatiques sont des produits écologiques qui ne contiennent pas de métaux lourds ou d'autres substances toxiques. En outre, ils sont plutôt économiques car ils contiennent des mélanges de substances telles que de l'oxygène, du soufre et de l'azote.

Cependant, la biodégradabilité des extraits naturels restreint leur capacité à être conservés et utilisés comme inhibiteurs de corrosion à long terme. Cependant, il est suggéré que l'ajout de biocides tels que le sodium dodecyl sulphate et le N-Cetyl -N,N,N-trimethyl ammonium bromide peut prévenir la décomposition des extraits de plantes par des microorganismes [46].

II.3 Les huiles essentielles

II.3.1 Définition

Une huile essentielle ou essence végétale est l'essence volatile extraite de la plante par Distillation. Il s'agit d'une substance complexe qui contient des molécules aromatiques dont L'action bénéfique sur la santé est étudiée et mise en pratique par l'aromathérapie [48].

Les huiles essentielles peuvent être extraites de différentes parties de la plante : Fleurs, Écorces de fruits, graines, feuilles, baies, boutons floraux, fruits et bois.

Les huiles essentielles combinent des molécules très variées (en moyenne une centaine de molécules différentes pour une seule essence : terpènes, cétones, alcools, esters, Aldéhydes...) [49].



Figure(II.13) : Schéma représentant les différents constituants d'une goutte d'huile essentielle.

Les huiles essentielles sont obtenues par distillation à la vapeur d'eau ou distillation à sec ou extraction mécanique. Dans ce dernier cas, une certaine ambiguïté existe sur la Dénomination d'huile essentielle. La Pharmacopée française et l'europpéenne utilisent le terme d'huile essentielle. Le terme d'huile essentielle a été retenu par les spécialistes en Pharmacognosie [50].

II.3.2 Utilisations des huiles essentielles

Elles sont utilisées dans certains médicaments, en parfumerie, en phytothérapie où comme agent de saveur dans l'alimentation. Il faut distinguer l'activité de l'huile essentielle et

celle de la plante infusée. Il existe souvent un seuil, au-delà duquel, elles peuvent devenir toxiques. L'utilisation des plantes et des huiles est contrôlée par le code de la santé publique. Depuis plusieurs années les huiles essentielles ont envahi de nombreux produits de la vie courante. On les retrouve de plus en plus en tant qu'arômes alimentaires comme exhausteur de goûts (cafés, thés, tabacs, vins, yaourts, plats cuisinés ...) La cosmétique et principalement la cosmétique-bio est également un secteur qui utilise de plus en plus d'huiles essentielles on les retrouve dans de nombreux produits comme : savons, shampoings, gel-douches, crèmes...

Les huiles essentielles servent par exemple comme produits phytosanitaires pour combattre dans les cultures végétales les infections fongiques ou bactériennes ou virales. Elles apportent des solutions en agriculture biologique, réduisant les effets néfastes des pesticides de synthèse comme la pollution ou le développement de résistances [51].

II.3.3 Propriétés physiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques :

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160°C à 240°C.
- Leur densité est généralement inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles sassafras, de girofle ou cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles ont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre, le phosphore et elles réduisent certains sels.
- Ce sont des parfums, et ont une conservation limitée.
- Sont très altérables et sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas).
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides, très odorantes et volatiles.

- A température ambiante, elles sont généralement lipides, in coloration bleue.
- Ce sont des produits stimulants, employés à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelquefois purs, généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté [51].

II.3.4 Adsorption des inhibiteurs en milieu acide

L'adsorption est un phénomène de la surface universel car tous surface est constitué d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques satisfaites, cette surface a donc tendance à combler ce manque en comptât atome et molécules se trouvant proximité.

II.3.5 Extraction des huiles essentielles

Les essences végétales sont extraites selon différentes méthodes.

De manière générale, le choix de la méthode d'extraction dépend de la nature du matériel végétal. Le matériau à traiter (graines, feuilles, etc.), la nature du composé (ex. huiles Produits de première nécessité, fioul lourd, etc.). Le taux de rendement du pétrole à haute température et la fragilité de certains composants du pétrole sont :

- Hydrodistillation.
- Entraînement à la vapeur d'eau.
- Hydro-diffusion.
- Extraction par du CO₂ supercritique.
- L'extraction par solvants organique volatils.
- Extraction assistée par micro-onde.
- L'expression à froid.

Les étapes pour extraire les huiles essentielles de sources végétales existent toujours C'est pareil quel que soit le type d'extraction utilisé. Initialement nécessaire Le moment où les molécules aromatiques qui composent l'huile sont extraites de la matière végétale nécessaire, ces molécules sont ensuite séparées du milieu dans un deuxième temps par : La distillation était telle que décrite dans (Figure14) [49].

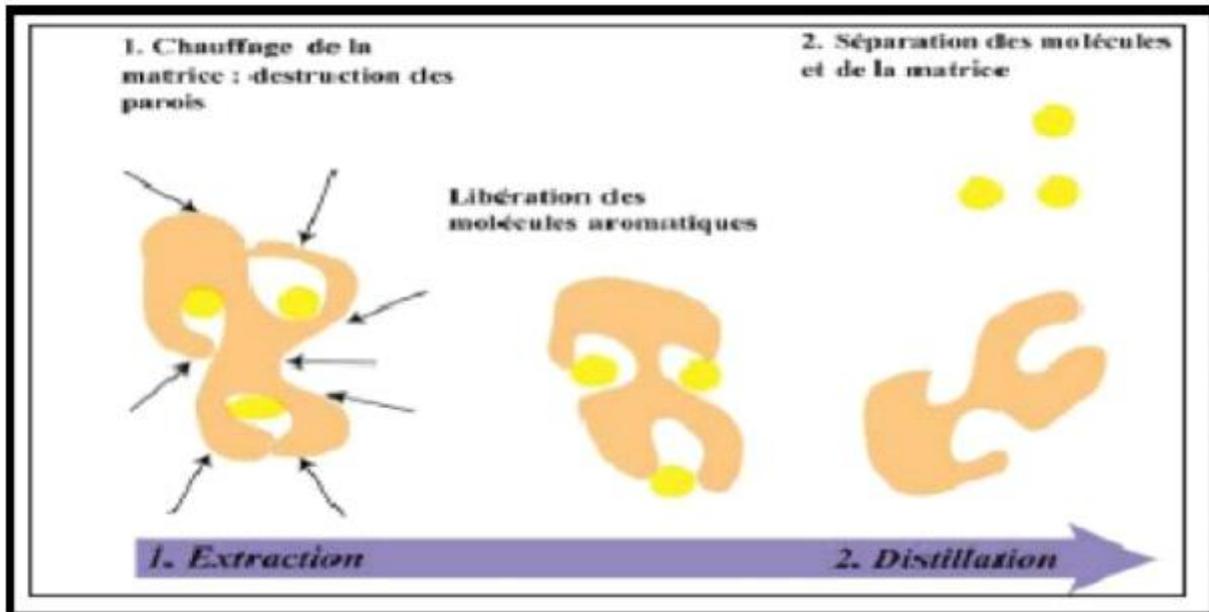


Figure (II.14) Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle [49].

II.3.6 Pistacia Lentiscus L

II.3.6.1 Introduction

Pistacia Lentiscus L. est une espèce appartenant à la famille des Anacardiaceae, qui comprend les plantes dicotylédones. Les auteurs suggèrent que la composition en genres et en espèces de la famille diffère. Selon la littérature, les écoles les plus connues sont :

- Anacardium, contient l'anacardier qui fournit les noix de cajou.
- Mangifera, le manguier qui produit des fruits comestibles ;
- Le pistachier, parfois considéré comme une famille à part entière, à laquelle appartient le pistachier, arbre méditerranéen qui produit des pistaches.
- Rhus, genre auquel appartiennent les Sumacs

II.3.6.2 Description botanique de la plante *Pistacia lentiscus L*

Le nom arabe local de *Pistacia lentiscus L.* est Darou, mais il est plus communément connu sous le nom de lentisque pistachier ou simplement d'arbre à lentisque. Ce nom vient du fait que sa sève est utilisée pour produire une gomme à l'odeur puissante. Le terme «

pistachier » vient du mot grec pistakê, tandis que « mastic » vient du mot latin lentus, signifiant visqueux. Il convient de noter que *Pistacia lentiscus* est également appelé *Lentiscus vulgaris cupani*.

Le *Pistacia lentiscus* L. est un arbuste ou un arbre de 1 à 5 m de haut avec des feuilles qui sont persistantes, paripennées, avec 4 à 10 folioles elliptiques, coriaces et luisantes et le pétiole est nettement ailé (**Figure15**) [52].



Figure (II.15): Feuilles de *Pistacia Lentiscus* L. [53].

Il existe des arbustes séparés pour les fleurs mâles et femelles. Les fleurs mâles possèdent 5 petits sépales (**Figure.II.16, b**). D'où émergent 5 étamines rougeâtres qui reposent sur un disque rempli de nectar. En revanche, les fleurs femelles possèdent 3 ou 4 sépales (**Figure.II.16, a**), un ovaire positionné au-dessus avec un style court orné de 3 stigmates. La saison de floraison du mastic s'étend de mars à mai [49].



Figure(II.16)a) Fleurs femelles

b) Fleurs mâles [53].

Le fruit est une baie globuleuse (de 2 à 3 mm), d'abord rouge puis brunâtre à sa maturité. L'écorce est rougeâtre sur les jeunes branches et vire au gris avec le temps quand on l'incise il laisse s'écouler une résine irritante non colorée à odeur forte nommé mastic [54].



Figure(II.17): Fruits de Pistacia Lentiscus L. [53].

II.3.6.3 Produits et dérivés à base de Pistacia lentiscus L

Les principaux produits dérivés du P. lentiscus et leur utilisation sont décrites [51].

- Bois : pour sa robustesse et la finesse de sa texture, le bois de cette espèce est très apprécié en ébénisterie.
- Résine : Des branches et du tronc exsude naturellement ou par incision une résine jaune claire fortement aromatique qui durcit au contact de l'air qui est appelée mastic ou gomme mastic d'où son nom commun d'arbre à mastic, généralement la production est d'environ 4 à 5 kilos par arbuste. Cette résine est produite à grande échelle dans de vastes plantations dans la région d'Emporion et Mesta, qui est d'ailleurs appelée mastihohoria qui se traduit par villages à mastic, d'où le nom commercial répondu de « Mastic de Chio ». Ce dernier entrait dans la confection d'eau-de-vie et de liqueurs, aromatiser certaines confitures, confectionner des pâtes ou des gommes à mâcher parfumées ou pastilles qui furent les douceurs favorites des sultans de l'empire ottoman et des femmes du Moyen-Orient. Cette pâte à mâcher au parfum subtil était aussi consommée telle quel car elle avait entre autres la propriété de purifier l'haleine, blanchir les dents et traiter les problèmes de gingivites. Aujourd'hui encore le mastic est employé dans l'industrie agro-alimentaire évidemment comme agent masticatoire, dans l'industrie photographique et

dans les soins dentaires (dans les amalgames). Depuis la plus haute antiquité le Mastic de Chio était réputée dans toute la méditerranée orientale pour traiter les affections pulmonaires [55].

- Essence de Mastic : après distillation du mastic, une essence est récupérée qui entre dans la confection de parfums, produits cosmétologiques et pharmaceutiques, de vernis de grande qualité recherché par les peintres œuvrant à la peinture à l'huile et aussi dans l'industrie photographique.
- Essence des feuilles et rameaux : de ces parties est extraite une huile essentielle qui est utilisée en aromathérapie et phytothérapie pour ses propriétés décongestionnantes, prescrite aussi pour traiter les problèmes veineux dont les hémorroïdes.
- Huile de Pistacia lentiscus L : du fruit comestible est extraite une huile qui autrefois était couramment utilisée pour l'alimentation, l'éclairage et elle entrait aussi dans la confection de savons. L'huile est produite à l'Est de l'Algérie, dans les zones notamment côtière (El Milia, Skikda), où l'espèce est abondée. Les fruits atteignent leur maturité vers la fin d'été début de l'automne. Les baies prennent alors une coloration noire au lieu du rouge [51].

II.3.6.4 Utilisation de Pistacia Lentiscus L en médecine et en pharmacologie

Les intérêts de Pistacia Lentiscus L sont nombreux, cette plante est exploitée pour la résine qu'elle secrète dans ses tiges, ses feuilles, son bois et ses fruits pour des usages alimentaires, domestiques ou médicaux.

En médecine, le mastic est utilisé comme antidiarrhéique pour les enfants, antiscorbutique ainsi que sous forme de cataplasme ou pour faire des fumigations et pour le traitement dentaire pour l'occlusion des dents cariées. La margarine de ses fruits est efficace pour chasser les gaz de l'hémoglobine [56].

Les feuilles sont utilisées comme anti-inflammatoire, antibactérienne, antifongique, antipyrétique, hépato protective, expectorante et cicatrisant. Également, les fruits mûrs du lentisque sont très efficaces pour le traitement des maladies de l'estomac et les infections respiratoires [57]. La gomme est utilisée pour la fabrication des parfums et l'huile essentielle est utilisée dans la fabrication du savon et la préparation des produits de beauté. Tandis que l'huile embaumée est utilisée à l'éclairage

*Composition chimique de l'huile de Pistacia lentiscus L.

En Algérie, Charef et al. (2008) a montré que l'huile extraite de fruits du Pistacia lentiscus L. de région de Skikda est composée de trois acides gras dominants et qui sont palmitiques 16.3%, oléiques 55.3% et linoléique 17.6%. L'huile contient une quantité d'appréciable d'acides gras insaturés 78.8%, la fraction non saponifiable contient des tocophérols, des stérols et des composants phénoliques.

Tableau II.2: Composition en acides gras d'huile de fruit de Pistacia Lentiscus

Acides gras	Huile de lentisque
Oléique (C18 :1)	50%
Palmitique (C16 :0)	27.2%
Linoléique (C18 :2)	19.3%
Palmitoléique (C16 :1)	1.7%

II.3.6.5 Propriétés antioxydant et Origine de l'huile utilisée

Les extraits de feuilles de P. Lentiscus ont exprimé des effets anti-DPPH avoisinant 90% à 100µg/ml. Les extraits aqueux du chloroforme et d'hexane des feuilles de P. Lentiscus sont doués d'un potentiel anti-radicalaire intéressant, en exprimant respectivement, des IC50 de 2,89 et 3,08µg/ml. , la meilleur IC50 obtenue est celle de l'extrait éthanolique de l'écorce (28µg/ml) alors que les extraits apolaires ont exhibé des IC50 élevées (>100µg/ml). La chromatographie sur couche mince appliquée aux extraits de P. Lentiscus et F.

II.3.7 Eucalyptus

II.3.7.1 Généralités sur Eucalyptus globulus

Eucalyptus globulus est l'une des espèces les plus importantes et les plus fréquemment utilisées dans la pharmacopée mondiale. Il s'agit d'une plante aromatique, avec des composants parfumés et de nombreuses propriétés médicinales. C'est également la principale source d'huiles essentielles d'Eucalyptus (Curiret et al., 1995).

II.3.7.2 Origine et historique

Le terme "Eucalyptus" est dérivé du grec "eu", qui signifie "bon ou bien", et "calypso", qui signifie "couvrir et protéger", car les pétales et les sépales sont rassemblés (Boukhatem et al., 2017). L'Eucalyptus, également connu sous le nom de Gommier bleu ou d'arbre aux fièvres, représente aujourd'hui une part significative de la flore mondiale. Cet arbre à croissance rapide, originaire d'Australie, s'est adapté parfaitement au climat méditerranéen et aux régions subtropicales en raison de sa capacité à assécher les terres humides (Wichtl et Anton, 2003).

II.3.7.3 Description botanique

Plusieurs espèces d'Eucalyptus font partie de la famille des Myrtaceae (Myrtacées). Il s'agit d'un arbre à tronc lisse dont le développement est si rapide qu'il peut atteindre 100 mètres de long. Les feuilles âgées sont d'un vert grisâtre, dures, pendantes, avec un limbe falciforme relié à la tige par un court pétiole. Feuilles jeunes d'un vert pâle, sessiles, cireuse à limbe arrondi. Selon Bruneton (2009), le calice de la fleur est constitué de quatre sépales cireux et râpeux, soudés, qui forment une urne à quatre pans dont le « couvercle » se détache pendant la floraison et d'où sortent de nombreuses étamines. L'aspect des feuilles, des fleurs, des fruits et des tiges de l'Eucalyptus globulus est illustré dans la **figure (18)**.



Figure II.18: Illustration des feuilles, fleurs, fruits [58]

II.3.7.4 Utilisation et propriétés thérapeutiques d'huile essentielle d'Eucalyptus

L'HE d'Eucalyptus était utilisée depuis l'antiquité comme remède, principalement pour lutter contre les maladies respiratoires. Elle est dotée de nombreuses propriétés thérapeutiques (figure 2) : antipyrétique, antiseptique, tonique, astringente et hémostatique, antiparasitaire, antimicrobienne, antioxydante, anti-inflammatoire et antitumorales (Boukhatem et al., 2017 ; Salehi et al., 2019 (a)). De même, elle peut être employée dans la conservation d'aliments ou comme bioinsecticide contre les moustiques et les mouches domestiques (Koziol, 2015). En cas de brûlures ou blessures, elle peut accélérer le temps de cicatrisation, aide à renfermer les plaies et peut également calmer les douleurs musculaires et rhumatismales (Koziol, 2015). Elle est utilisée aussi, comme désinfectant atmosphérique au niveau des hôpitaux pour combattre les maladies nosocomiales et les contaminations à transmission aérienne (Boukhatem et al., 2017). Dans les troubles respiratoires et bronchiques, lorsque l'HE atteint les poumons, elle excite les cellules sécrétrices pulmonaires, élimine l'irritation au niveau des zones réflexogènes, soulage la toux et agit comme expectorant et mucolytique (Wichtl et Anton, 2003).



Figure II.19 : Utilisation et propriétés thérapeutiques de l'HE d'E. globulus (https://target.scene7.com/is/image/Target/GUEST_4f756e02-72f5-4422-90f3-75353c05baf3?wid=488&hei=488&fmt=jpeg)

*Composition

La composition chimique de l'HE d'Eucalyptus globulus varie en fonction de différents facteurs biotiques et abiotiques. Or, certains constituants restent quasiment toujours présents, mais à des taux variables. Les constituants majoritaires les plus caractéristiques sont : Le 1,8-cinéole ou Eucalyptol (1), α -pinène (2), β -pinène (3), aromadendrène (4), globulol (5), p-cymène (6), α -terpinéol (7) et parfois le limonène (8) (Curir et al., 1995 ; Gladbeck et al., 2014 ; Luis et al., 2015 ; Boukhatem et al., 2017). Leurs structures chimiques sont montrées dans la **figure (II.20)**, ci-dessous :

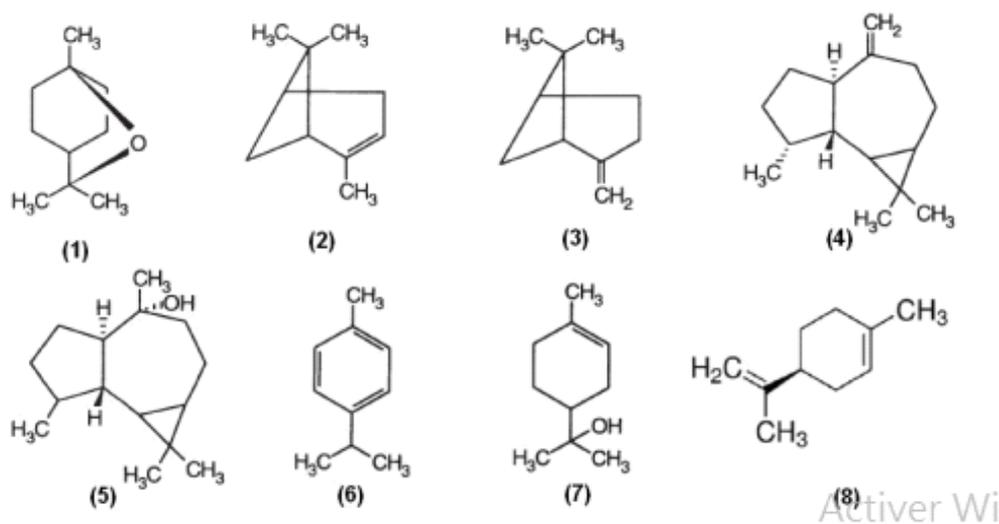


Figure (II.20): Structures chimiques des composants majoritaires de l'HE d'E. globulus

II.3.8 Propriétés antioxydantes

Les HEs sont reconnues comme étant des antioxydants naturels, capables de piéger les radicaux libres et réduire leur formation (Li et al., 2014). Cette faculté est principalement attribuée aux phénylpropanoïdes et terpénoïdes à noyaux phénoliques contenues dans celles-ci (Amorati et al., 2013) qui agissent via différents mécanismes : le piégeage direct des espèces réactives oxygénés, l'inhibition des enzymes les générant, la chélation d'ions de métaux de transitions, responsables de leur production, ainsi que la stimulation de la synthèse d'enzymes antioxydantes (Leopoldini et al., 2011) Plusieurs études in vitro ont démontré que l'HE d'Eucalyptus globulus possède des propriétés antioxydantes (Mishra et al., 2010 ; Harkat-Madouri et al., 2015 ; Luís et al., 2015). Ces propriétés sont supposément assignées au 1,8-cinéole qui pourrait agir en synergie avec d'autres composants, particulièrement ceux à structure phénolique (Mishra et al., 2010). C'est le cas des α -pinène et β -pinène, composés terpéniques, qui possèdent des activités antioxydantes (Salehi et al., 2019(b)).

Conclusion générale

En conclusion, la corrosion reste un défi majeur pour de nombreuses industries, entraînant des pertes économiques et des risques pour la sécurité. Cependant, les inhibiteurs de corrosion jouent un rôle crucial dans la prévention et la protection contre ce phénomène destructeur. Le développement de nouveaux inhibiteurs, y compris des alternatives naturelles telles que les huiles essentielles, offre des perspectives prometteuses pour des solutions plus durables et respectueuses de l'environnement. Avec une recherche continue et des innovations dans ce domaine, il est possible d'atténuer les effets de la corrosion et de préserver l'intégrité des structures métalliques pour les générations à venir.

Les huiles essentielles telles que l'huile de lentisque et l'huile d'eucalyptus montrent un fort potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion naturels et écologiques. Leurs propriétés antimicrobiennes et antioxydantes offrent une protection efficace contre la corrosion des métaux, tout en minimisant l'impact sur l'environnement. Leur utilisation dans ce domaine promet des solutions durables et respectueuses de l'environnement pour préserver l'intégrité des infrastructures métalliques et prolonger leur durée de vie.

LES REFERENCES :

- [1] A. Aliouali, Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Thèse de doctorat, université de Batna2, (Algérie). (2017).
- [2] A. Habchi, « Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfure et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20% », Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (Algérie). (2013).
- [3] E. Bardal, « corrosion and protection », Engineering materials and processes, Springer (2004).
- [4] B. Normad, B. Balland, « Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique » ; presses polytechniques. (2004).
- [5] H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Mémoire de DES, Université Mohamed I Oujda (Maroc), (2000).
- [6] R. Mehibil. « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, Dits non polluants sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de Magister, Université de Skikda, (Algérie). (2008).
- [7] M. ALLAM, « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique », Mémoire de magister, Université de Saida, (Algérie) (2017).
- [8] D. Landot, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [9] D. Nadir ; R. Rabah. « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », (2004).
- [10] K. Rouibah, « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle », Mémoire de magister, USTHB, (2003).

[11] H. MAHFOUD, « Inhibition de la corrosion de l'acier (A 516 -70) de la plante lamiumflexuosum Tendant l'acide chloridrique », Mémoire de master, Université de Tébessa, (Algérie).(2016).

[12] S. KHERRAF, « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister. Université deSkikda,(Algérie).(2008).

[13] B. Houria ; « Etude et caractérisation de la protection du cuivre et de l'alliage cuivre-zinc par des couches minces auto assemblées d'alcane thiols. Effet des espèces sulfurées », mémoire de Magister ; université de M'sila,(Algérie). (2013).

[14] M. Hélie, « Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion » ; Thèse doctorat université d'Evry – Val d'Essonne, (2000).

[15] https://www.hilti.fr/medias/sys_master/h90/hba/9156287791134/Manuel_Corrosion_07_2015_FR.

[16] Y. Lazhar, « Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables304L et 430 : effet de la déformation à froid par traction et laminage » ; Thèse de doctorat, université de Constantine 1,(Algérie) (2013).

[17] D. Landalet, « Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux »,1ère Edition, Lausanne, (1993).

[18] H. Uhlig, « Corrosion et Protection », 2ème Ed. Dunod, Paris, (1970).

[19] B. Nawel, D. Meriem., « Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide » ; Mémoire de Master Académique; université d'EL-OUED, (Algérie). (2014).

[20] D. Landalet ; « Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux12 » ; Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2003)

[21] K. R. Cooper, R.G. Kelly, «Sources of variability in cation analysis for aquantitiveexfoliation corrosion resistance test». Journal of Chromatography A, 1996,vol. 739, pp. 183-190.

- [22] A. Lehouimel ; « Etude du comportement électrochimique de l'acier galvanisé Z275 en milieu salin », Mémoire de master, Université Med Khider de BISKRA. (Algérie). (2017).
- [23] B. GROSGOGEAT, P. COLON, « la corrosion, Société Francophone de biomatériaux dentaires », Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010)
- [24] L. Dong, L. Yuanhua; et al., « Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by rice bran extracts » *Anti-corrosion methods and materials*, vol. 58(2011).
- [25] N. Lebozec ; « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion » ; thèse doctorat ; Université de Bretagne Occidentale (2000).
- [26] S. Payen ; « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module » ; thèse de doctorat ; Université de Bordeaux, France (2001).
- [27] K. Faiza ; « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz) », Mémoire de Magister, (2008).
- [28] E. W. Kerrey, I. L. Sherri, « corrosion », newness butter worth, London, (1976)
- [29] S. SAADOUNE ; « Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : Application à la corrosion des aciers de construction », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas /Sétif, (Algérie) (2010)
- [30] Darraf M & Rachid S ; « Étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice des huiles sur la corrosion de l'aluminium » mémoire master 2 ; Université de Biskra, (Algérie) 2019-2020
- [31] M. Lebrini, Thèse de doctorat, Lille (2005).
- [32] Norman E. Hammer, "NACE Glossary of Corrosion Terms", *Mat. Prot.* 4 (1965)79
- [33] H.E. Waldrip, "Present Day Aspects of Condensate Well Corrosion", *Corrosion.* 4 (1948) 611- 618.

- [34] E. Hamner Norman, "Scope and importance of inhibitor technology". In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers (1973)
- [35] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italie, N.S.Sez. V, Suppl.6 (1975).
- [36] Pascale BOMMERSBACH, «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques» ; Thèse de doctorat Ecole doctorale Matériaux de Lyon 2005.
- [37] C. Fiaud, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005.
- [38] E.E.Fouad el-Cherubini, "Per chlorate pitting corrosion of tin in Na₂CO₃ solutions and effect Of some inorganic inhibitors" Corrosion. Sci. 48 (2006) 1093-1105.
- [39] G.H. Nancollas, "Phosphate Precipitation in Corrosion Protection Reaction Mechanisms" corrosion. 39 (1983) 77-82.
- [40] M.A. Quraishi, M.A.Wajid Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. Venkatakrishnaiyer, «Influence of molecular structures of substituted benzo-thiazoles on the corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in H₂SO₄» Brit. Corros. J. 32 (1997) 72 - 76.
- [41] M. Inara, N. Saito, N. Nishihara, K. Aramaki, "A persistent corrosion-protective film formed on iron in acid solutions with triethylbismuthine", Corros. Sci. 33 (1992) 389-401.
- [42] S. Kertit, B. Hammouti, M. Taleb, M.Brighli, "Peptidic compounds as corrosion inhibitors of iron in acid chloride solution" Bull. Electrochem.13 (1997)241-244.
- [43] W.Machu, "1st European Symposium on corrosion Inhibitors", Ann. Univ. Ferrara, Italy. (1960)183.

- [44] G. Trabenelli, F. Mansfeld, "Corrosion mechanisms", Marcel Dekker, New York, (1987).
- [45] K. Aramaki, T. Kiuchi, T. Sumiyoshi, H. Nishihara, "Surface enhanced Raman scattering and impedance studies on the inhibition of copper corrosion in sulphate solutions by 5-substituted benzotriazoles", Corros. Sci. 32 (1991) 593-607.
- [46] T.P. Hoar, R.P. Khera, "1 European Symposium on Corrosion Inhibitors", Ann. Univ. Ferrara Italy. (1960) 73
- [47] KHADRAOUI Abdelkader «EXTRACTION ET POUVOIR BIO-INHIBITEUR DE SUBSTANCES NATURELLES D'ORIGINE VEGETALE VIS-à-VIS DE LA CORROSION ACIDE DE L'ACIER»; Thèse de doctorat UNIVERSITE DE BLIDA 1, (Algérie) Décembre 2014
- [48] O.L. Riggs, Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition in Corrosion Inhibitors by C.C. Nathan (ed.) NACE (1973)
- [49] tige d'Eucalyptus globulus (Mouillefert, 1892-1898) via : <https://www.remedes-de-grand-mere.com/les-fondamentaux/les-plantes-medicinales/eucalyptus/>
- [50] Bel Fadel F.Z., Huile de fruits de Pistacia lentiscus, caractéristiques physico-chimiques et effets biologiques (effet cicatrisant chez le rat). Mémoire de Magister en chimie organiques, option : Phytochimie.160p, (2009)
- [51] BELKHIRI M « Apport de l'huile essentielle d'Eucalyptus globulus dans le phénomène de la résistance aux antibiotiques » mémoire de master université des frères mentouri Constantine, (Algérie)
- [52] Seigue A., la Forêt Circumméditerranéenne et ses Problèmes, Maisonneuve & Larose, pp 22- 27, pp 137 – 139, (1985).
- [53] Djedaia S., Etude physico-chimique et caractérisation du fruit de la plante lentisque (pistacia lentiscus L), Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba,(Algérie) (2017).

[54] Kessbia A., Messaoudi A, Etudes ethnobotanique, screening phytochimique et évaluation du pouvoir antimicrobien des polyphénols des grains de lentisque *Pistacia lentiscus* L. Mémoire Master en biologie. Université, Faculté des sciences de la nature et de la vie, Université de Boumerdes,(Algérie) p. 645, (2017).

[55] Seigue A., la Forêt Circum méditerranéenne et ses Problèmes, Maisonneuve & Larose, pp 22- 27, pp 137 – 139, (1985).

[56] Boukeloua A., Caractérisation botanique et chimique et évaluation pharmacotoxicologies d'une préparation topique à base d'huile de *Pistacia lentiscus* L. (Anacardiaceae), Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (Algérie) (2009).

[57] Djedaia S., Etude physico-chimique et caractérisation du fruit de la plante lentisque (*pistacia lentiscus* L), Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba,(Algérie)(2017).

[58] Arab K., Bouchenak O., Yahiaoui K., Phytochemical study and evaluation of the antimicrobial and antioxidant activity of essential oils and phenolics compounds of *pistacia lentiscus* L. *Journal of Fundam Appl. Sci.* 6 (1), 77-9, (2014). P., Ecological causes, function, and evolution of abortion and parthenocarpy in *Pistacia lentiscus* (Anacardiaceae). *Can. J. Bot.* 76, 134-141, (1998).

Chapitre III :
Méthodes et techniques expérimentales

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les principes des techniques électrochimiques appliquées à la corrosion. Ces techniques visent à développer des procédés d'évaluation et de contrôle de ce phénomène, ainsi qu'à concevoir des stratégies de lutte contre la corrosion telles que l'inhibition, les protections anodique et cathodique, les revêtements,etc.

Nous décrirons également les matériaux, les électrolytes et les dispositifs expérimentaux utilisés lors de cette étude, ainsi que les méthodes permettant de caractériser morphologiquement les différentes surfaces de notre électrode de travail.

III.2 Le potentiel de circuit ouvert (ocp)

La potentiométrie offre la possibilité de surveiller l'évolution du potentiel de corrosion libre au fil du temps, également connu sous le nom de potentiel de circuit ouvert (OCP). La tension du matériau est évaluée par rapport à une électrode de référence lorsqu'il n'y a aucun courant qui circule de ou vers cet échantillon. Le V ou le mV est utilisé pour mesurer le potentiel de cette électrode de référence.

Il est essentiel de distinguer le potentiel de corrosion d'une électrode standard afin d'évaluer son intérêt. Ce potentiel est un paramètre thermodynamique qui est associé à l'enthalpie de la réaction et qui correspond au transfert des n électrons dans des conditions normales (25°C, une molécule d'ions, une pression d'atmosphère).

Il illustre une balance entre le métal et la solution et ne reflète pas la corrosion réelle du matériau (dans cette situation, il existe un équilibre entre les atomes oxydés et ceux réduits), mais il donne une indication du sens de la réaction dans des conditions normales. Cependant, dans un environnement aqueux, une électrode peut être le lieu de diverses réactions électrochimiques potentielles. Dans cette situation, la valeur du potentiel métal/solution prend en considération l'ensemble des éléments du système : c'est le potentiel de corrosion E_{CORR} ou potentiel mixte. Il dépend du milieu dans lequel le matériau est immergé et est directement lié à sa vitesse de corrosion.

Afin de déterminer le potentiel d'une électrode, il est essentiel d'incorporer une deuxième électrode conductrice électronique dans la solution électrolytique, ce qui créera une deuxième électrode. La différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques représente le potentiel de l'électrode. Il est possible d'obtenir des résultats représentatifs en

utilisant toujours la même électrode appelée électrode de référence comme sonde. À une température spécifique, il est envisageable de comparer le potentiel de différentes électrodes appelées électrodes de travail ou de suivre le potentiel d'un système.

Cette méthode permet de décrire les changements du matériau au fil du temps. On peut donc observer des phénomènes de passivation ou d'activité lors de ce test. Cette méthode permet également d'identifier l'état stationnaire où le potentiel du matériau reste constant au fil du temps. Pendant cet état, il est nécessaire d'utiliser des méthodes électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique afin de comprendre les phénomènes qui se produisent dans le matériau. [1]

III.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire (non stationnaire) qui permet d'étudier les systèmes électrochimiques complexes, de distinguer théoriquement les contributions des différents phénomènes qui se produisent à l'interface métal/solution et de déterminer leurs paramètres cinétiques, en particulier leur temps de relaxation. Cela n'est pas réalisable avec les méthodes stationnaires qui ne fournissent pas de résultats. D'informations concernant les différentes vitesses des étapes du processus électrochimique.

- **Principe :**

Selon (**Figure III.1.a**) la SIE permet de mesurer la réaction de l'interface électrode/électrolyte à un signal électrique qui est la superposition d'une modulation sinusoïdale à une composante continue dans une vaste plage de fréquences.

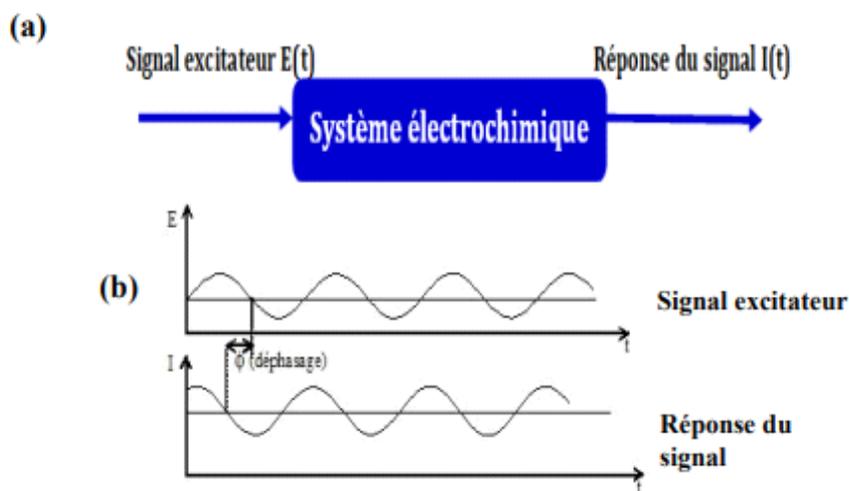


Figure (III.1) : (a) Schéma caractéristique de la mesure de la fonction de transfert, (b) Réponse en courant sinusoïdal avec un déphasage Φ [2]

La perturbation en mode potentiostatique est une tension sinusoïdale. La réponse se manifeste par un courant qui présente un angle Φ par rapport à la tension excitatrice (**Figure III.1.b**). Il est important de maintenir une amplitude de modulation faible, ne dépassant pas les 10 mV, pour maintenir une réponse linéaire de l'électrode. Le signal exciteur, exprimé en fonction du temps dans le plan complexe, a la forme suivante :

$$E(t) = |E_0| \exp(j\omega t)$$

La réponse du signal, exprimée aussi en fonction du temps dans le plan complexe, a la forme :

$$I(t) = |I_0| \exp(j\omega t + \Phi)$$

En traçant ces deux signaux à l'aide d'un oscilloscope X-Y, le schéma est obtenu dans la **Figure (III.2)**. Effectivement, les systèmes électrochimiques se distinguent généralement par leur nature non linéaire et non stationnaire. Il est possible de les étudier en régime dynamique périodique. Autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) , que l'on considère comme quasi-stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être calculé de manière linéaire. Et pendant une période spécifique pendant laquelle il n'y a pas de changement observable dans le système [3].

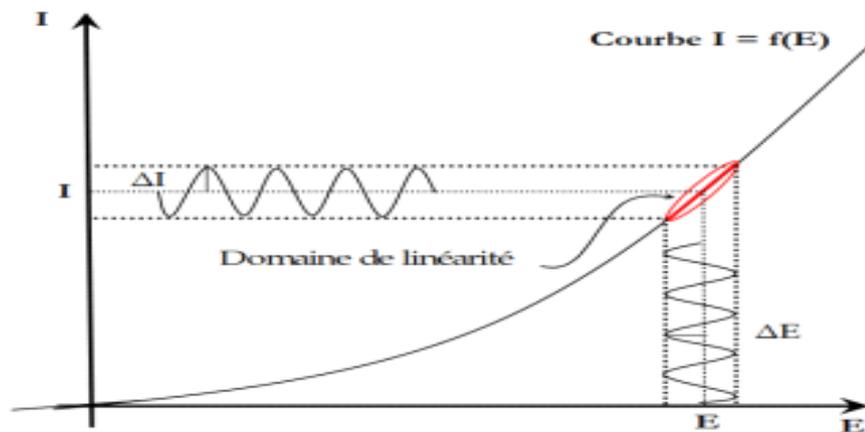


Figure (III.2): Système électrochimique soumis à une perturbation sinusoïdale [3].

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport entre le potentiel complexe et le courant complexe $E(t) / I(t)$:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E_0| e^{j\omega t}}{|I_0| e^{j(\omega t + \phi)}} = |Z| \cos\Phi + j |Z| \sin\Phi$$

$$\text{Avec} \quad Z_{re} = |Z| \cos\Phi \quad \text{et} \quad Z_{im} = |Z| \sin\Phi$$

Où $j = \sqrt{-1}$, Z_{re} est la partie réelle et Z_{im} la partie imaginaire en Ohm.

Avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) et un déphasage Φ .

$Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad \text{en coordonnées polaire} \quad \text{plan de Bode}$$

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega) \quad \text{en coordonnées cartésienne} \quad \text{plan de Nyquist}$$

$$|Z| : \text{le module de l'impédance} : \quad |Z|^2 = Z_{re}^2 + Z_{im}^2$$

$$\Phi : \text{Le déphasage} : \quad \Phi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_{re}} = \text{Arctan} \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$$

- **Représentation des diagrammes d'impédance :**

L'analyse fréquentielle de la variation d'impédance peut être représentée de deux façons principales :

Figure (III.3.a): Diagramme de Nyquist : représentation du terme $\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Dans ce schéma, la fréquence se manifeste de manière indirecte. On utilise cette représentation afin de repérer les phénomènes qui se produisent à l'interface entre l'électrode et la solution.

$$\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$$

Figure (III.3.b): présente un diagramme de Bode qui illustre le module et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence. L'objectif de ce diagramme est de mettre en évidence la dépendance en fréquence. On peut l'employer lorsque les données recherchées à haute fréquence sont dissimulées par la représentation de Nyquist.

$$\log(|Z(\omega)|) = f(\log(f))$$

$$\Phi = f(\log(f))$$

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes et sont complémentaires.

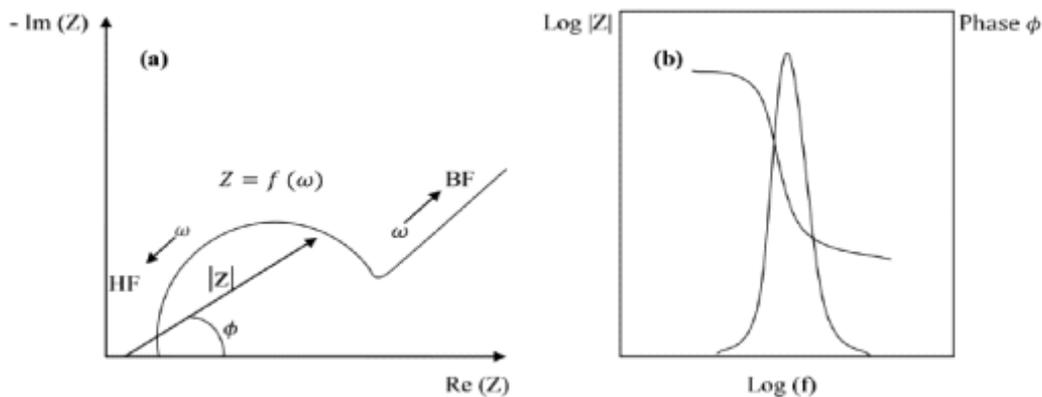


Figure (III. 3) : Représentation graphique de l'impédance : (a) Nyquist, (b) Bode [4]

La particularité de cette méthode par rapport aux précédentes réside dans sa capacité à distinguer les phénomènes réactionnels en fonction de leur période de relaxation. Seules les opérations rapides sont identifiées à des fréquences élevées (transfert de charge) ; en revanche, à des fréquences basses, on observe la participation des étapes plus lentes (adsorption ou diffusion) [5].

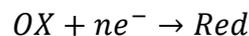
III.4 Polarisation linéaire (Tafel)

Grâce à ces techniques, on peut accéder à la cinétique qui contrôle le processus de métal / solution interfaciale. La représentation des courbes de polarisation est une caractéristique essentielle de la cinétique électrochimique et ne permet de mesurer que l'étape la plus lente du processus global à l'interface métal/solution.

Les courbes fournissent une détermination précise des paramètres électrochimiques du système métal-solution tels que la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et les courants limites de diffusion. Entre autres, cette approche permet d'obtenir des mesures rapides et sa mise en place est plutôt simple. Grâce aux courbes de polarisation, il est possible de calculer la vitesse de corrosion afin de remonter à la cinétique qui contrôle le processus électrochimique interfaciale. Trois types de cinétique sont caractérisés : la cinétique pure d'activation, la cinétique de mixte et la cinétique de diffusion.

- **Cinétique d'activation pure :**

Soit une réaction électrochimique :



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

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

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

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

i_{red} : intensité du courant de réduction.

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

β : coefficient de transfert cathodique.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : faraday.

N : nombre d'électrons mis en jeu.

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

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

$$I = |i_a| - |i_c|$$

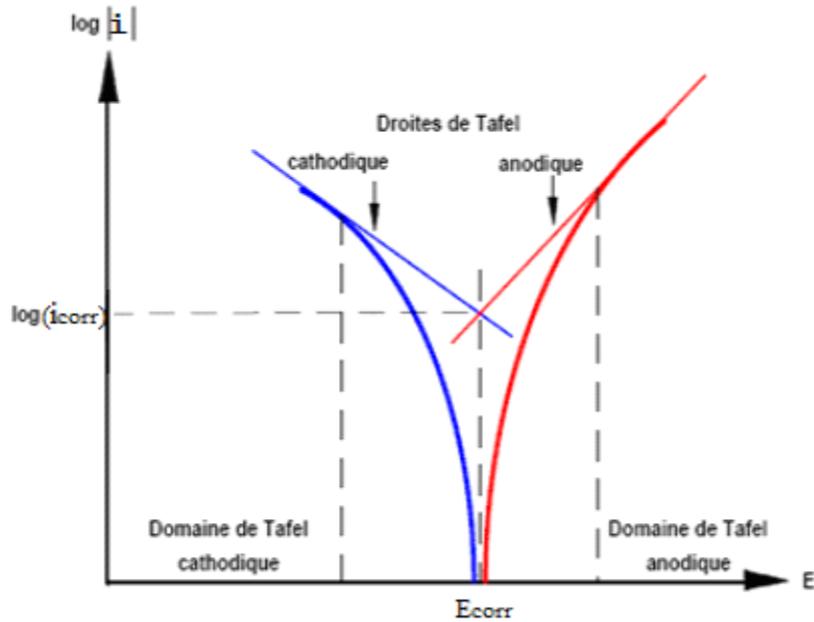
D'après les calculs, il a été démontré que lorsque l'écart de potentiel appliqué dépasse 100 mV, de part et d'autre de E_{eq} , on ne commet qu'une erreur de 2% en prenant en compte soit le processus cathodique favorisé, soit le processus anodique favorisé.

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

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

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

La linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité est illustrée par cette relation. Lorsque $\eta = 0$ (c'est-à-dire que la surtension est nulle), on obtient $i = i_0$ pour $E = E_{eq}$, ce qui signifie que l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre donne le courant d'échange i_0 . De la même manière, pour la théorie du potentiel mixte, une extrapolation permet de déterminer le courant de corrosion i_{corr} pour $E = E_{corr}$ **Figure(III.4)**.



Figure(III.4):Courbe intensité-potentiel d'un processus de corrosion sous d'activation pure

Le courant de corrosion du métal dans une solution corrosive sans inhibiteur (i_{corr}) et contenant une quantité connue d'inhibiteur ($i_{corr(inh)}$) permet d'évaluer l'efficacité d'un inhibiteur. L'efficacité est donc définie comme suit [6]:

$$E (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} * 100$$

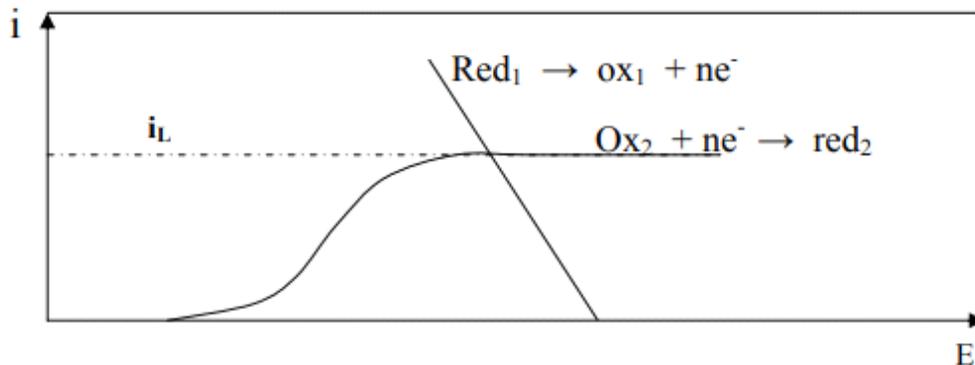
Effectivement, cette méthode expérimentale semble extrêmement facile et rapide.

Nous pouvons obtenir des informations sur la nature de l'inhibition en déterminant les potentiels et les courants de corrosion, que ce soit cathodique, anodique ou mixte.

b) Cinétique de diffusion pure :

La Figure (III.5) illustre un mécanisme de corrosion électrochimique qui est contrôlé par une cinétique de diffusion pure. Au niveau du palier de diffusion correspondant au courant limite de diffusion i_L , la courbe anodique individuelle (qui prend en compte la dissolution du métal) coupe la courbe cathodique individuelle (qui prend en compte la réduction de l'espèce

électro-active) dans cette situation spécifique. Dans cette situation, la vitesse de corrosion correspond au courant limite de diffusion et on obtient $i_{\text{corr}} = i_L$.



Figure(III.5): Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique de diffusion pure

c) Cinétique mixte :

Dans cette situation, les courbes individuelles ne se rencontrent plus au niveau du palier de diffusion, mais dans la partie supérieure de la courbe cathodique. La droite de Tafel n'est pas directement visible dans le domaine cathodique en raison de l'influence de la diffusion (**Figure III. 6**). Il est nécessaire de réaliser une correction de diffusion dans ces conditions pour faire apparaître la partie linéaire correspondant à la droite de Tafel, que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir I_{corr} : cette corrélation est réalisée en utilisant la formule bien connue :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^*} + \frac{1}{i_L} \Rightarrow i^* = \frac{i_L * i}{i_L - i}$$

Où i : intensité de courant correspondant au processus mixte,

i^* : intensité du courant corrigé de diffusion,

i_L : intensité limite de diffusion.

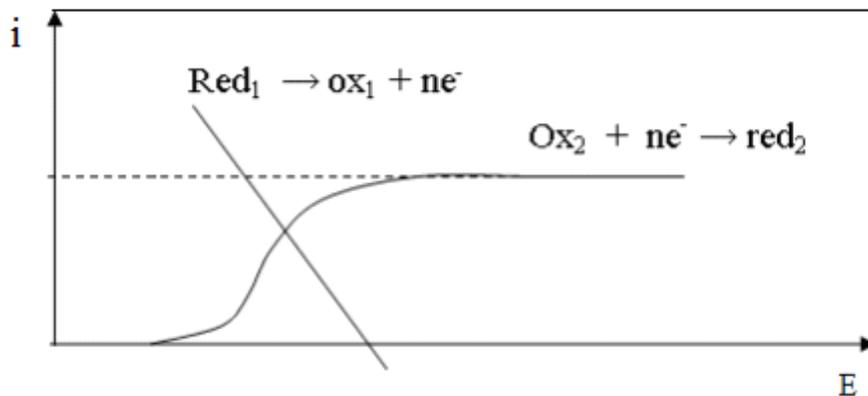
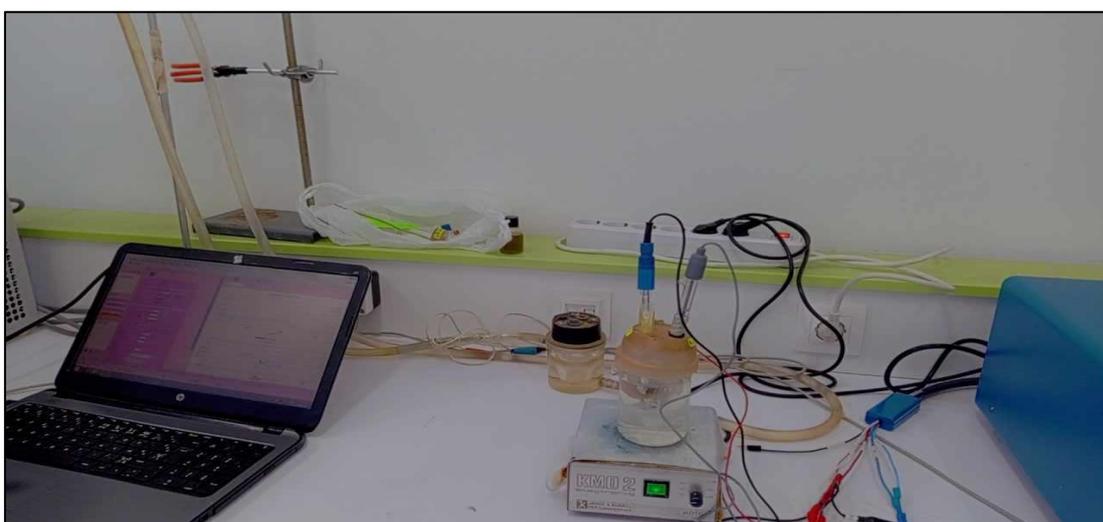


Figure (III. 6) : Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique mixte

- **Montage électrochimique :**

Tous les essais électrochimiques ont été effectués avec un montage traditionnel composé d'une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double paroi, comprenant une électrode de travail, une contre électrode de platine et une électrode de référence de calomel saturée (ECS). On positionne la contre-électrode en face de l'électrode de travail. Le disque de surface de l'électrode de travail est de 1cm^2 . Les courbes de polarisation sont tracées à l'aide d'un dispositif expérimental appelé potentiostat-galvanostat (SP 300) associé à un ordinateur et équipé d'un logiciel d'EC-Lab. Il est possible d'obtenir les courbes intensité-potential en utilisant le mode potentiodynamique, avec une vitesse de balayage de potentiel de $0,25\text{ mV/s}$.

Elle ne doit cependant pas être trop faible afin d'éviter une polarisation excessive et une dégradation artificiellement intense de l'électrode. Avant de dessiner les courbes de polarisation, cathodiques et anodiques, il est nécessaire de maintenir l'électrode de travail à son potentiel libre de corrosion pendant une heure jusqu'à ce que le potentiel soit stabilisé [7].



Figure(III. 7) : Dispositif électrochimique ET: électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode

III. 5 Conditions expérimentales

III.5.1 Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude est de l'acier inoxydable (X2CrNi18-09) qui est extrêmement fonctionnel dont la propriété remarquable est d'être peu sensible à la corrosion et de ne pas se dégrader en rouille et le plus essentiel sa disponibilité dans l'entreprise de notre stage.

L'acier inoxydable (X2CrNi18-09) est utilisés pour la réalisation de matériel de collectivité, et d'ouvrages de toutes qualités ;

La désignation X2CrNi18-09 correspond à une nuance spécifique d'acier inoxydable selon la norme européenne EN 10088. Cette désignation fournit des informations sur la composition chimique de l'acier inoxydable. Voici ce que chaque composant représente dans cette désignation :

X : Préfixe indiquant qu'il s'agit d'un acier inoxydable.

2 : Indique la teneur en carbone de l'acier, généralement faible pour les aciers inoxydables.

Cr : Chrome, présent à une concentration de 17 à 19 % dans cette nuance.

Ni : Nickel, présent à une concentration de 9 à 11 %.

18-09 : Indique la teneur en chrome (18 %) et en nickel (9 %).

Ainsi, cette nuance d'acier inoxydable, également connue sous les désignations AISI 304L ou A2, a une composition chimique typique avec une teneur en carbone très faible (0,02 %),

Usinabilité :

- **Usinage CNC :** Le X2CrNi18-9 peut être usiné avec précision grâce à des technologies CNC comme le tournage, le fraisage, et le perçage.
- **Formabilité :** L'acier a une bonne formabilité, permettant la réalisation de pièces complexes.

- **Soudabilité** : Il a une excellente soudabilité, permettant des assemblages fiables et durables.

III.5.2 Utilisation de l'Acier inox (X2CrNi 18-09)

Le X 2 Cr Ni 18-09 est couramment employé dans divers secteurs : l'industrie alimentaire (laiterie, fromagerie, vin rouge), la pharmaceutique, la chimie (acide nitrique), le secteur pétrolier, la mécanique, l'armement, le transport, le nucléaire, l'électroménager, la robinetterie (tuyaux, canalisations, vannes, collecteurs). Il est conseillé pour tous les usages fréquents qui présentent des problèmes de corrosion et de température (utilisable jusqu'à 700 °C).

III.5.3 Propriétés

- **Composition chimique** : Le principal composant est le fer, avec environ 17,5 à 19,5 % de chrome et 8 à 10,5 % de nickel. Les autres éléments incluent le carbone, le manganèse, le silicium, le phosphore, le soufre, et le molybdène.
- **Propriétés mécaniques** : Cet acier possède une résistance à la traction de 500-700 N/mm², une limite d'élasticité de 175 N/mm², et une dureté Brinell de moins de 215.
- **Résistance à la corrosion** : Résistance à la corrosion intergranulaire et en milieux naturels, avec une endurance supérieure dans les applications alimentaires [8].

III.6 Préparation des échantillons

III.6.1 Préparation de l'électrode de travail

La préparation des électrodes de travail pour l'étude électrochimique des échantillons consiste à souder l'échantillon à un fil électrique pour garantir le passage du courant, ensuite l'échantillon est enrobé à froid avec une résine liquide mélangée avec un durcisseur dans un moule en plastique afin d'obtenir une surface spécifique exposée à la solution électrolytique.



Figure (III.8): (a) La coupe des échantillons de surface de 1 cm^2 et de $0,5 \text{ cm}^2$

(b) : Le polissage mécanique des échantillons

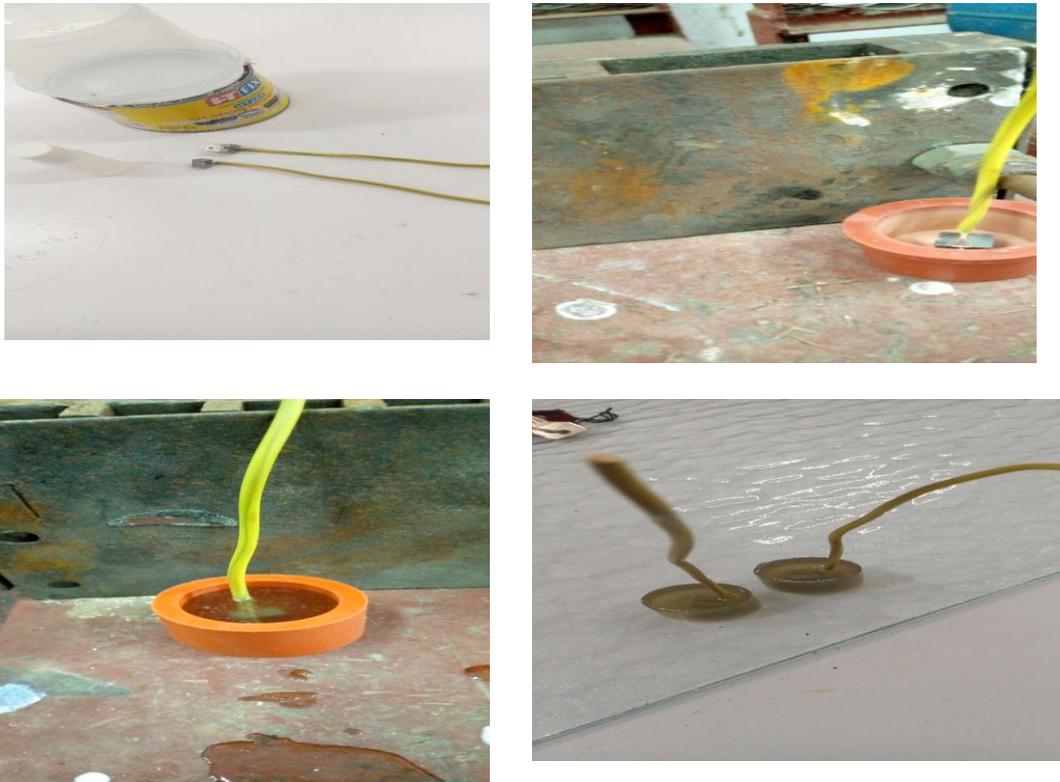


Figure (III.9): Les différentes étapes de l'enrobage

III.6.2 Préparation de surface

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, les échantillons suivent les étapes de préparation suivantes :

- Polissage mécanique qui a été effectué avec des papiers abrasifs (granulométrie de 320 à 2400);
- Dégraissage électrolytique avec l'acétone ou bien l'éthanol pendant 10 min ;
- Rinçage avec l'eau distillée et séchage ;

III.7 Extraction de l'inhibiteur par hydro-distillation

Les agents inhibiteurs examinés dans cette étude sont des huiles essentielles : l'huile d'Eucalyptus extraite à partir des feuilles d'Eucalyptus de la commune d'Ouenza, Wilaya de Tébessa (Algérie), et l'huile de Pistacia Lentiscus obtenue à partir des parties aériennes de Pistacia lentiscus de la région de Skikda (Algérie).

III.7.1 Produits et matériels utilisés

- L'eau distillée
- Le cyclohexane
- Un élévateur
- Un thermomètre
- Un ballon
- Un réfrigérant à eau
- Un chauffe-ballon
- Deux béciers de récupération
- Un support
- Ampoule à décanter

III.7.2 Extraction de l'huile essentielle de l'eucalyptus

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles à savoir la distillation, la percolation et l'hydrodistillation. Cette dernière fait l'objet de présent travail pour extraire l'huile essentielle de l'eucalyptus **Figure(III.10)**, où 40 g de cette matière végétale sont introduits avec 500 ml d'eau distillée dans un ballon de 1 litre. On chauffe le ballon par un réglage optimum du chauffage pour stabiliser l'extraction à une vitesse constante et bien maîtrisée. L'ensemble est porté à ébullition pendant 3 heures. Les vapeurs chargées d'huile en traversant un réfrigérant, se condensent, la séparation d'huile essentielle se fait par une différence de densité. Enfin L'huile récupérée dans un flacon opaque différent à celui de l'eau.



Figure (III.10) : Montage d'hydro-distillation

III.8 Caractérisation électrochimique

III.8.1 Appareillage

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX, équipée d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes, ces derniers sont connectés directement au potentiostat-galvanostat de type BioLogic SP-300, piloté par un microordinateur (logiciel EC-Lab.) qui enregistre les données.



Figure (III.11): Photographie BioLogic SP-300

La cellule électrochimique employée pour analyser les échantillons électrochimiques est composée de trois électrodes :

➤ **Électrode de référence**

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. L'électrode de référence que nous avons utilisée est une électrode au calomel saturée, dans cette électrode, le mercure est au contact du chlorure mercureux, Hg_2Cl_2 (calomel) en présence de chlorure de potassium (KCl). Le potentiel de cette électrode en milieu KCl saturé est de +241 mV par rapport à l'ENH, à 25°C.



Figure (III.12) : Photographie de l'électrode de référence

➤ **Électrode auxiliaire (contre électrode)**

Elle assure le passage du courant dans le circuit elle est en platine. Le rapport entre la surface de la cathode et de l'anode est d'une grande importance, celui-ci doit être supérieur ou au moins égal à 1[9].



Figure (III.13) Photographie de contre électrode

➤ **Électrode de travail**

C'est l'échantillon à analyser (l'échantillon de l'acide inoxydable X2CrNi18-09)

III.8.2 Milieu d'étude

Les réactions caractérisées par les mesures électrochimiques sont en général liées aux interactions entre le matériau constituant l'électrode de travail et le milieu d'étude.

Nous avons choisi une solution de 0,1M d'acide sulfurique (H_2SO_4) comme milieu d'étude.

III.9 Description de microscope optique

Le microscope optique est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain [10]. Les microscopes optiques peuvent être très simple, mais il existe beaucoup de conceptions complexes qui visent à améliorer la résolution et le contraste de l'échantillon. De plus, l'image d'un microscope optique peut être capturée par les caméras qui sont sensibles à la lumière pour produire une micrographie [11]. Les surfaces de l'acier inoxydable avant et après immersion dans la solution d'acide sulfurique sans et avec inhibiteur, ont toutes été observées avec un grossissement de l'objectif (60X, 100X et 1200X) à l'aide d'un microscope optique: LEICA MICROSCOPY stems Wetzlar GmbH (DMLM/1188500) où la lumière se transmet en utilisant un système conoscopie LabESed polarisant et la photographiée est réalisée avec une caméra digitale LEICA DC180 associée au logiciel de stockage et d'analyse d'images LEICA IM500. Les photographies de microscopie ont été enregistrées au laboratoire de Métallurgie, Université d'Annaba.

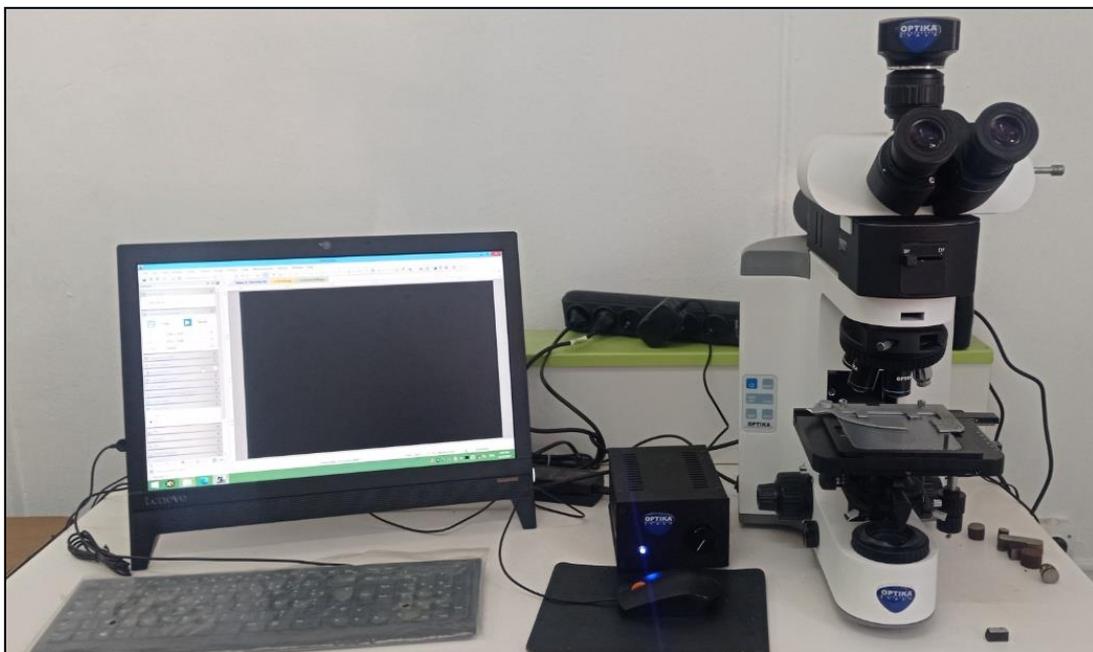


Figure (III.14): Photographie du microscope optique LEICA

LES REFERENCES:

- [1] R. Slimani, Réalisation et caractérisation de film de nickel déposé par des techniques électrochimique et chimique sur l'aluminium, Thèse de doctorat UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU (Algérie), 2016.
- [2] L. Ainouche, Nanotubes de dioxyde de titane TiO₂ "conception, caractérisations, propriétés et applications", Thèse de doctorat UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIEN-ALGER, 2017.
- [3] C. Gabrielli, Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie, Spectra 2000. 19 (1991) 24–34.
- [4] W. Berkani et B. Hachmaoui, Modélisation Des Spectres D'impédance Electrochimique Par Circuits Électriques Équivalents. Application À La Cémentation Du Cadmium Sur Électrode À Disque Tournant, Thèse de doctorat UNIVERSITE ABD ERRAHMENE MIRA-BEJAIA (Algérie), 2014.
- [5] H.J. Grahke, Traité des Matériaux. Vol 12: Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Von D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne 1993. Preis: SF 118, (1994). <https://doi.org/10.1002/MACO.19940450217>.
- [6] Abd. S. Kahlouche, Etude du mécanisme d'action et de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion naturels dans les milieux agressifs, Thèse de doctorat UNIVERSITE 20 AOUT 1955-SKIKDA (Algérie), 2023.
- [7] K. Abdelkader, Extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Thèse de doctorat UNIVERSITE DE BLIDA 1 (Algérie), 2014.
- [8] laboratoire central Sider el hadjar, Présentation de laboratoire central, Annaba, 2016.
- [9] A. LALLALI « Etude du comportement électrochimique de l'alliage AlSiCu dans la solution de 0,1M H₂SO₄ » Mémoire de Fin d'Etude master, Ecole nationale supérieure des mines et de la métallurgie Annaba (Algerie) 2019.
- [10] S. Bradbury, B. Bracegirdle, "Introduction to Light Microscopy", BIOS Scientific Publishers Ltd, Oxford UK, (1998) 150 pages.

[11] C. Diniz, "Microscopic image analysis using computer-assisted methodology to quantify immunostained receptors", *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. Eds. Méndez-Vilas A & Díaz J. Formatex Research Center, 164 (2010) 1516 – 1525

Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV.1 Introduction

L'objectif principal de ce travail est la sélection d'un inhibiteur de corrosion pouvant protéger avec efficacité l'acier inoxydable (X2CrNi18-09) qui est souvent utilisé dans des applications nécessitant une résistance à la corrosion et une bonne aptitude au formage, comme dans la fabrication de matériel de collectivité et d'ouvrages pour diverses industries. L'évaluation de l'inhibiteur de corrosion et le suivi de son comportement ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche de Génie de l'environnement, département de Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar ANNABA

IV.2 Etude de comportement de l'acier dans différents milieux

Dans un premier temps, nous avons cherché d'étudier le comportement de notre acier dans différents milieux électrolytiques qui sont: H_2SO_4 , Hcl, Na_2SO_4 et Nacl, en vue d'obtenir la plus faible valeur de vitesse de corrosion. Les mesures de polarisation potentiodynamique sont réalisées dans des différents électrolytes support à 0,1 M et pour une tension de polarisation de -1 jusqu'à $0,5$ V avec une vitesse de balayage de potentiel de $0,25$ mV/s, **figure (IV.1)**.

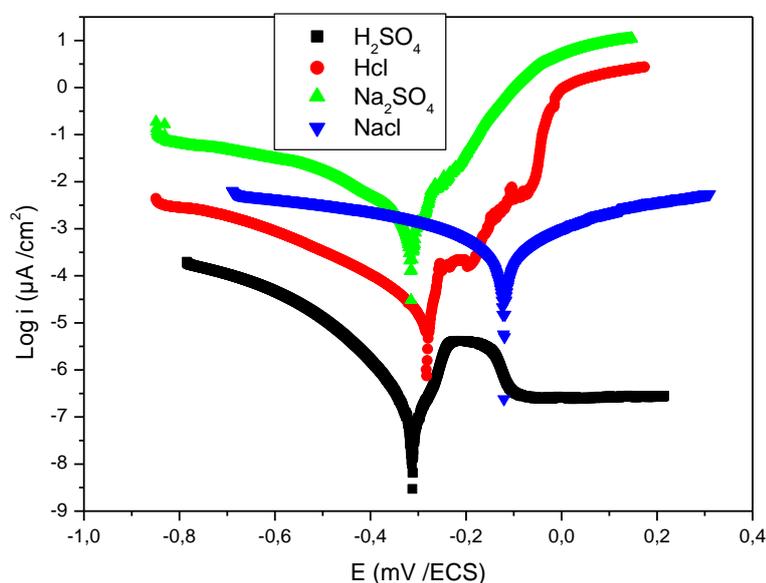


Figure (IV.1): Courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans différents milieux : H_2SO_4 , Hcl, Na_2SO_4 et Nacl.

On remarque que les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) sont presque identiques dans les milieux (H_2SO_4 , HCl , Na_2SO_4) par contre dans le milieu NaCl la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) est déplacée vers la valeur la plus positive (anodique).

D'après les courbes de polarisation on remarque aussi que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) dans le milieu Na_2SO_4 est très grande par rapport les autres milieux est surtout le milieu H_2SO_4 .

D'après ces résultats, on peut dire que le milieu H_2SO_4 est le plus agressif.

Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation des quatre milieux sont rassemblés dans le **Tableau (IV.1)**

Tableau (IV. 1) : Paramètres électrochimiques de l'acier dans les quatre milieux.

Electrolyte	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	B_a (mV)	B_c (mv)	V_{corr} (mm /ans)
HCl	-282,825	0,48	81,5	204,2	$3,177 \cdot 10^{-2}$
NaCl	-120,481	0,659	389,5	434,3	$6,478 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4	-312,804	0,277	150,2	119,5	$3,143 \cdot 10^{-3}$
Na_2SO_4	-315,400	2,888	115,4	277,4	$9,277 \cdot 10^{-2}$

A partir de ces résultats les remarques suivantes peuvent être retirées :

- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est plus négatif pour les deux solutions chargées en ions de sulfate SO_4^{2-} : milieux H_2SO_4 et Na_2SO_4 .
- Les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a , β_c) sont différentes dans les quatre milieux, indiquant que la cinétique de corrosion de l'acier inoxydable n'est pas la même dans les quatre milieux [1].
- La densité de courant de corrosion (I_{corr}) est très petite dans le milieu H_2SO_4 (0,277 μA) par rapport aux autres milieux HCl et NaCl (0,48 et 0,659 respectivement) ; par contre dans le milieu Na_2SO_4 est très grande 2,888. Ce qui influe directement sur la

vitesse de corrosion, où on constate que la vitesse de corrosion de milieu H_2SO_4 est la plus faible.

On conclut que la vitesse de la corrosion est plus faible dans les milieux acides par rapport les milieux sels.

IV.3 Mesures électrochimiques en présence d'inhibiteurs

IV.3.1 Huile de Pistachia Lentiscus :

IV.3.1.1 Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Avant d'étudier le comportement de l'acier inoxydable dans 0,1M H_2SO_4 en absence et en présence de Pistachia Lentiscus aux différentes concentrations (100, 200, 400 et 500 ppm). Il est important de suivre l'évolution au cours du temps de son potentiel de circuit ouvert jusqu'à sa stabilisation. Les valeurs de ce potentiel sont fixées par les réactions qui se déroulent à la surface du métal.

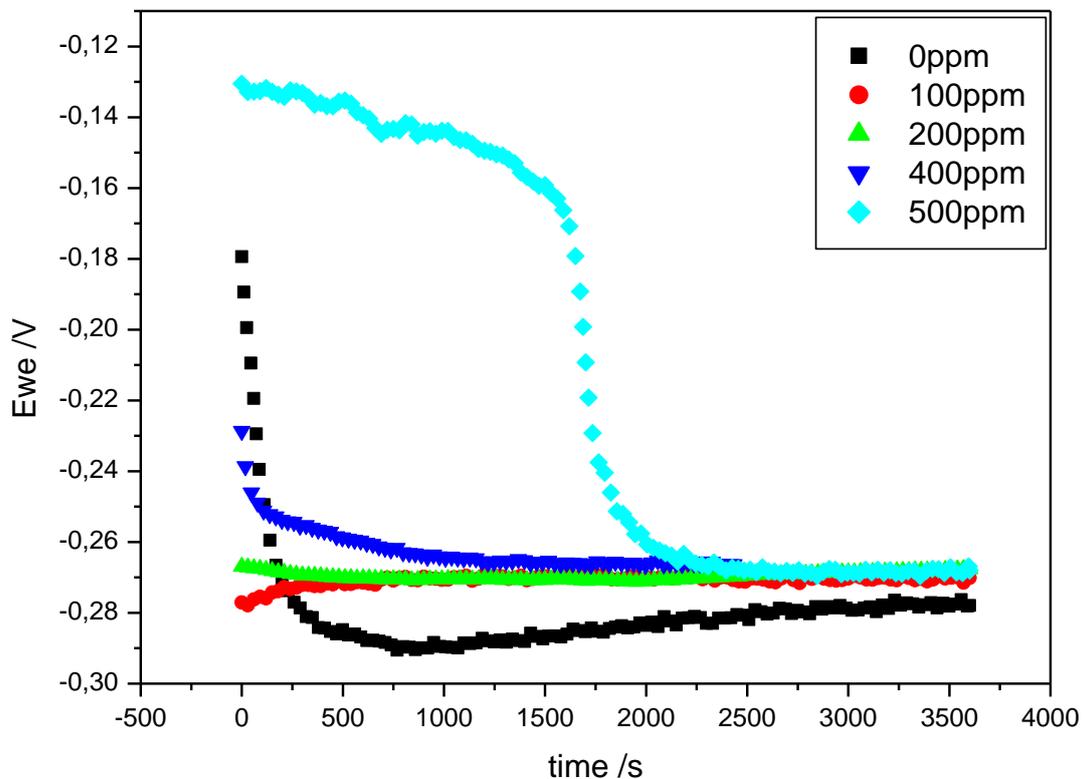


Figure (IV.2): Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable immergé

Dans 0,1M de H₂SO₄ à différentes concentrations de Pistachia Lentiscus

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec la formation de produit de corrosion. Nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué à 500 ppm de Pistachia lentiscus, et cela se traduit par la formation d'un film inhibiteur [2]. Nous remarquons que la stabilité est atteinte après une demi-heure d'immersion pour toutes les concentrations.

La variation du potentiel en fonction du temps pendant 1 heure pour les solutions non inhibées et inhibées (Pistachia Lentiscus) est illustrée dans la **figure (IV.2)**. Après seulement 30 minutes de réessaies, la tension en circuit ouvert des échantillons d'acier inoxydable est restée presque constante. À la lumière de cela, toutes les activités électrochimiques étaient basées sur une mesure OCP de trente minutes.

En raison du caractère agressif de l'acide, une solution non inhibée présentait une diminution du potentiel Eocp (valeurs de potentiel moins négatives avec une cathode plus électropositive) et un déplacement considérable du potentiel [2].

Au cours des expériences, il n'y a eu aucun changement notable dans Eocp, ce qui indique que la résistance à la corrosion de ces interfaces s'est améliorée. Tous les comportements observés dans des contextes inhibiteurs peuvent être attribués à l'asymétrie des mécanismes d'interface métal/solution [3]. De plus, on observe que les valeurs d'OCP en présence de l'huile de Pistachia Lentiscus tendent vers un potentiel moins négatif, cela se traduit par la formation d'un film inhibiteur.

IV.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier de déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur l'acier inoxydable en milieu H₂SO₄.

Les mesures d'impédance électrochimiques de l'acier inox sont réalisées dans une solution électrolytique d'acide sulfurique à 0,1 M avec une gamme de fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz, dont chaque courbe est répétée au minimum 5 fois jusqu'à l'obtention de la stabilisation.

Les diagrammes de Nyquist et les paramètres d'impédance pour les différentes concentrations injectées de Pistachia lentiscus sont représentés sur la **figure (IV.3)** et le **tableau(IV.2)** respectivement :

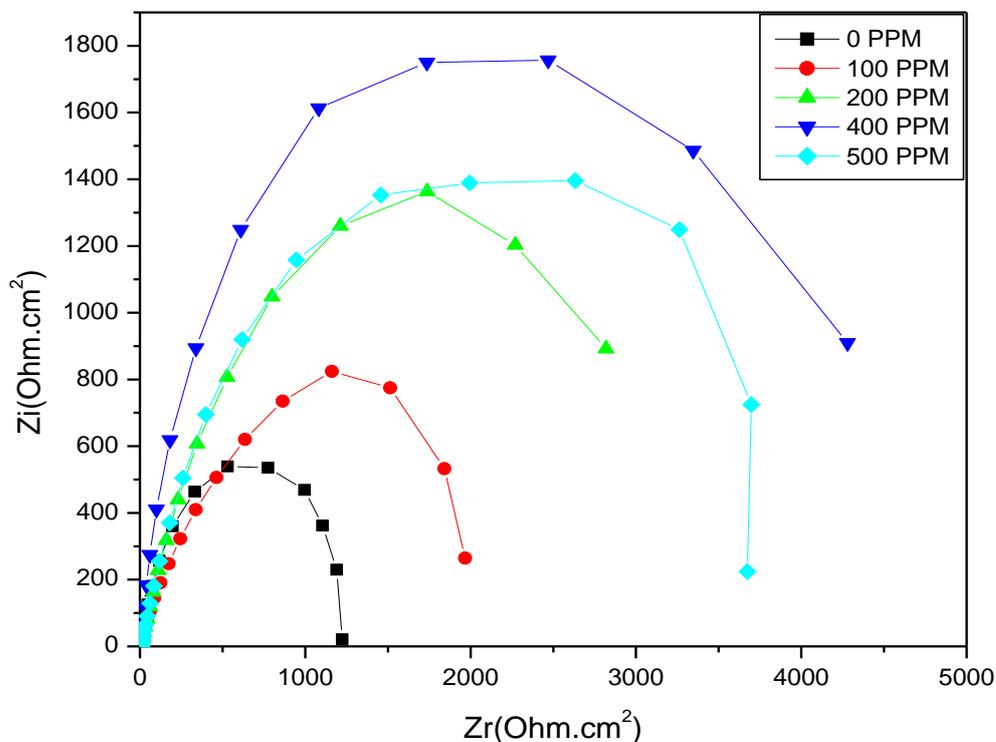


Figure (IV.3): Diagrammes d'impédance électrochimique (Nyquist) de l'acier inoxydable dans 0,1M H_2SO_4 en absence et en présence de Pistachia Lentiscus à différentes concentrations

On remarque clairement qu'avec ou sans inhibiteur, le diagramme d'impédance montre la même tendance (une boucle capacitive) dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à la concentration de 400 ppm. Ce type de diagramme indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge.

Après analyse de **tableau (IV.2)** nous constatons que les valeurs des résistances de transfert de charge R_{tc} augmente avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à 400 ppm, correspondant à une efficacité de 69,75%, et que parallèlement les valeurs de C_{dc} diminuent après l'ajout de l'inhibiteur. Cette évolution de R_{tc} et C_{dc} est vrai semblablement due au déplacement des molécules d'eau par les ions SO_4^{-2} de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la

surface métallique, diminuant la vitesse de réaction de dissolution du métal et de réduction des protons H^+ [4].

Les résultats obtenus montrent clairement que Pistachia lentiscus pourrait être utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu 0,1M d'acide H_2SO_4 .

Tableau(IV.2) : Paramètres électrochimiques de Pistachia lentiscus déduits des courbes de Nyquists

Concentration	$R_s (\Omega.cm^2)$	C_{dc} (mF. .cm ⁻²)	$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	E_{Rtc} (%)
0 ppm	4,2	0,80	1417	/
100ppm	5,11	0,71	2398	40,90
200ppm	5,3	0,73	3912	63,77
400ppm	3,65	0,69	4685	69,75
500ppm	6,7	0,77	4178	65,94

IV.3.1.3 Polarisation potentiodynamique (Tafel)

La figure ci-dessous présente les courbes de polarisation obtenues après l'injection « d'huile Pistachia Lentiscus » à des concentrations différentes (100 ppm, 200 ppm, 400 ppm et 500 ppm).

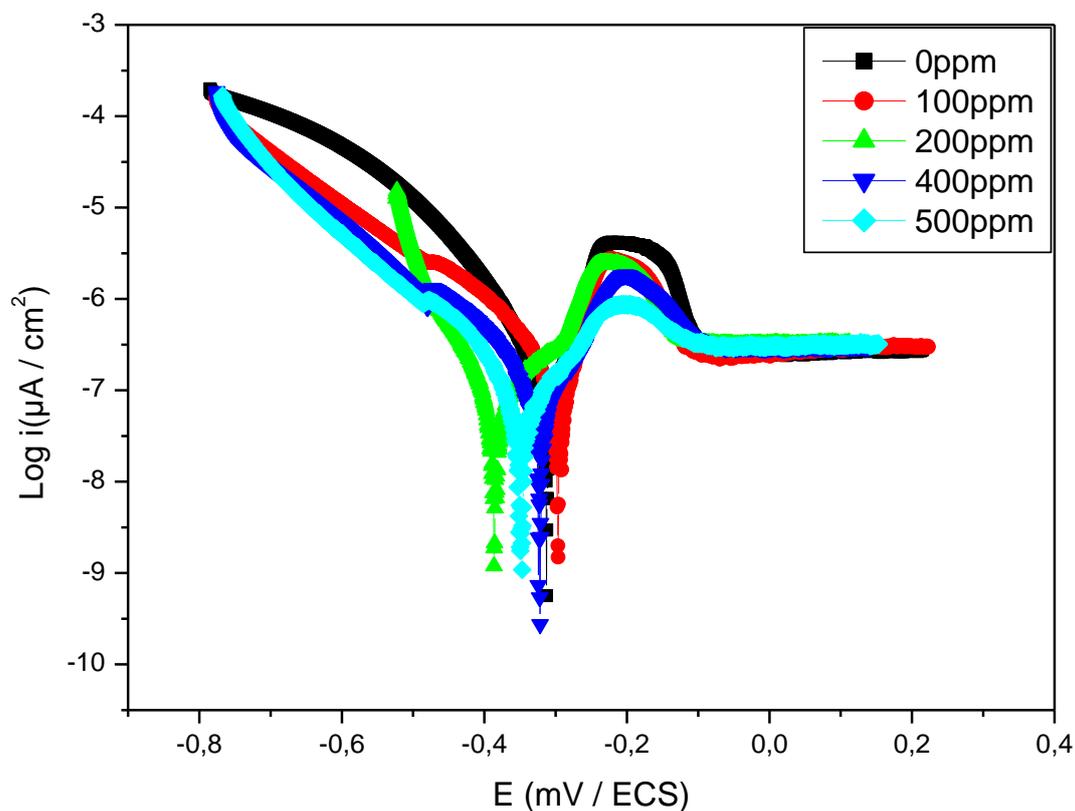


Figure (IV.4): Courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans 0,1M de H₂SO₄ en absence et en présence de Pistachia Lentiscus à différentes concentrations

Nous remarquons que le comportement de l'acier d'étude en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations est presque similaire. L'ajout de l'inhibiteur fait varier les valeurs du potentiel de corrosion (on remarque que E_{corr} sont déplacées vers les valeurs les plus négative).

Les résultats de l'efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable dans 0,1M de H_2SO_4 avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Tableau (IV.3) : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans 0,1 M de H_2SO_4 sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur Pistachia Lentiscus.

[C]	E_{corr} (mv)	I_{corr} (μA)	B_a (mv)	B_c (mv)	V_{corr} (mm/ans)	R_p (KOhm)	E %
0 ppm	-312,804	0,277	150,2	119,5	$3,177 \cdot 10^{-2}$	104,32	/
100 ppm	-296,421	0,183	115,9	116,8	$2,993 \cdot 10^{-2}$	138,03	33,21
200 ppm	-386,704	0,061	90,9	56,6	$1,845 \cdot 10^{-2}$	248,29	77,97
400 ppm	-321,735	0,030	92,5	133,8	$0,574 \cdot 10^{-2}$	791,58	89,16
500 ppm	-349,519	0,069	144	132,4	$0,783 \cdot 10^{-2}$	434,07	75,09

D'après le tableau précédant, On constate qu'avant l'injection d'inhibiteur (Pistachia Lentiscus) l'intensité du courant de corrosion est la valeur la plus élevée de l'ordre $0,277 \mu\text{A}$.

Aussi, on remarque que la vitesse de corrosion est la plus élevée, de l'ordre de $3,177 \cdot 10^{-3}$ mm/ans.

Les valeurs de résistance de polarisation, par la méthode de polarisation, ont été calculées en utilisant l'équation suivante[5] :

$$R_p = \frac{\beta a * \beta c}{I_{\text{corr}}[2.303(\beta a + \beta c)]}$$

Une résistance de polarisation la plus faible ou on note une valeur de 104,32 KOhm à 0 ppm.

Après l'addition de l'inhibiteur, on remarque que la vitesse de corrosion diminue, et la résistance de polarisation la plus élevée est atteinte 791,58 KOhm pour une concentration de 400 ppm avec une intensité de courant plus petite de l'ordre de 0,030 μA , ce qui représente le pouvoir protecteur du « Pistachia lentiscus » à empêcher le phénomène de la corrosion dans le milieu acide H_2SO_4 .

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, par la méthode de polarisation, ont été calculées en utilisant l'équation suivante [6] :

$$\eta (\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100$$

Où I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ représentent les valeurs de la densité de la corrosion sans et avec inhibiteur respectivement. L'efficacité inhibitrice η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour une concentration 400 ppm à une valeur de 89,16 % [7]. Et les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) sont modifiées par l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

IV.3.2 Huile de l'Eucalyptus

IV.3.2.1 Polarisation potentiodynamique (Tafel)

Les courbes de polarisation obtenus après l'injection de l'huile d'Eucalyptus à des différentes concentrations allant de 100 ppm jusqu'à 500 ppm sont représentés dans la figure ci-dessous.

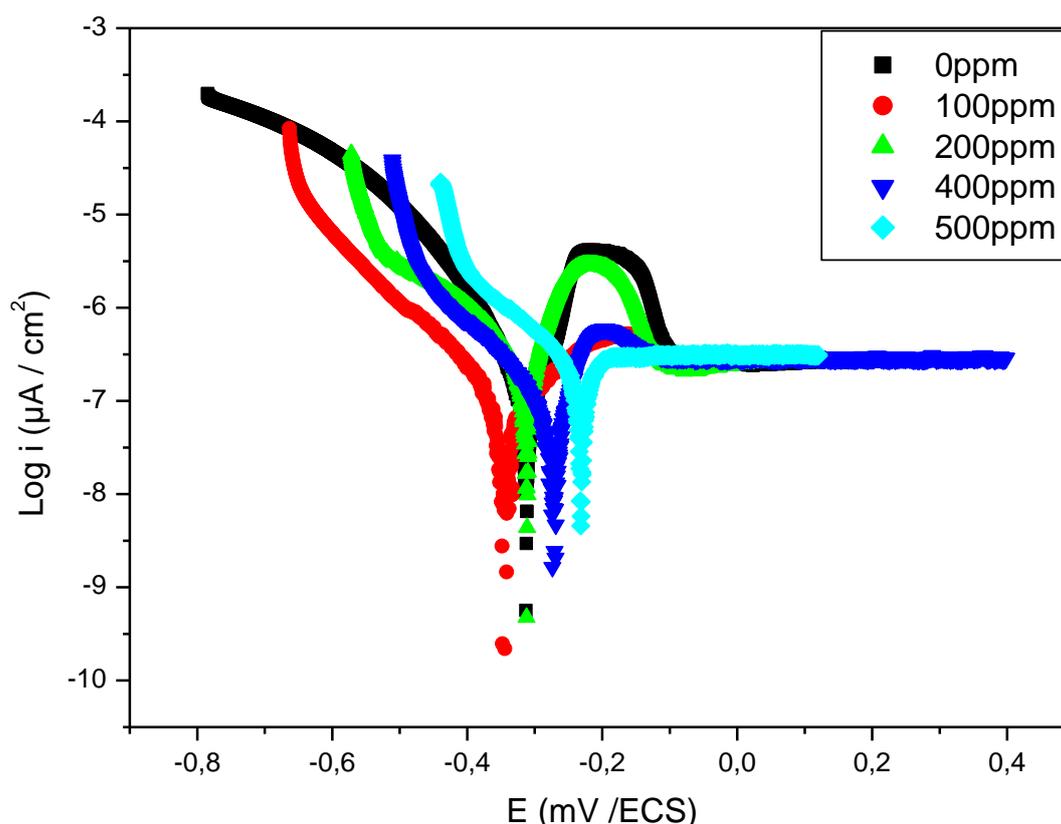


Figure (IV.5): Courbe de polarisation de l'acier inoxydable à l'échelle logarithmique dans 0,1M H_2SO_4 en absence et en présence de l'Eucalyptus à différentes concentrations

On remarque que les courbes de polarisation ont la même allure et indiquent un déplacement des valeurs de potentiel de corrosion vers le domaine anodique avec concentration croissante. Donc « l'Eucalyptus » se comporte comme un inhibiteur anodique dans l'intervalle entre 100 ppm à 500 ppm [8].

Les résultats de l'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable dans 0,1M de H_2SO_4 avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.4) : Paramètres électrochimiques obtenus par les courbes de polarisation de l'acier inoxydable dans H_2SO_4 à 0,1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'inhibiteur d'Eucalyptus.

[C]	E_{corr} (mv)	I_{corr} (μA)	B_a (mv)	B_c (mv)	V_{corr} (mm/ans)	R_p (KOhm)	E %
0 ppm	-312,804	0,277	150,2	119,5	$3,177 \cdot 10^{-3}$	104,32	/
100 ppm	-344,158	0,103	163,5	132,5	$2,841 \cdot 10^{-3}$	308,53	62,81
200 ppm	-312,210	0,086	176,3	236,5	$1,333 \cdot 10^{-3}$	509,60	68,95
400 ppm	-270,647	0,073	99,8	142,0	$0,975 \cdot 10^{-3}$	348,61	73,64
500 ppm	-231,963	0,147	145,7	112,1	$1,16885 \cdot 10^{-3}$	187,14	46,93

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique (**tableau IV.4**) montrent que l'augmentation de la concentration de l'huile d'Eucalyptus diminue la vitesse de corrosion, augmente la vitesse de transfert de charge et diminue le courant de corrosion jusqu'à la concentration de 400 ppm ou enregistre une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre 73,64 %. Ce qui traduit la formation d'un filtre inhibiteur à l'interface et d'empêcher par conséquent le phénomène de la corrosion [9].

Les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) sont modifiées par l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

IV.4 Comparaison des performances des deux huiles utilisées

Tableau (IV.5) : Comparaison entre l'huile essentielle de l'Eucalyptus et l'huile de Pistachia Lentiscus sur la corrosion de l'acier inoxydable dans le milieu acide (H_2SO_4)

Réf.	Inhibiteur	Milieu	Métal	Technique	E(%)

				es	
Milieu H₂SO₄					
/	PISTACHIA LENTISCUS 	0,1M H ₂ SO ₄	Acier inoxydable	PPD	89,16% à 400ppm
/	EUCALYPTUS 	0,1M H ₂ SO ₄	Acier inoxydable	PPD	73,64 % à 400 ppm

D'après le tableau comparatif on remarque que l'efficacité de l'huile essentielle de Pistachia Lentiscus sur l'acier inoxydable et dans un milieu acide est supérieure par rapport à celle de l'huile essentielle de l'Eucalyptus.

IV.5 Caractérisation des surfaces de l'acier inoxydable avec le microscope optique

La caractérisation optique de l'acier inoxydable a essentiellement été réalisée grâce au microscope optique (MO). Il permet d'analyser la présence de la couche de corrosion sur l'électrode et d'obtenir des informations sur sa surface avant et après injection d'une concentration de 400 ppm de l'huile de Pistachia Lentiscus. Un exemple des images est présenté sur la **figure (IV.6)**.

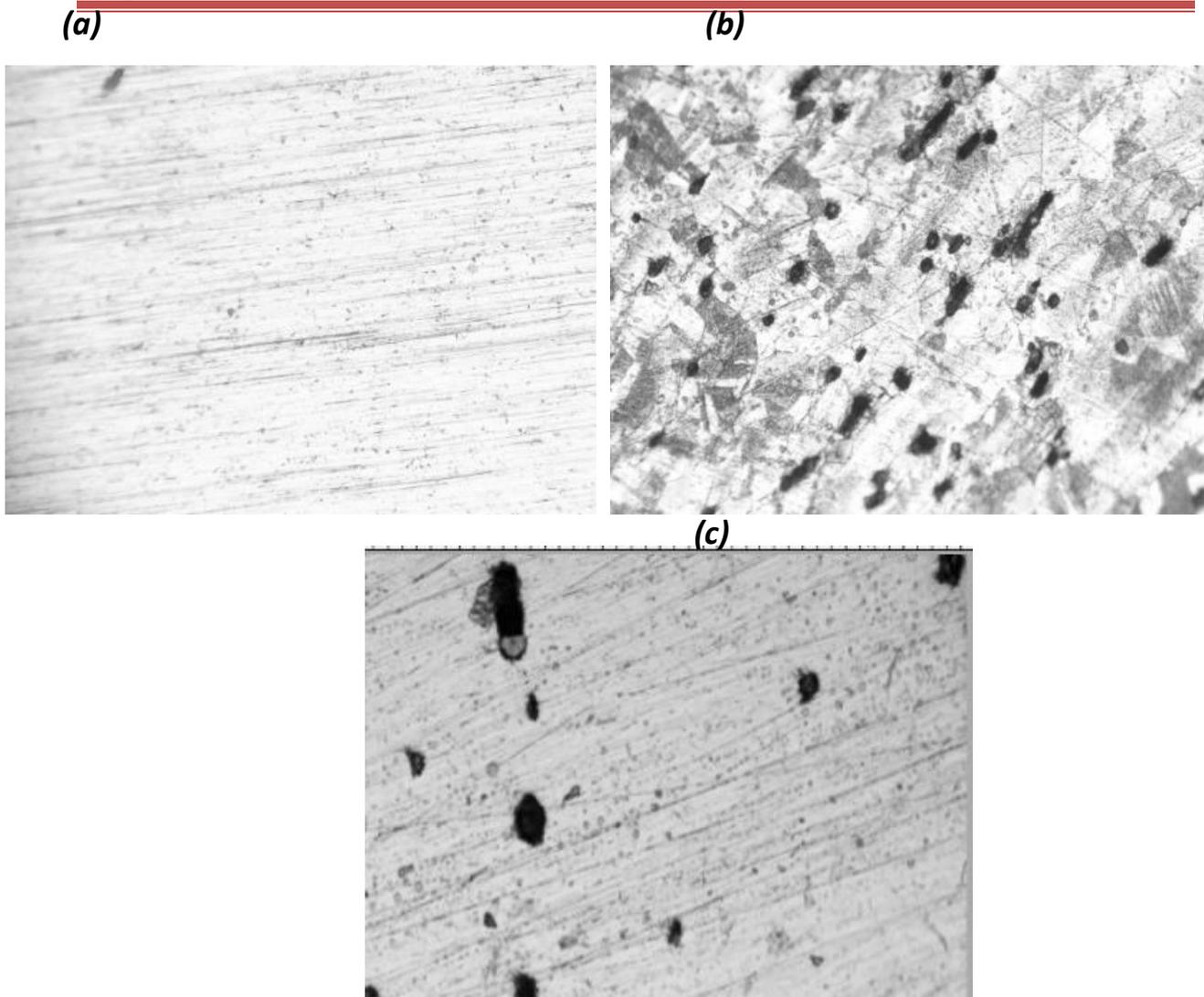


Figure (IV.6) : Vue en microscope optique grossissement 500X, de la surface de l'acier X2CrNi18-09, (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion dans 0,1M d'acide sulfurique sans inhibiteur, (c) l'immersion dans 0,1M d'acide sulfurique avec inhibiteur

Cette observation microscopique confirme que le type de corrosion est une corrosion par piquûre.

Dans le cas de milieu acide sulfurique sans inhibiteur (**figure IV.6.b**), on observe un alignement des piqûres sombres noires et profondes de différentes tailles sur la surface de l'acier qui suivent le sens de polissage [1], ceci peut s'expliquer par le fait que la corrosion par piqûres est plus susceptible de se propager dans les zones de défauts mécaniques ou microstructuraux. Le reste de la surface présente des petites piqûres.

La **figure (IV.6.c)** présente l'influence de l'inhibiteur sur la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable en milieu acide sulfurique. Il est clair que la densité, la taille et la profondeur des piqûres diminuées après l'ajout d'une la concentration de 400 ppm de l'inhibiteur Pistachia lentiscus [10].

IV.6 Comparaison de l'efficacité de l'huile essentielle de Pistachia de Lentiscus avec d'autres huiles

Tableau (IV.6) : L'effet inhibiteur de corrosion des extraits naturels de plantes sur les aciers dans le milieu acide (H_2SO_4)

Réf	Inhibiteur	Milieu	Métal	Techniques	E(%)	Année
Milieu H_2SO_4						
[11]	COMBRETUM BRACTEOSUM LEAVES 	1M H_2SO_4	Acier Ordinaire	Gravimétrie, HE	74,76% à 4000 ppm	2009

[12]	<p style="text-align: center;">ALOE VERA</p> 	<p>1M H₂SO₄</p>	<p>Acier Inoxydable</p>	<p>BE, SIE, PPD MEB, HPLC</p>	<p>98% à 30% v/v</p>	<p>2015</p>
/	<p style="text-align: center;">PISTACHIA LENTISCUS</p> 	<p>0,1M H₂SO₄</p>	<p>Acier inoxydable</p>	<p>PPD</p>	<p>89,16% à 400 ppm</p>	<p>2024</p>

LES REFERENCES :

- [1] F. BENAÏSA « Etude de la corrosion aqueuse d'un acier inoxydable dans différents milieux » Mémoire de master académique, Université Mohammed Kheider de Biskra (Algerie) 2017.
- [2] E. E. Oguzie, Y. Li, F. H. Wang, Effect of surface nanocrystallization on corrosion and corrosion inhibition of low carbon steel: synergistic effect of methionine and iodide ion, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, pp. 6988_ 6996.
- [3] P. B. Raja and M.G. Sethuraman, Naturel products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media- a review, *Mater. Lett.*, vol 62 n°1, Art. n°1, 2008.
- [4] OULABBAS Amel « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires Dans deux milieux acides » Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (Algerie) 2019.
- [5] G.V.K. William, C. Harish, S.V. Ezhil, S. Kalavati, K.S. Rajam: *Thin Solid Films*, 514 (2006) 204-211.
- [6] K.Bouzid1, R.Lamari, N.E.Beliardouh, C.Nouveau, B.Biswas *Metallurgical and Materials Engineering*; Vol 27 (3) 2021 p. 379-409
- [7] G. Quartarone, G. Moretti, T. Bellomi, G. Capobionco, A. Zingales, Using indole to inhibit copper corrosion in aerated 0.5M sulphuric acid, *Corrosion Science*, Vol. 54, 1998, pp. 606.
- [8] E. McCafferty, N. Heckermann, Double Layer Capacitance of iron and Corrosion Inhibition with PolymethyleneDiamines, *Electrochemical Society*, Vol. 119, Issue 2, 1972, p. 146-154.
- [9] A. GHARBI, A. HIMOUR, S. ABDERRAHMANE and K. ABDERRAHIM « Inhibition Effect of 2,2'-bipyridyl on the Corrosion of Austenitic Stainless Steel in 0.5M H₂SO₄ »

Les références bibliographie

ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY, Badji Mokhtar University Annaba (Algerie) 2017.

[10] A. OULABBAS and S. ABDERRAHMANE «Natural extract of *Opuntia ficus indica* as green inhibitor for corrosion of XC52 steel in 1M H₃ PO₄ » To cite this article 2019 Mater. Res. Express 6 015513.

[11] P.C. Okafor, I. Uwah, O.O.Ekerenamet U.J.Ekpe, «Combretum bracteosum extracts as ecofriendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium» Pigment and Resin Technology, vol. 38, pp. 236-241, 2009.

[12]M. Mehdipour, B.Ramezanzadeh et S.Y.Arman, «Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄,» Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 21, pp. 318-327, 2015.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition contre la corrosion de l'acier inoxydable « X2CrNi 18-09 » utilisé, en raison de ses propriétés intéressantes, il dure longtemps, résiste à la rouille, à la chaleur et à la corrosion, par deux inhibiteurs naturels différents qui sont « l'huile essentielle d'Eucalyptus » et « L'huile essentielle de Pistachia Lentiscus ».

Avant d'étudier l'inhibition de la corrosion, nous avons effectué une étude qualitative de différents milieux agressifs. L'inhibiteur est un moyen efficace pour la protection contre la corrosion et pour atteindre notre objectif, nous avons effectué au niveau du laboratoire de l'université Badji Mokhtar- Annaba une série de mesures électrochimiques : potentiel de circuit ouvert, spectroscopie d'impédances électrochimiques et courbes de polarisation, pour chaque inhibiteur avec des concentrations différentes pour voir l'influence de la concentration sur l'efficacité et la nature d'inhibiteur.

Nous pouvons résumer les principaux résultats de cette étude comme suit :

- Les résultats obtenus par les courbes de polarisation ont démontré que les inhibiteurs utilisés ont une influence positive contre la corrosion de l'acier inoxydable. Cette influence traduit par La diminution de la vitesse de corrosion, l'intensité de courant de corrosion et l'augmentation de la résistance de polarisation R_p par rapport aux résultats obtenus par l'échantillon, sans inhibiteur.
- L'évolution des paramètres de courbes de polarisation ont démontré que la concentration d'inhibiteur a une influence sur leur efficacité. Chaque fois la concentration augmente, il y a une diminution de la vitesse de corrosion et l'intensité de courant cependant une augmentation de la résistance de polarisation jusqu'à une valeur optimale.
- La nature d'inhibiteur démontré par l'évolution les pics des courbes de Polarisation au cours de changement de concentration. Les deux inhibiteurs utilisés se comportent comme des inhibiteurs anodiques.
- Les résultats déterminés par les courbes de polarisation ont démontré que la

meilleure efficacité pour « L'Eucalyptus » 73,64 % avec une concentration de

400 ppm.

- La meilleure efficacité « d'huile essentielle de Pistachia Lentiscus » correspondante à 400 ppm avec une valeur de 89,16 %.
- Entre ces deux inhibiteurs la meilleure inhibition par « l'huile essentielle de pistachia lentiscus » avec la plus grande efficacité.
- L'observation au microscope optique d'échantillon à différents états montre que le type de corrosion est corrosion par piqûre, la densité et la taille des piqûres diminuent après ajout d'une concentration de l'inhibiteur « Pistachia lentiscus ».

Enfin nous souhaiterions que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs biodégradables. Ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétisés sont toxiques et très coûteux.

