



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيا والهندسة- عنابة-

MEMOIRE

En vue d'obtention du diplôme d'INGÉNIEUR D'ETAT

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

Khawla Tei

Contribution à l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles de l'inule visqueuse sur la corrosion de l'Acier en milieu agressif

Encadré par

MCA. NEDJAH Nawel

ENSTI Annaba

Membres du jury :

MCA. Salima Bendebane

Président

ENSTI ANNABA

MCB. Fatima Zohra Belkacemi

Examineur

ENSTI ANNABA

Année 2025

Remerciements

Avant tout, je Remercier mon Dieu pour toutes les bénédictions de la santé, du succès, de la réussite et de la connaissance qui m'ont permis d'atteindre ce jour.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadrante **Mme Nedjah Nawel** pour son accompagnement, sa disponibilité, ses conseils avisés tout au long de ce travail. Son expertise pour la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à **Mme. TOUHAMI Aicha** pour sa disponibilité et son expérience ont été d'une aide précieuse

Je remercie également les ingénieurs de laboratoire, notamment Madame **Fahima**, Madame **Chahra** Madame **Wafa** et Madame **Sihem**, pour leur accueil, leur soutien technique, leur contribution qui ont facilité la progression de mon projet.

Tous **les enseignants** de département de génie des procédés pour leur tout au long de mon parcours académique.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce travail, je dis un grand merci.

Dédicace

Je dédie mon humble travail à ceux qui ont fait de moi ce que je Suis aujourd'hui,

À ma chère maman « Hayat »

Pour ton amour inconditionnel, tes prières silencieuses, ton soutien sans faille et tes sacrifices quotidiens. Tu es ma force et ma source d'inspiration. ♥

À mon cher papa « Salah »

Pour ton amour constant et tes sacrifices qui m'ont poussé à réussir ♥

À mon frère bien-aimé « Mohamed »

Pour ton affection, ta présence rassurante et ton soutien constant. ♥

Merci d'être toujours là

Je vous aime et je vous souhaite bonheur, santé et succès. ♥

Khawla

Résumé

La corrosion est un phénomène chimique entre un métal et son environnement, entraînant une dégradation et modification de ces propriétés, ce phénomène est réduit avec l'ajout d'inhibiteur. Notre projet basé sur l'étude d'évaluation de l'efficacité d'inhibiteur vert à base d'extrait d'une plante ; l'Inule visqueuse ; appliqué sur l'acier ; un métal destiné pour la construction des bateaux et navires ; dans deux milieux les plus corrosives : l'acide chlorhydrique (HCl 1M) et l'eau de mer. L'extraction des principes actifs de la plante a été effectuée par une méthode hybride innovante combinée la macération et l'ultrason. La méthode gravimétrique (perte de masse) et les méthodes électrochimiques ont été réalisées pour évaluer l'efficacité de cet inhibiteur. Les résultats obtenus ont démontré que l'extrait d'Inule visqueuse est un inhibiteur de corrosion efficace sur ce type de matériaux (Acier). Les taux d'efficacité sont satisfaisants, de 80,95 % en milieu HCl et de 89,71 % en milieu eau de mer confirment le potentiel de cet extrait naturel pour la protection des bateaux et navires en acier.

Mots clé : corrosion - inhibiteur vert – extraction - plante inule visqueuse

Abstract

Corrosion is a chemical phenomenon between a metal and its environment, leading to degradation and modification of its properties, this phenomenon reduced with the addition of inhibitor. Our project based on the study of evaluating the effectiveness of green inhibitor based on extract of a plant; applied to steel, a metal intended for the construction of boats and ships in two of the most corrosive environments: hydrochloric acid and seawater. The extraction of the active ingredients of the plant was carried out by an innovative hybrid method combined maceration and ultrasound. The gravimetric method (loss of mass) and electrochemical methods were carried out to evaluate the effectiveness of this inhibitor. The results obtained demonstrated that the extract of Inula viscous is an effective corrosion inhibitor on this type of materials (Steel). The efficiency rates are satisfactory, 80.95% in HCl medium and 89.71% in seawater medium, confirming the potential of this natural extract for the protection of steel boats and ships.

Keywords: corrosion – green inhibitor – extraction - inula viscous

ملخص

التآكل ظاهرة كيميائية تحدث بين المعدن وبيئته، مما يؤدي إلى تدهوره وتعديل خصائصه، ويمكن الحد من هذه الظاهرة بإضافة مثبط. يعتمد مشروعنا على دراسة تقييم فعالية مثبط أخضر قائم على مستخلص نباتي الإينولا اللزج؛ تم تطبيقه على الفولاذ، وهو معدن مخصص لبناء القوارب والسفن في بيئتين من أكثر البيئات تآكلًا: حمض الهيدروكلوريك ومياه البحر. تم استخلاص المكونات النشطة من النبات بطريقة هجينة مبتكرة تجمع بين النقع والموجات فوق الصوتية. تم استخدام الطريقة الوزنية (فقدان الكتلة) والطرق الكهروكيميائية لتقييم فعالية هذا المثبط. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن مثبط تآكل فعال على هذا النوع من المواد (الفولاذ). معدلات الكفاءة مرضية، 80.95% في وسط حمض الهيدروكلوريك و89.71% في وسط مياه البحر، مما يؤكد إمكانات هذا المستخلص الطبيعي لحماية القوارب والسفن الفولاذية.

الكلمات المفتاحية: التآكل – مثبط طبيعي – استخلاص – نبات الإينولا اللزج

Liste des abréviations

Ba : pente de Tafel anodique exprimée en mV

Bc : pente de Tafel cathodique exprimée en mV

C : Concentration

°C : degré Celsius

Dm : perte de masse

E : efficacité

Ea : énergie d'activation sans inhibiteur

Eai : énergie d'activation avec inhibiteur

Ecorr : Potentiel de corrosion.

HCL : solution chlorhydrique

Icorr : densité de courant

Inh : inhibiteur

IR : infrarouge

g : gramme.

m : masse

M : molaire

MEB : Microscopique électronique à balayage

Vcorr : vitesse de corrosion

Rp : Résistance de polarisation.

T : Température

O : taux de recouvrement

Ppm : partie par million

Listes de tableaux

Tableau 1 : type d'inhibiteur	7
Tableau 2 : Classification botanique	10
Tableau 3 : composition chimique d'acier	11
Tableau 4 : nature de processus.....	14
Tableau 5 : l'efficacité inhibitrice	17
Tableau 6 : les coefficients d'isothermes	17
Tableau 7 : Interprétation de TAFEL	20
Tableau 8 : Composition chimique d'acier dans 3 milieux à partir du MEB.....	21
Tableau 9: les valeurs de rugosité	23
Tableau 10 : l'efficacité inhibitrice de l'acier	24
Tableau 11 : Les valeurs de rugosité	25
Tableau 12 : Les valeurs de coefficient de corrélation pour chaque type d'isotherme	26
Tableau 13 : l'efficacité d'inhibiteur de 100, 200,400 à différente température	27

Liste de figures

Figure 1 : Corrosion galvanique d'une hélice d'un bateau.....	5
Figure 2 : Corrosion par piqûres.....	6
Figure 3 : Corrosion caverneuse	6
Figure 4 : Corrosion sous contrainte en milieu marin.....	6
Figure 5 : Plante inule visqueuse	10
Figure 6 : Machine de découpe.....	11
Figure 7 : Polisseuse.....	11
Figure 8 : extraction hybride (macération et ultrason)	12
Figure 9 : Solution inhibitrice de 0, 100, 200, 400 ppm.....	12
Figure 10 : Microscopie électronique à balayage (MEB)	14
Figure 11 : Microscope optique.....	15
Figure 12 : Profilomètre.....;	15
Figure 13 : Variation de perte de masse et vitesse de corrosion d'acier sur HCL.....	16
Figure 14 : Type d'isotherme (Temkin)	17
Figure 15 : droit d'Arrhenius variation de $\ln(V_{cor}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	17
Figure 16 : Droite d'Arrhenius $\ln\left(\frac{V_{cor}}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$	18
Figure 17 : Courbe de TAFEL pour l'acier en milieu HCl 1M	18
Figure 18 : Diagramme de Bode	19
Figure 19 : Courbe de Nyquiste.....	20
Figure 20 : Topographie de surface d'acier avec microscope optique	21
Figure 21 : Surface d'acier	22
Figure 22 : Variation de perte de masse et vitesse de corrosion d'acier sur milieu marine.....	23
Figure 23 : Topographie de surface d'acier avec microscope optique	24
Figure 24 : topologie de surface d'acier.....	24
Figure 25 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir et Frumkin	25
Figure 26 : variation d'efficacités de rendement selon la température et concentration.....	26

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre I : Description de l'entreprise et problématique

I-1- Description de l'entreprise du stage..... 3

1-2-Processus de fabrication.....3

I-3-Problématique.....4

Chapitre II : État de l'art et Recherche bibliographique

II-1 - Etude de la corrosion des matériaux de construction des bateaux et navires.....5

II -1-Définition de la corrosion.....5

II -1-2- Mécanisme de la corrosion marine.....5

II -2- Types de corrosion5

II -2 -1- Corrosion localisée 5

II -2-2- Corrosion uniforme6

II-3 Protection7

II-3 -1- Protection cathodique.....7

II-3 -2- Revêtements protecteurs.....7

II-4 - Application des inhibiteurs.....7

II-4-1- Inhibiteur organiques et leurs Mécanisme d'action électrochimique.....7

II-4 -2- Type d'adsorption d'inhibiteur7

II-4 -3-Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (Isothermes d'adsorption) ...8

II -4-4- Effets de la température sur l'inhibiteur9

II -4-5- La biodégradabilité des inhibiteurs verts10

II-5- Etude botanique de plante inule visqueuse10

Chapitre III : Solutions proposées et expérimentations menées

Introduction

III -1- Présentation et préparation des échantillons.....11

III -1-1 : composition chimique de métal11

III -1-2 : Préparation de métal11

III -2- Préparation de l'extrait de la plante inule visqueuse.....	12
III -3- préparation de solution inhibitrice.....	12
III -4- Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	12
III -4- 1 Méthode gravimétrique (Méthode de la perte de masse)	12
III -4- 2- Méthode électrochimiques	13
III -4-3- Microscopie Électronique à Balayage (EDS)	14
III-4-4- Microscopes optiques.....	14
III -4-5 -Profilomètre	14

Chapitre IV : Évaluation, discussion des résultats

IV-1- L'extrait	15
IV-1-1- Rendement d'extraction.....	15
IV-2- Perte de masse (Part 1 : milieu HCL :)	15
IV-2-1- Effet de concentration	16
IV-2-2-Effet de Température	18
IV-3- Méthode électrochimique.....	19
IV-3-1- Courbe de polarisation TAFEL.....	19
IV-3-2- L'impédance	20
IV-4- Spectrométrie de Dispersion d'Énergie des Rayons X	21
IV-5-Microscope optique	22
IV-6- Rugosité.....	23
IV-7- Perte de masse (Partie 2 : eau de mer).....	24
IV-8-Microscope optique	24
IV-9- Rugosité	25
IV-10- Effet de concentration sue efficacités d'inhibiteur (type d'isotherme).....	26
IV-11- Effet de température sur l'effet d'inhibiteur	26

CONCLUSION GENERALE.....	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIE	29

Introduction générale

Depuis l'usage des composants métalliques dans la construction navire, la corrosion devient un défi majeur pour l'industrie maritime. Aujourd'hui, avec l'évolution des bateaux modernes intégrant des systèmes mécaniques et électroniques complexes, la préservation de l'intégrité des matériaux, en particulier l'acier, devient essentielle pour garantir la fiabilité et la sécurité en mer. Cette problématique s'aggrave davantage lorsque ces matériaux sont exposés à des environnements particulièrement agressifs tels que les milieux marins et acides, notamment les solutions d'acide chlorhydrique (HCl), fréquemment rencontrées dans les processus de nettoyage ou de maintenance.

Plusieurs facteurs peuvent accélérer la corrosion à bord des bateaux :

Eau de mer : milieu riche en des ions qui favorisée la réaction électrochimique oxydoréduction responsable à la dissolution de métal.

Humidité : plus l'humidité élevée plus le risque de corrosion augmente, car il fournit un film d'eau sur la surface de métal qui provoque le phénomène de corrosion.

Température : la réaction de corrosion est endothermique donc l'augmentation de température accélérer la réaction chimique de corrosion.

Métaux utilisés : selon la résistance des métaux utilisée, par exemple l'aluminium est plus résiste à la corrosion que l'acier.

Pollution : en raison des déchets dans l'eau ou dans l'air comme les gaz d'échappement, les déchets industriels peut également provoque la corrosion des métaux.

La corrosion peut avoir donc de graves conséquences pour l'état des bateaux ainsi que les propriétaires.

Risques de sécurité : la dissolution de métal grâce à la réaction d'oxydation peut fragiliser les structures et provoquer des fuites donc elle endommager les équipements essentiels à la sécurité du navire.

Coûts élevés : l'échange des pièces corrodées peuvent être très coûteux et prend une tempe.

Dévaluation du bateau : Un bateau présentant des signes de corrosion importante et apparente perd de sa valeur et le rendre moins attrayant.

Il est donc essentiel de comprendre les mécanismes de la corrosion et de mettre en place des stratégies de prévention et de traitement efficaces pour protéger ces bateaux et assurer la sécurité en mer en choisissant des moyens efficaces et durables. Sur ce contexte notre travail expérimental se concentre sur l'utilisation des inhibiteurs naturels de corrosion à base d'extraits de plantes, cette méthode représente un des moyens de lutte contre la corrosion la plus écologique et économique, ces inhibiteurs verts comptent parmi les meilleurs car ils sont efficaces, biodégradables et non toxique pour l'environnement.

En effet notre mémoire est composé de trois chapitres et une conclusion générale :

Chapitre 1 : Description du site du stage : Conserverie ABIDI et l'énoncé de notre problématique.

Chapitre 2 : Consacré à une étude bibliographique joignant la définition et les types de corrosion y compris la méthode de protection par inhibiteur, finalisant cette partie par une étude botanique de la plante inule visqueuse, substrat végétal de choix pour nos expériences.

Chapitre 3 : Solutions proposées et expérimentations menées au niveau de notre laboratoire, cette partie contient la préparation des solutions inhibitrice, préparation du métal (Acier) et les méthodes proposées pour évalue l'efficacité d'inhibiteur.

Chapitre 4 : Évaluation et discussion des résultats obtenus, cette partie contient toutes les interprétations sur l'efficacité, le type d'isotherme, l'effet de température sur le mécanisme d'inhibiteur.

Enfin : Conclusion générale du travail expérimental.

Chapitre 1

Description de l'entreprise et problématique

1-1-Description d'entreprise :

La Conserverie Abidi est une entreprise algérienne fondée en 2002 par Monsieur Mohamed Abidi. Dans la ville de Guelma, elle est sous la forme juridique d'une SARL (Société à Responsabilité Limitée). La société s'est spécialisée dans la conservation des produits alimentaires (tomates et farine)

1-2-Processus de fabrication :

2.1- lavage : se fait en injectant des jets d'eau et des bulles d'air dans des canaux ou des bassins. Le but est d'éliminer toutes les impuretés : terre, parties de plantes, débris végétaux.

2.2- Broyage : Les tomates sont d'abord déchiquetées puis broyées. Elles sont entraînées par une vis sans fin jusqu'aux broyeurs. Le produit obtenu est ensuite récupéré dans des cuves, d'où il est pompé vers l'étape suivante.

2.3 – Préchauffage : Pour faciliter la séparation entre les grains, les peaux et la pulpe, avant le raffinage Le produit broyé est chauffé avec de la vapeur à une température comprise entre 80 et 85 °C. Ce chauffage se fait dans des cuiseurs en inox (échangeurs de chaleur).

2.4 – Passoire : Cette étape permet de séparer les épiluchures du reste du produit, afin de le purifier.

2.5- Pasteurisation : C'est une opération réalisée à l'aide d'un appareil appelé stabilisateur thermique. L'objectif est de garantir la sécurité du concentré de tomate en éliminant toute présence de micro- organismes grâce à un traitement thermique à plus de 90°C pendant quelques secondes.

2.6 -Extraction –Raffinage : La purée chauffée passe ensuite dans des qui séparent la peau, les pépins et les fibres grossières. On obtient une purée fine et homogène, appelée aussi jus de tomate raffiné.

2.7 : Concentration (Évaporation) : Le jus raffiné est ensuite concentré sous vide dans des évaporateurs (souvent à effet multiple) pour réduire sa teneur en eau.

2.8 : Remplissage et sertissage : Le concentré pasteurisé est versé automatiquement à chaud dans des boîtes métallique préalablement stérilisées. L'opération de fermeture (sertissage) est réalisée sous vide afin de protéger le contenu contre toute contamination ou détérioration microbienne. Les boîtes doivent être fermées hermétiquement avec des couvercles propres et pasteurisés. À la sortie de la machine de sertissage, un marquage est effectué : il indique la date de la fabrication, la date de péremption et le numéro de lot.

2.9- Stérilisation et refroidissement

Les boîtes passent dans un tunnel de stérilisation d'environ 6 mètres de long. Elles sont arrosées d'eau très chaude à 92°C pendant 8 minutes.

En fin de parcours, un système de refroidissement est appliqué pour stabiliser la température du produit et préserver sa qualité.

1-3- Problématique

La dégradation de matériaux par l'effet de corrosion présente un grand enjeu dans le secteur de construction des bateaux et navires, cette perte économique affecte la performance et la durabilité de ce secteur.

L'utilisation des inhibiteurs synthétiques posent des risques très importants pour la santé et l'environnement, ils sont non biodégradables, s'accumulent dans l'environnement et peuvent persister longtemps causant ainsi une pollution chronique. Devant ce problème de pollution, ces inhibiteurs synthétiques ne peuvent pas être rejetés directement dans la nature, ils doivent suivre des procédures strictes de gestion des déchets chimiques pour s'en débarrasser nécessitant ainsi des coûts supplémentaires.

Chapitre II :

État de l'art et Recherche bibliographique

II-1 - Etude de la corrosion des matériaux de construction des bateaux et navires

II -1-1-Définition de la corrosion

La corrosion est une dégradation des métaux et ces propriétés par une réaction chimique (oxydoréduction) avec l'environnement, telle que :

La réaction d'oxydation : $Fe + 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$ (dissolution de métal)

La réaction de réduction d'hydrogène : $2H^+ \rightarrow H_2 + 2e^-$

En milieu marin, ce phénomène est particulièrement préoccupant en raison de la présence d'eau salée, d'humidité et d'autres facteurs qui accélèrent la corrosion. Il existe plusieurs formes de corrosion, chacune ayant ses propres caractéristiques et causes. Les principaux modes de corrosion sont tous susceptibles de se produire. Les particularités de l'eau de mer induisent cependant aisément la corrosion par piqûres et la corrosion cavernueuse, favorisées par les ions chlorures, la corrosion galvanique, favorisée par la conductivité électrique élevée, et la biocorrosion, favorisée par l'activité biologique. Enfin, la corrosion marine se déroule de façon différente selon que le métal est immergé en permanence, en alternance avec des périodes de séchage, etc. [1]

II -1-2- Mécanisme de la corrosion marine

Le milieu marin est fortement corrosif en raison de sa richesse en ions en particulier les ions chlorure (Cl^-), qui favorisent les réactions électrochimiques responsables de la corrosion. De plus conductivité électrique de l'eau de mer est élevée due à la présence de nombreux sels dissous qui accélère le transfert des électrons et des ions, facilitant ainsi les réactions de corrosion.

II -2- Types de corrosion

II -2 -1- Corrosion localisée

- **Corrosion galvanique**

Ce type de corrosion se produit lorsque deux métaux différents sont en contact en présence d'un électrolyte (comme l'eau salée). Le métal le moins noble (l'anode) se corrode, tandis que le métal le plus noble (la cathode) est protégé. Sur un bateau, si une hélice en bronze est en contact avec une coque en aluminium, l'aluminium va se corroder plus rapidement. [1]

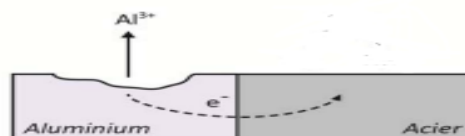


Figure 1 : Corrosion galvanique d'une hélice d'un bateau

- **Corrosion par piqûres**

apparition de petites cavités localisées à la surface du métal. Elle est provoquée par la présence d'ions chlorure qui attaquent le métal de façon hétérogène. [1]



Figure 2 : Corrosion par piqûre

- **Corrosion caverneuse**

La corrosion en forme de cavité se produit dans les espaces restreints ou ardues d'accès, où le flux d'oxygène est restreint. On la retrouve fréquemment dans les joints, les rondelles ou encore dans les crevasses étroites. Ce genre de corrosion est susceptible d'affecter des composants comme les boulons et les écrous placés dans des endroits mal aérés, comme à l'intérieur d'une coque ou d'un moteur. [1]



Figure 3 : Corrosion caverneuse

- **Corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte se produit lorsqu'un métal est soumis à une tension mécanique (par exemple, une charge ou une flexion) dans un environnement corrosif. Elle peut entraîner des fissures et des ruptures soudaines. Les haubans (les cordages) en acier inoxydable, soumis à des tensions importantes, peuvent être fragilisés par la corrosion sous contrainte en présence de sel marin.



Figure 4 : Corrosion sous contrainte en milieu marin

II -2-2- Corrosion uniforme

La corrosion attaque toute la surface de métal de manière homogène.

II-3 Protection

II-3 -1- Protection cathodique

C'est une méthode efficace pour prévenir la corrosion galvanique. Elle consiste à utiliser des anodes sacrificielles, qui sont des pièces métalliques plus électronégatives que les autres

parties du bateau. Les anodes se corrodent à la place des autres métaux, protégeant ainsi la coque, l'hélice et d'autres éléments importants. [2]

II-3 - Application des inhibiteurs

II-3-1- Mécanisme d'action électrochimique

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal comme l'azote, l'oxygène, le soufre. Le rôle de l'inhibiteur est de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions oxydation et réduction ou les deux. Cette diminution est due au type d'inhibiteur qu'il soit cathodique, anodique ou mixte [3].

-Inhibiteur anodique : ralentir la réaction d'oxydation par la formation de film passive qui bloque la dissolution du métal.

-Inhibiteur cathodique : ralentir la réaction réduction d'hydrogène à la cathode.

-inhibiteur mixte : l'inhibiteur influencé par les deux réactions électrochimiques. Si les deux pentes Ba et Bc augmentée.

Ces derniers sont spécifiés par les pentes de TAFEL cathodique et anodique.

Tableau 1 : Type d'inhibiteur

Type d'inhibiteur	Pente anodique	Pente cathodique
Inhibiteur cathodique	Peu effectue	La pente cathodique avec l'ajoute d'inhibiteur est supérieure que sans inhibiteur
Inhibiteur anodique	La pente anodique avec l'ajoute d'inhibiteur est supérieure que sans inhibiteur	Peu effectue
inhibiteur mixte	La pente anodique avec l'ajoute d'inhibiteur est supérieure que sans inhibiteur	La pente cathodique avec l'ajoute d'inhibiteur est supérieure que sans inhibiteur

Des inhibiteurs synthétiques utilisés en milieu riche par les ions de chlorure :

Nom d'inhibiteur	Efficacité	Incontiente
Mélange de polyaspartate et molybdate plus sulfate de zinc	97 % [4]	Le molybdate est toxique. Cout de production est très élève.
Sels d'ammonium quaternaires	93 % [5]	Toxique et peu biodégradable.
les amines grasses	85% -95 % [6]	Toxicité très élève et non biodégradable

II-3-2- Type d'adsorption d'inhibiteur :

L'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de métal obit à deux types :

a)-Adsorption physique :

Est une adsorption faible avec des interactions électrostatique de type Van Der Waals. [7].

b)-Adsorption chimique : est un processus irréversible et spécifique pour chaque métal et rapide qui augmentée l'efficacité de l'inhibiteur. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales « d » du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables et forts [7].

II-3 -3- Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (Isothermes d'adsorption) :

- **Isotherme de Langmuir :** Ce modèle suppose que chaque cite sur la surface de métal adsorbe juste une seul molécule d'inhibiteur. [8]

$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (\text{Eq 1}) \quad \text{avec :}$$

θ : Le taux de recouvrement. C : La concentration K : Le coefficient d'adsorption.

- Isotherme de Temkin :

Indique une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement, cela indique que l'adsorption est moins favorable au fur et à mesure que la surface se couvre. [9]

$$\Delta H_{\text{Ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - r \theta \quad [9] \quad (\text{Eq 2})$$

Ou bien : $\theta = \frac{r}{RT} \ln C_e + \frac{r}{RT} \ln K \quad [9] \quad (\text{Eq 3})$

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$: l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro.

ΔH_{Ads} : L'enthalpie d'adsorption.

r : Paramètre de Temkin

θ : taux de recouvrement

- Isotherme de Frumkin

Il faut prendre en compte les interactions entre les molécules adsorbées ce que l'isotherme de Langmuir ne considère pas.

$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} \quad (\text{Eq 4})$$

a : Une constante d'interaction entre particules adsorbées

K : Le coefficient d'adsorption.

C : concentration d'inhibiteur

- **Isotherme de Freundlich** Ce modèle basé sur le principe de formation plusieurs couches sur la surface de métal et les sites d'adsorption sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

$$\text{Log } \theta = \log K + \frac{1}{n} \log C_{inh} \quad (\text{Eq 5})$$

K : constante d'adsorption **n** : paramètre lié à l'intensité d'adsorption

- **Isotherme EL-awady** : Ce terme est largement utilisé pour décrire et interpréter le processus d'adsorption des molécules inhibitrices sur les surfaces métalliques. et permet de déduire le nombre d'espèces d'inhibiteur adsorbées sur un site actif.

Le modèle est présentée par :
$$\log \left(\frac{0}{1-0} \right) = \log K + y \log C \quad (\text{Eq 6})$$

K : la constante d'équilibre du processus d'adsorption ($K_{ads} = K1/y$)

Y : le nombre de molécules d'inhibiteur occupant un site actif donné [10].

III -3-4- Effets de la température sur l'inhibiteur :

Pour comprendre le mécanisme de fixation d'inhibiteur sur la surface de metal on va varier la température de milieu corrosive, et selon la loi d'**Arrhenius** qui permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation et L'enthalpie et l'entropie. [11]

- **l'énergie d'activation** : L'énergie d'activation est la quantité minimale d'énergie nécessaire pour qu'une réaction chimique avance. Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la vitesse de la réaction est lente. [11] déterminer par l'équation d'Arrhenius

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

A : une constante. **R** : la constante des gaz parfait. **T** : la température absolue.

Si énergie d'activation en présence d'inhibiteur (E_{ai}) est supérieure à l'énergie d'activation sans inhibiteur (E_a) cela indique que la présence de l'inhibiteur a augmenté la barrière énergétique pour ralentit la corrosion.

-**Energie libre d'adsorption** : $\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \ln (55.5K)$

$\Delta G^{\circ}_{ads} \leq 20 \text{ KJ. mol}^{-1}$: Adsorption physique [12]

$\Delta G^{\circ}_{ads} \leq -40 \text{ KJ. mol}^{-1}$: Adsorption chimiques [12]

- **L'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a)**

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius : $V_{cor} = \frac{RT}{NH} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}a}{RT}\right)$

$$\text{Log} \left(\frac{V_{\text{cor}}}{T} \right) = \frac{-\Delta H^\circ a}{2.303 R T} + \frac{\Delta S^\circ a}{2.303 R} + \text{log} \left(\frac{R}{N h} \right)$$

T : La température absolue (k) V_{cor} : Vitesse de corrosion.

ΔS : L'entropie h : Constant de Planck N : nombre D'Avogadro

Si $\Delta H < 0$: réaction exothermique. Ou $\Delta H > 0$ réaction endothermique.

$\Delta S > 0$ une réaction ou le désordre augmente ceci explique l'adsorption des molécules inhibitrices sur le métal associé. [13]

$\Delta S < 0$ cela indique une diminution de désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactive en complexe active inhibiteur et métal. [13]

III -3-5- La biodégradabilité des inhibiteurs verts

La biodégradabilité est un critère essentiel pour mesurer l'impact écologique d'un produit organique. L'inhibiteur vert à base d'inule visqueuse se comporte comme un produit biodégradable, lorsqu'il se décompose naturellement après usage, ne rejette pas de substances nocives à l'environnement. Ce critère dépend à la fois de la capacité du produit à se dégrader et de la vitesse à laquelle cette décomposition se fait dans la nature. Par exemple, une simple feuille de la plante inule visqueuse, peut se décomposer entièrement en quelques semaines, ce qui en fait un bon exemple de produit biodégradable

II-5- Etude botanique de plante inule visqueuse

Tableau 2 : Classification botanique d'inule visqueuse :

Le Règne	Classe	Ordre	Famille	Genre
Plante	Magnoliopsida	Asterales	Asteraceae	Dittrichi

-Caractéristiques : La plante possède une tige dressée, très ramifiée, couverte de poils glanduleux libérant une résine au fort parfum de camphre. Sa racine est pivotante, visqueuse et odoriférante, atteignant jusqu'à 30 cm. Les feuilles, alternes et lancéolées, sont glanduleuses et denses. Les fleurs, regroupées en capitules de 10 à 20 mm, présentent des tubes jaune orangé et des pétales jaunes. Le fruit est sec, contenant une seule graine. [14]



Figure 5 : Plante inule visqueuse

Chapitre III

Solutions proposées et expérimentations menées

Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'extraction d'un inhibiteur naturel à partir d'une plante « l'Inule visqueuse », connue pour ses propriétés biologiques intéressantes. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de cet extrait végétal comme inhibiteur de corrosion, notamment sur les métaux exposés à des environnements agressifs, en milieu HCL (1M) et en milieu marin. L'effet inhibiteur est évalué à l'aide des techniques électrochimiques et pondérales.

III -1- Présentation et préparation des échantillons

III -1-1 : composition chimique de métal

Tableau 3 : Composition chimique de l'acier

Elément	Fer	Carbone	magnésium	silicium	soufre	Phosphore
Teneur	Majoritaire	0.14-0.20%	0.30 -0.60%	<0.40%	<0.045%	<0.045%

III -1-2 : Préparation de métal :

Le découpage du métal en petits morceaux a été réalisé au département de métallurgie à l'université Badji Mokhtar Annaba par un appareil de type « servocut 301 ». Les échantillons ont subi un polissage réalisé par une polisseuse avec du papier abrasif, de granulométries décroissantes (180-400-600-800-1000-1200-4000)



Figure 6 : Machine de découpe



figure 7 : Polisseuse

III -2- Préparation de l'extrait de la plante inule visqueuse

L'extraction des principes actifs a été réalisée par une méthode hybride combinant entre la macération et l'ultrason :

Principe de macération : La macération est une méthode d'extraire les composés solubles (les principes actifs), consiste à laisser séjourner la poudre de la plante dans un solvant à froid.

Protocole : Dans un bécher on dispose 20 g de poudre d'inule visqueuse dans 100 ml d'éthanol pendant 48h.

Principe d'ultrason : les ondes endommagent les parois cellulaires de plante qui facilite la libération des principes actifs dans le solvant.

Protocole : après 48 h de macération de plante dans éthanol, le mélange est placé dans un bain à ultrasons et subit des cycles de 1 minute de sonication suivis de 30 secondes de repos, pendant un total de 45 minutes. Après l'extraction, le mélange est filtré à l'aide d'un papier filtre. Enfin le filtrat est placé dans un rot à vapeur pour obtenir le substrat, tout en récupérant le solvant pur.

$$\text{Rendement} = \frac{m_{\text{initial}} - m_{\text{finale}}}{m_{\text{initial}}} \times 100$$

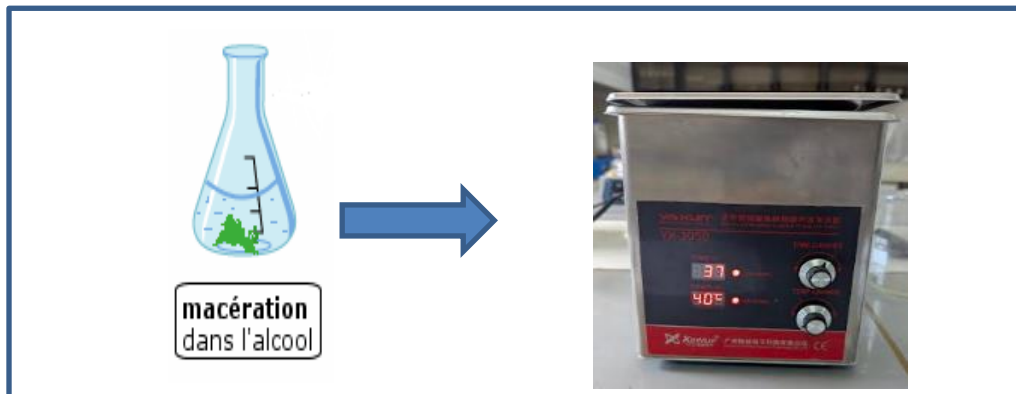


Figure 8 : extraction hybride (macération et ultrason)

III -3- préparation de milieu opérationnelle :

Nous avons commencé par préparer la solution mère d'Inule visqueuse en dissolvant une quantité d'extrait de feuilles d'inule visqueuse dans un volume d'éthanol, dans une fiole jaugée de 1L. Nous avons ensuite complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge afin d'obtenir une solution inhibitrice à une concentration de 1000 ppm.

Nous avons préparé le milieu opérationnelle pour évaluer l'efficacité d'inhibiteur, on a préparé une solution 100% corrosive (HCL 1M et eau de mer sans inhibiteur) et des solutions inhibitrice de concentration 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm dans des fioles de 100 ml. Pour cela, nous avons respectivement prélevé 0 ml, 10 ml, 20 ml, 40 ml. Ensuite, nous avons complété chaque fiole avec HCL 1M jusqu'au trait de jauge et autres avec eau de mer jusqu'au trait de jauge afin d'obtenir les concentrations souhaitées.



Figure 9 : Solution inhibitrice de 0, 100, 200, 400 ppm

III -4- Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

III -4- 1 Méthode gravimétrique (Méthode de la perte de masse) :

La méthode de perte de masse consiste à peser un métal avant et après l'avoir exposé à un milieu corrosif, pour mesurer la matière perdue due à la corrosion.

Pert de masse : $Dm = m_i - m_f$ [15]

Dm : Masse perdu m_i : Masse avant immersion m_f : Masse après immersion

Vitesse de corrosion : $V = \frac{Dm}{S \times t}$ [15]

V : vitesse de corrosion S : surface d'échantillon (mm^2) t : temps d'immersion (h)

Efficacités d'inhibiteur : $E = \frac{V_0 - V_t}{V_0} \times 100$ [15]

V_0 : vitesse de corrosion de métal en solution sans inhibiteur.

V_t : vitesse de corrosion de métal en solution avec inhibiteur.

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures 15°C 25°C 30°C

III -4- 2- Méthode électrochimiques :

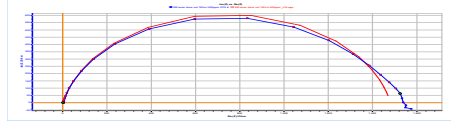
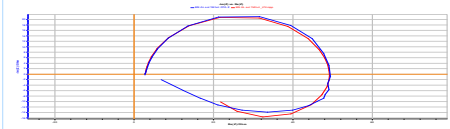
Le dispositif électrochimique comprend une cellule à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence Ag/AgCl et électrode auxiliaire en platine connectée à un potentiostat, avec un logiciel d'acquisition. On applique un potentiel variable sur électrode de travail par rapport à une électrode de référence, Cette méthode permet de déterminer : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances polarisations (Rp).

-Courbe de polarisation (TAFEL) : à partir l'intersection des droites de TAFEL anodique et cathodique on peut déterminer les pentes B_c et B_a et la densité de courant de corrosion I_{corr} et taux de corrosion (Plus la valeur I_{corr} est élevée plus la corrosion est rapide). [16]

-La courbe de Nyquist : représentant l'impédance électrochimique d'un système et son modèle de circuit équivalent. Tel que axe horizontal est la résistance ohmique R_e correspond à la résistance de l'électrolyte HCL (partie réelle) et l'axe vertical correspond à la partie réactive de l'impédance associée à des éléments capacitifs ou inductifs (partie imaginaire). [16]

Selon la forme de courbe on déduire la nature du processus de corrosion et l'effet d'inhibiteur

Tableau 4 : Nature de processus

Étape	Étape de Transfert de Charge	Étape d'Adsorption
La courbe		
Nature de processus	La boucle capacitive due au mouvement des électrons de réaction oxydation et réduction à	-La boucle inductive (basse fréquence) due à Fixation des molécules d'inhibiteur et intermédiaires réactionnels sur la

	travers l'interface métal/solution	surface du métal.
Interprétation	Si le diamètre est grand du demi-cercle ceci indique une grande résistance de transfert de charge (R_t) donc une corrosion plus lente	-Plus le Diamètre du grand demi-cercle (R_t) est petit plus la corrosion élevée.

III -4-3- Microscopie Électronique à Balayage (MEB) :

Est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution d'un échantillon et peut identifier la composition chimique de surface par la spectrométrie de dispersion d'énergie des Rayons X (cette méthode est plus précise que les microscopes optiques). L'appareille utiliser existe à l'école Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie (ENSTI).



Figure 10 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

III-4-4- microscopes optiques : L'appareil est utilisé pour observer le changement sur la surface de l'échantillon avant et après immersion sur le milieu agressif, Le type de microscopie utilisé est une loupe optique Olympus. L'appareille utiliser existe à l'école Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie (ENSTI).



Figure 11 : Microscope optique

III -4-5 Profilomètre

La rugosité est une caractéristique d'état de surface d'un matériau qui n'est pas parfaitement plan ou uniforme à cause des pores ou piquer. L'appareille utiliser existe à l'école Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie (ENSTI).

14

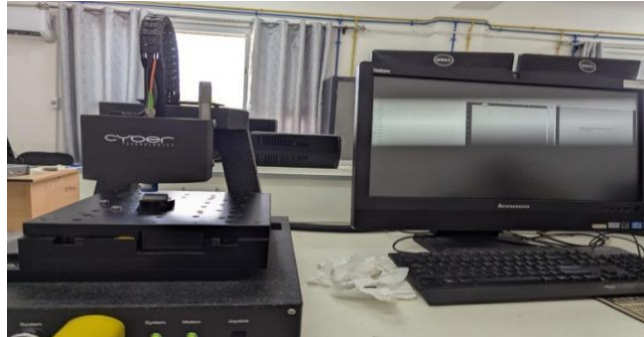


Figure 12 : Profilomètre

Chapitre IV :
Évaluation, discussion des résultats

IV -1- Rendement d'extraction

L'extraction hybride a un rendement élevé car la macération assure le temps de contact suffisant entre la poudre et le solvant et l'ajoute de méthode ultrason renforce et facilite la libération des composés actifs dans le solvant à cause des ondes qui endommagent les parois cellulaires végétales.

$$masse_{initiel} = 20 \text{ g}$$

$$masse_{extrait} = 1.57 \text{ g}$$

$$\text{Rendement} = \frac{m_{poudre} - m_{extrait}}{m_{poudre}} \times 100 = \frac{20 - 1.57}{20} \times 100 = 92.15 \%$$

IV -2- Part 1 : milieu HCL

L'acide chlorhydrique est un acide fort utilisé pour le nettoyage et maintenance des navires pour éliminer les dépôts tenaces comme les dépôts de calcaire dans les circuits de refroidissement ou les échangeurs de chaleur et les résidus organiques ou minéraux dans les canalisations et les systèmes fermés, aussi pour nettoyer les coques ou les parties immergées attaquées par l'encrassement.

Bien qu'il soit efficace pour le nettoyage, l'acide présente un grand risque de corrosion, C'est pour cette raison que l'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans les solutions de HCl est une étape indispensable pour protéger l'acier pendant ces interventions.

IV -2-1- Perte de masse : On pose l'acier avant et après exposition à un milieu corrosif (HCl 1M), pour mesurer la matière perdue à cause de la corrosion, la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibitrice inuline visqueuse.

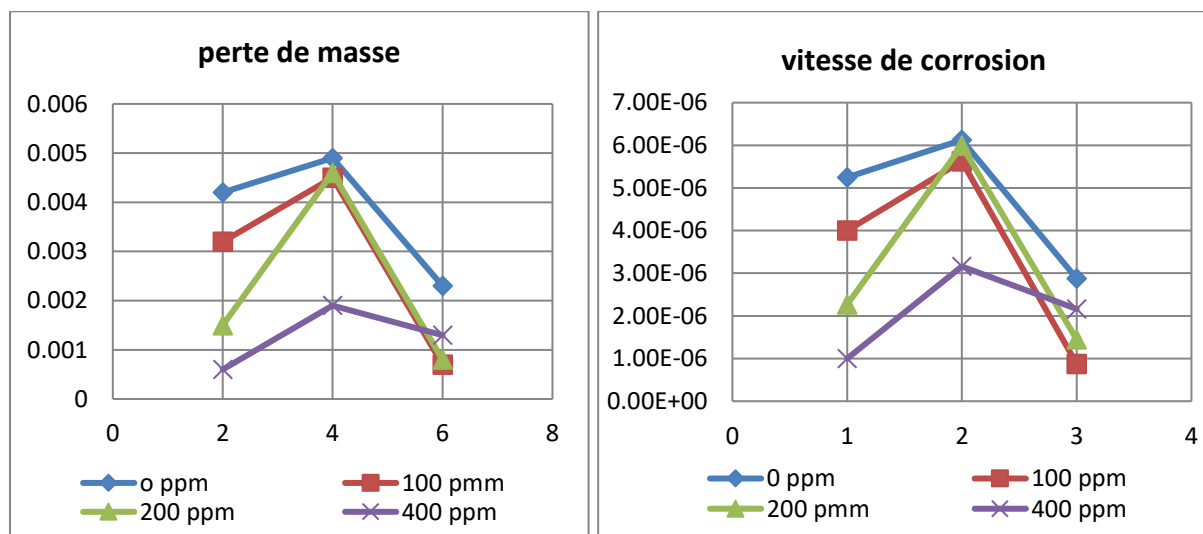


Figure 13 : Variation de perte de masse et vitesse de corrosion d'acier sur HCL

Observation et interprétation : on comparée les droites par la droite bleu qui présente la vitesse de corrosion d'acier en milieu corrosive sans inhibiteur, on déduire que l'ajoute

d'inhibiteur pour différents concentrations peut réduire la perte de masse et la vitesse de corrosion. Et la concentration 400 ppm démontre la meilleure performance.

Le tableau suivant, décrit l'efficacité de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif HCl 1M.

Tableau 5 : Variation d'efficacité d'inhibiteur de corrosion

Efficacité	2 h	4 h	6 h
100 ppm	23,8 %	8,16 %	69,56 %
200 ppm	48,19 %	2,2 %	49,56 %
400 ppm	80,95 %	48,45 %	24,86 %

16

La **bonne protection** observée avec l'ajoute d'inhibiteur inule visqueuse de concentration 400 ppm avec un renouvellement chaque **2h** pour taux de recouvrement de **80,95%**

IV -2-2- Effet de la concentration :

On trace les droites de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin et EL-awady et selon le coefficient de corrélation, et on déduit le type d'isotherme (voir Tbleau6).

Tableau 6 : les coefficients d'isothermes

Type d'isotherme	Temkin	Freundlich	EL-awady	Frumkin	Langmuir
Coefficient de corrélation R^2	0.9929	0.9923	0.9915	0.8789	0.8543

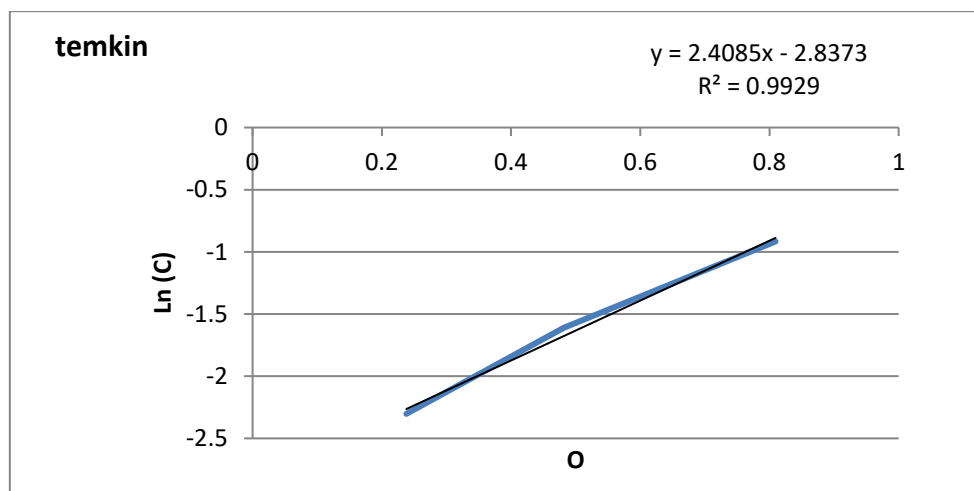


Figure 14 : Type d'isotherme (Temkin)

Le type d'isotherme est Temkin (voir figure 14), elle admet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement. Cela indique que l'adsorption est moins favorable au fur et à mesure que la surface se couvre, donc au début les groupes actifs comme

-OH C=O s'accrochent fortement avec sites métalliques actifs mais à mesure que la surface se couvre les nouvelles molécules interagissent avec les anciennes qui subissent des effets d'encombrement ce qui réduit la chaleur d'adsorption.

La droite de Temkin : $y = 2,4085x - 2,8373$

Donc : $K = e^{\frac{b}{a}} = 0.3078$

$\Delta G^\circ = -R T \ln (55.5K) = -8.314 \times 298 \times \ln(55.5 \times 0.3078) = -7.031 \text{ KJ/mol}$

$\Delta G^\circ < 20 \text{ KJ/mol}$ indique que l'adsorption est spontanée dans les conditions expérimentales et elle est de type physisorption, interactions électrostatiques ou Van der Waals

IV -2-3- Effet de la température :

On prend la concentration optimale 400 ppm, on fixe le temps d'immersion de 2h et on change la température de milieu corrosif HCl 1M (25°C, 35°C, 45°C) pour voir l'effet de la température sur le mécanisme d'inhibition.

1^{ère} Étape : On trace la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de température pour deux courbes : une sans inhibiteur et l'autre avec inhibiteur pour pouvoir comparer l'énergie d'activation de chaque une.

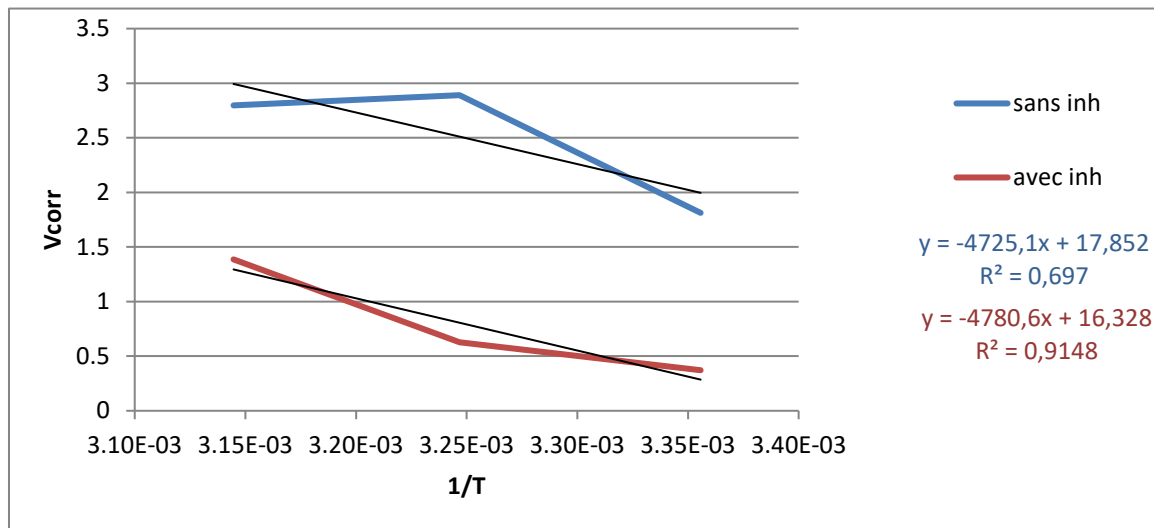


Figure 15 : droite d'Arrhenius variation de $\ln(V_{cor}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

La forme de l'équation d'Arrhenius linéarisée : $\ln(V_{cor}) = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$

La pente = $\frac{-Ea}{R} \rightarrow Ea = -\text{pente} \times R$

Ea (sans inhibiteur) = 39284.48 J/mol

Ea (avec inhibiteur) = 39745.90 J/mol

L'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur a augmenté avec une différence de 461.42 J/mol ceci s'explique par l'existence d'inhibiteur, qui a augmenté la barrière énergétique pour ralentir la réaction de corrosion.

2^{ème} Étape :

Pour déterminer ΔS et ΔH selon la formule alternative de l'équation d'Arrhenius :

$$\ln\left(\frac{V_{cor}}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\circ a}{2.303 R T} + \frac{\Delta S^\circ a}{2.303 R} + \log\left(\frac{R}{N h}\right)$$

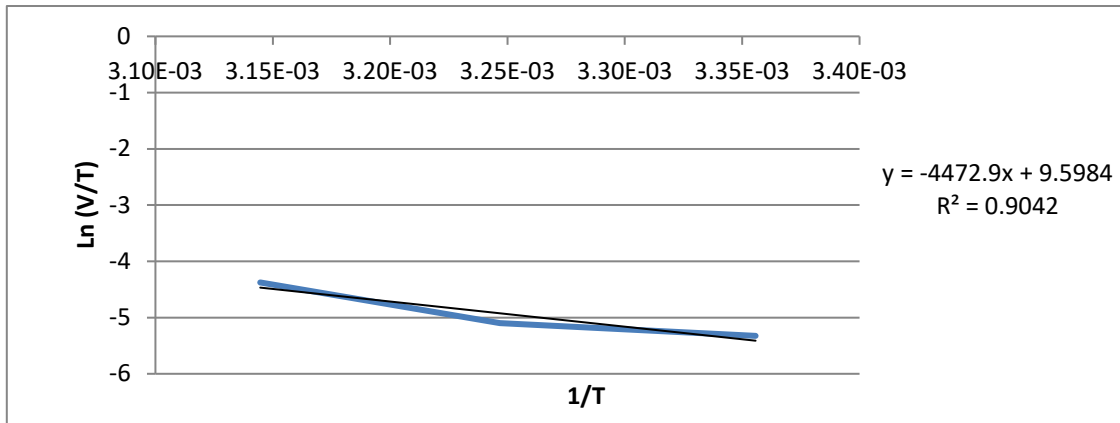


Figure 16 : Droite d'Arrhenius $\text{Ln} \left(\frac{V_{cor}}{T} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$

- $\Delta H^\circ = -\text{pente} \cdot 2,303 \cdot R \quad \rightarrow \quad \Delta H^\circ = 85.64 \text{ KJ/mol}$
- $\Delta S_a^\circ = (b - \log \left(\frac{R}{N h} \right)) \cdot 2,303 \cdot R \quad \rightarrow \quad \Delta S_a^\circ = 223.9 \text{ KJ/mol K}$

Donc : $\Delta H > 0$ réaction endothermique.

$\Delta S > 0$ une réaction où le désordre augmente ceci explique l'adsorption des molécules inhibitrices sur le métal associé.

IV -2-4- Méthode électrochimique

-Courbe de polarisation TAFEL

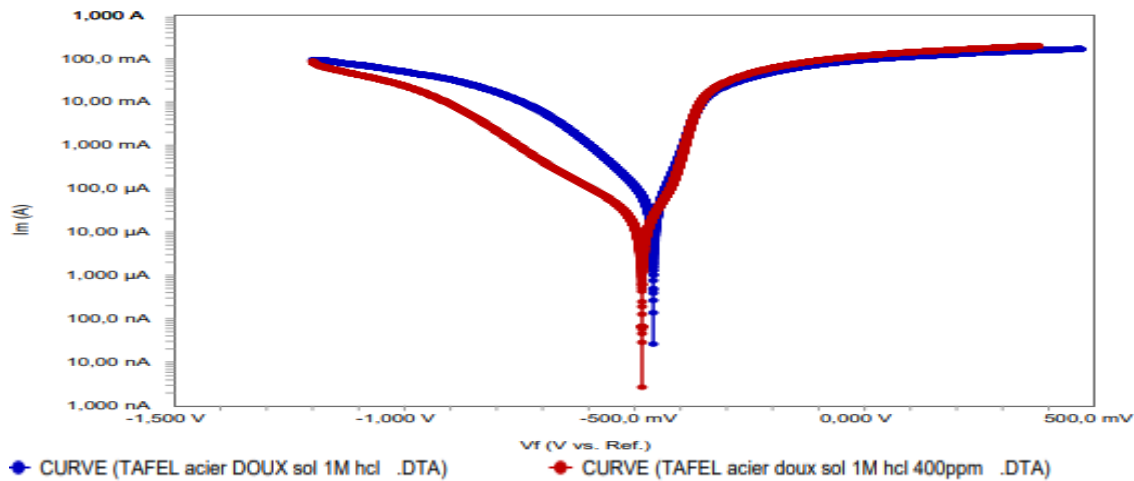


Figure 17 : Courbe de TAFEL pour l'acier en milieu HCl 1M

De la courbe de TAFEL on peut déduire plusieurs paramètres concernant la corrosion (voir tableau 7).

Tableau 7 : Interprétation de TAFEL

Paramétré	HCL sans inhibiteur	HCL avec inhibiteur	Interprétation
Icorr	56,402 uA	15,429 uA	Réduction significative d'Icorr avec Inhibiteur prouve l'efficacité d'inhibiteur.

Ba	53,6 mV	46,3 mV	légèrement diminué.
Bc	110,7 mV	145,4 mV	Augmentation de Bc indique le type d'Inhibiteur est cathodique
Résistance	331 Ohm	871 Ohm	La résistance a augmentée de manière significative cela signifie que l'inhibiteur a formé une couche protectrice pour empêcher la corrosion.
Taux de corrosion	26,365 4 mpy	7,343 84 mpy	matériau se corrode plus de trois fois moins vite en présence de l'inhibiteur, ce qui confirme l'efficacité de l'inhibiteur.

- L'impédance :

a) -Diagramme de Bode

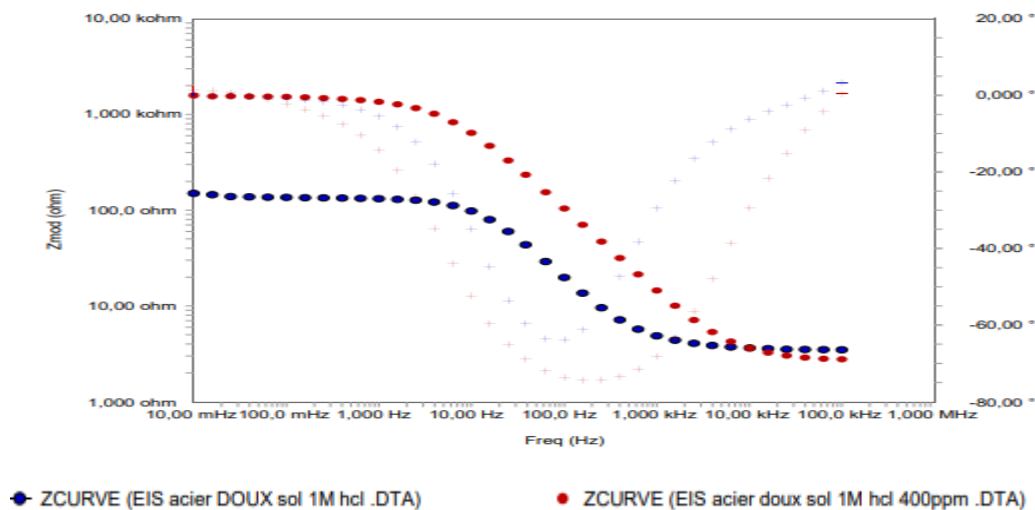


Figure 18 : Diagramme de Bode

Le module d'impédance a une très basse fréquence située entre 200-400 ohms. Cette valeur représente la résistance de polarisation (R_p) sans inhibiteur. Le module est significativement plus élevé avec inhibiteur (plus de 1000 kohms) .l'augmentation de l'impédance avec l'inhibiteur est la preuve de son efficacité donc son pouvoir de former une couche protectrice ou en modifiant les réactions de surface.

-La convergence des courbes aux hautes fréquences confirme que l'inhibiteur agit bien à l'interface métal/solution et non sur la conductivité de la solution elle-même.

b)-Nyquist

Le diamètre du demi-cercle relie avec la résistance de transfert de charge (R_t) ou bien la résistance qui ralentir le mouvement des électrons de réaction oxydo/réduction, dans ce graphe en observe une augmentation significative de diamètre dans la solution avec inhibiteur indique que l'inhibiteur d'inule visqueuse former une couche protectrice sur la surface de métal qui ralentir le mouvement d'électron ou bien ralentir le phénomène de corrosion.

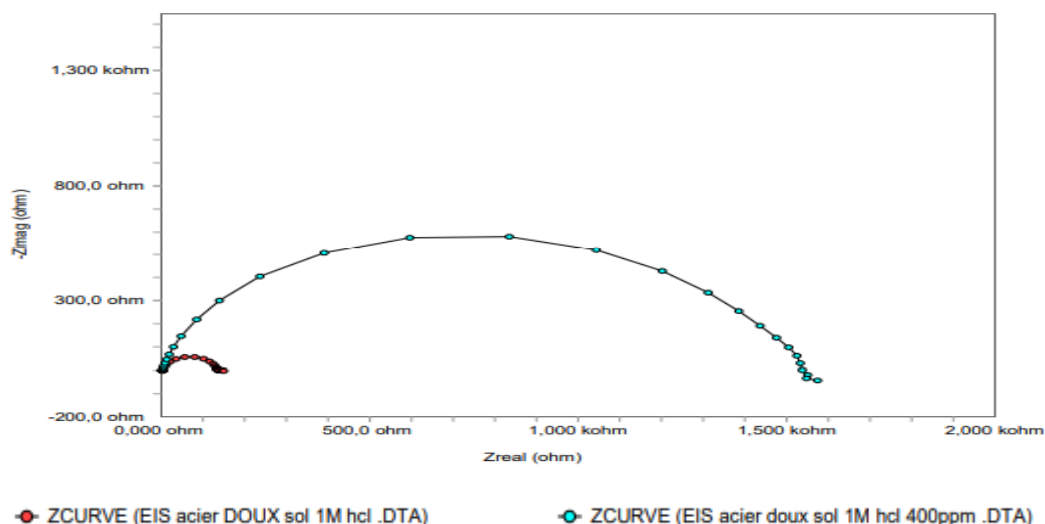


Figure 19 : Courbe de Nyquist

IV -2-5- Spectrométrie de Dispersion d'Énergie des Rayons X

On compare les teneurs de fer de carbone d'oxygène et du chlore car le pourcentage de fer est relié avec la perte de masse, le carbone indique l'existence de inhibiteur tandis que l'oxygène indique la formation de forme oxyde $Fe(OH)_3$.

Tableau 8 : Composition chimique d'acier dans 3 milieux à partir l'EDS

Teneur /Elément	Fer (Fe)	Carbone (C)	Oxygène (O)	Chlore (Cl)
Acier sans immersion	90.01	4.71	4.25	Pas de CL
Acier avec HCL sans inhibiteur	39.85	20.54	16.51	3.48
Acier avec HCL et avec 400 ppm d'inhibiteur	78.77	12.21	6.79	0

Interprétation :

-En solution acide, le fer se corrode, on constate donc une diminution significative de son pourcentage, tandis qu'en présence d'un inhibiteur il est bien protégé de la corrosion.

- Teneur en oxygène sur acier sans immersion est due à l'oxyde naturelle formée, l'oxygène qui existe dans l'eau de solution (HCL) va réagi avec le fer pour former des oxydes riche en oxygène comme $Fe(OH)_3$:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4 Fe(OH)_3$$

Par contre la solution avec inhibiteur empêche la formation d'oxyde est expliqué par la très faible teneur d'oxygène.

-on observe l'existence des traces de chlore provenant de la solution (HCL) qui reste à la surface d'acier, mais avec l'existence d'inhibiteur la teneur de chlore est nulle car le film protecteur empêche le contact entre la solution corrosive et le métal.

-les traces de carbone qui existe sur l'acier sans immersion sont due au polissage avec le papier vert, la teneur de carbone augment sur le milieu acide car le Fe et d'autres métaux sont dissous dans l'HCl ce qui est n'est pas le cas pour le carbone donc il reste sur la surface ou se concentre localement. Par contre dans la solution avec inhibiteur la formation de C est réduite car l'inhibiteur empêche la dissolution d'acier,

Le pourcentage de 12.21% de carbone est dû à l'inhibiteur qui a créé une barrière organique à la surface.

Donc : l'inhibiteur forme un film organique protecteur entre le métal et le milieu acide qui empêche le contact direct entre les ions H^+ et Cl^- et la surface d'acier donc il y aura pas de dissolution des composants (pas de formation de Fe^{2+} et Fe^{3+}) et pas d'adsorption de Cl^- et pas de réaction avec O_2 .

IV -2-6- microscope optique :

La topographie de surface a été examinée à l'aide microscope optique pour trois échantillons d'acier tel que (a) acier sans immersion comme une référence pour avoir les changements, (b) acier dans solution corrosive sans inhibiteur et (c) dans solution corrosive avec inhibiteur

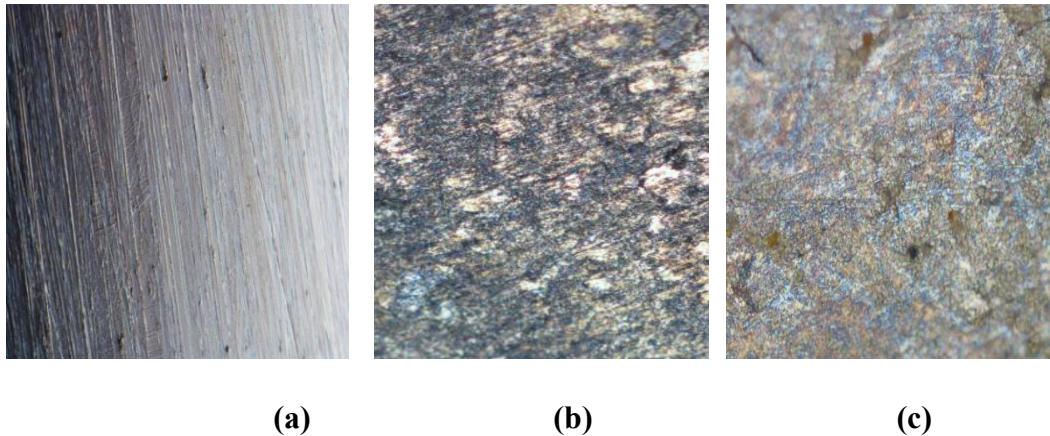


Figure 20 : Topographie de surface d'acier avec microscope optique

Interprétation :

Ces observations confirment l'effet protecteur d'inhibiteur contre la corrosion d'acier, l'échantillon en solution corrosive avec inhibiteur est moins corrodé et mieux protégé à l'inverse d'échantillon en solution sans inhibiteur est très corrodé en raison de la dégradation d'acier par la réaction d'oxydation.

IV -2-7- Profilomètre

Le tableau suivant donne les valeurs de la rugosité.

Tableau 9 : Valeurs de rugosité

Concentration	Sans immersion	Sans inhibiteur	Avec inhibiteur de 400 ppm
Moyenne de rugosité	0.06	0.13	0.10

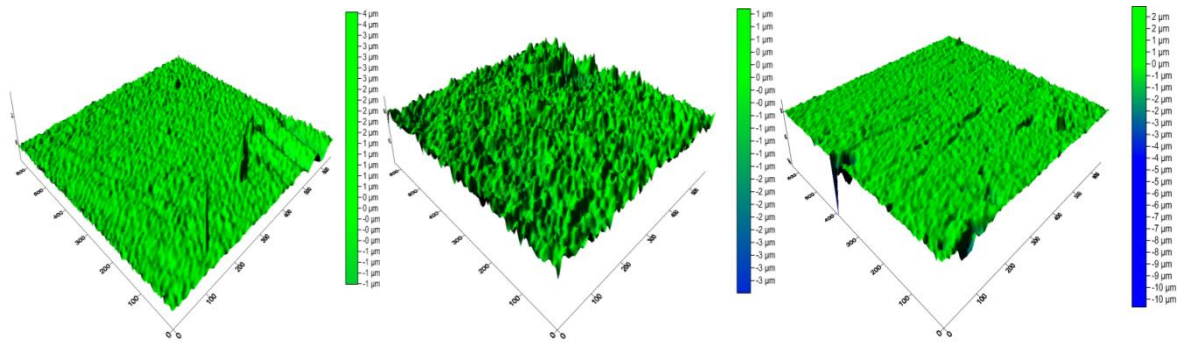


Figure 21 : (a) acier sans immersion (b) acier sur HCL sans inhibiteur (c) acier sur HCL +inhibiteur

La valeur de la rugosité de l'acier avec inhibiteur est inférieure à celle de l'échantillon sans inhibiteur. Les surfaces 3D indique l'efficacité de notre inhibiteur, On remarque que la surface d'acier avec inhibiteur est très proche de celle de l'acier sans immersion par contre la surface d'acier sans inhibiteur on observe qu'elle est pleine de piques à cause d'attaque acide importante.

- A partir les résultats précédents on peut dire que l'ajout d'inhibiteur à base d'extrait inule visqueuse dans les solutions de HCl pour la procédure de nettoyage est efficace sans risque de corrosion car l'inhibiteur protéger bien l'acier dans ce milieu avec une efficacité de **80,95 %**. Plus l'inhibiteur est non toxique et biodégradable.

IV -3- Partie 2 : Eau de mer

Eau hyper saline et légèrement basique possède un pH de 8,04 et une salinité 45,55 psu.

IV -7-perte de masse :

Chaque 2h On note la masse d'acier plongée dans le milieu marin avec une balance analytique.

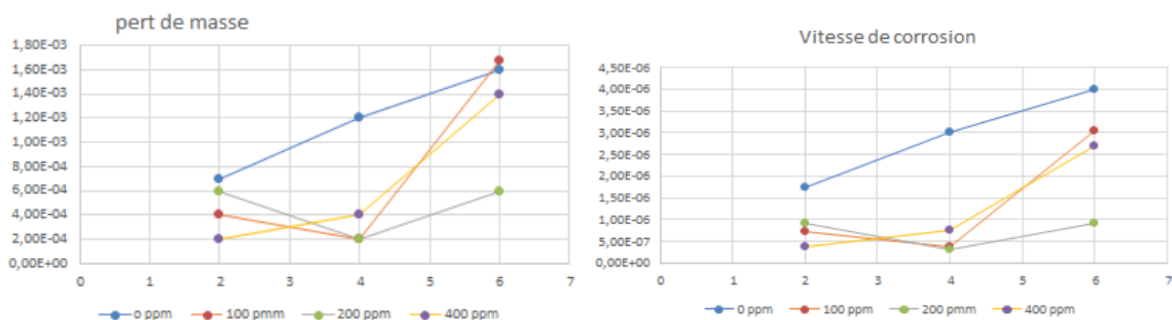


Figure 22 : Variation de perte de masse et vitesse de corrosion d'acier sur milieu marine

Observation et interprétation :

La droite bleue présentée la perte et la vitesse de corrosion de métal sans milieu agressive sans inhibiteur de corrosion, on observe que l'ajoute d'inhibiteur est réduit globalement le phénomène de corrosion qui indique l'efficacité d'inhibiteur inule visqueuse dans le milieu marine.

Tableau 10 : l'efficacité inhibitrice de l'acier

efficacité	2H	4H	6H
100 PPM	58.46	87.9	23.80
200 PPM	47.08	89.71	76.85
400 PPM	78.05	74.36	32.75

Donc : L'inhibiteur d'inule visqueuse de concentration **200 ppm** réduit globalement le phénomène de corrosion avec une efficacité du 89.9 % avec un **renouvellement** chaque **4h**.

IV-8- Analyse par microscope optique :

La topographie de surface a été examinée à l'aide de microscope optique pour trois échantillons d'acier tel que (a) acier sans immersion comme un référence pour avoir les changements, (b) acier dans solution corrosive sans inhibiteur et (c) dans solution corrosive avec inhibiteur

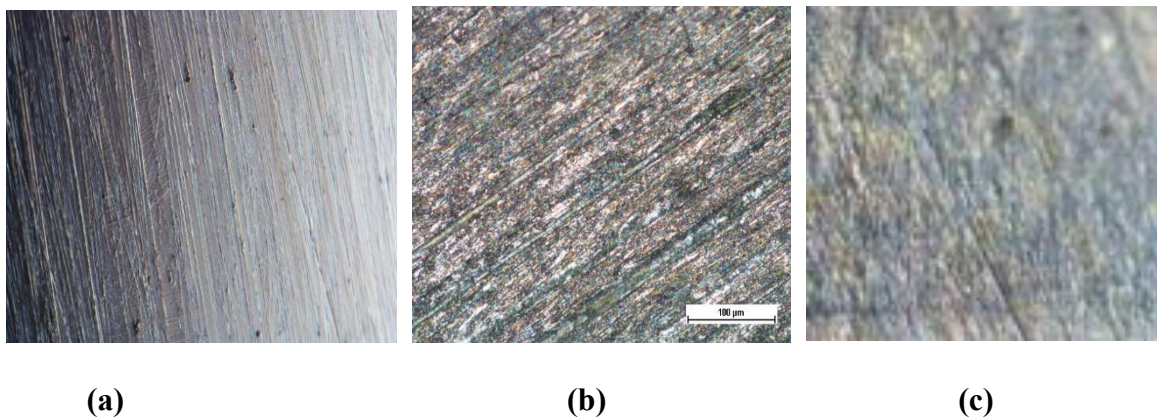


Figure 23 : Topographie de surface d'acier avec microscope optique

On voit que l'acier dans l'eau de mer sans inhibiteur est 100% corrodé par contre avec inhibiteur de 200 ppm il n'a pas un grand changement par rapport l'échantillon sans immersion.

IV-9- Analyse de profilomètre :

Tableau 11 : Les valeurs de rugosité

Concentration	Sans immersion	Sans inhibiteur	Avec inhibiteur de 200 ppm
Moyenne de rugosité	0.05	0.33	0.09

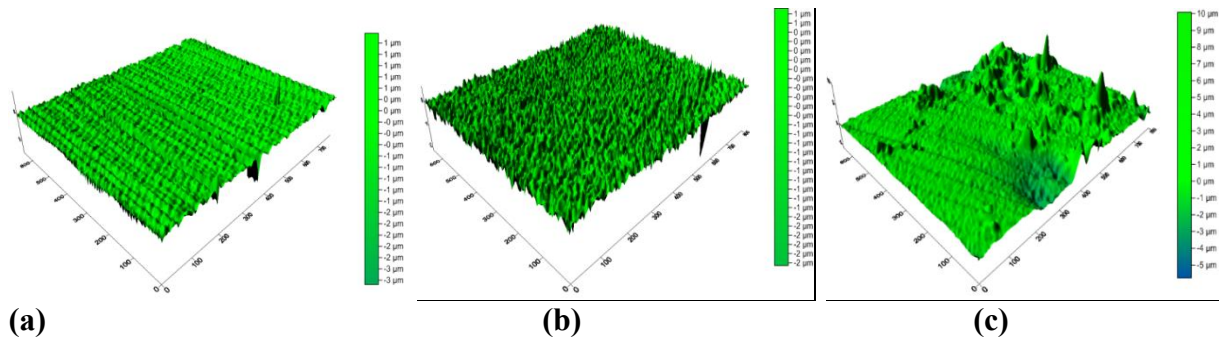


Figure 24 : topologie de surface d'acier (a)sans immersion et (b) sans inhibiteur et (c) avec inhibiteur

L'acier sans immersion c'est une référence pour comparer les autres, donc on voit que l'acier avec inhibiteur est légèrement plus rugueux par rapport à la solution sans inhibiteur, le milieu marin entraînant une dégradation importante sur la surface (piqûres de profondeur = $-5 \mu\text{m}$), ce qui implique que l'inhibiteur forme un film protecteur sur la surface pour limiter la corrosion.

IV-10- Effet de la concentration sur l'efficacité d'inhibiteur (type d'isotherme) :

On trace les droites de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin et EL-awady et selon le coefficient de corrélation on déduit le type d'isotherme.

Tableau 12 : Les valeurs de coefficient de corrélation pour chaque type d'isotherme

Type d'isotherme	Langmuir	Frumkin	Freundlich	Temkin	EL-awady
Coefficient de corrélation	0.97	0.58	0.47	0.42	0.33

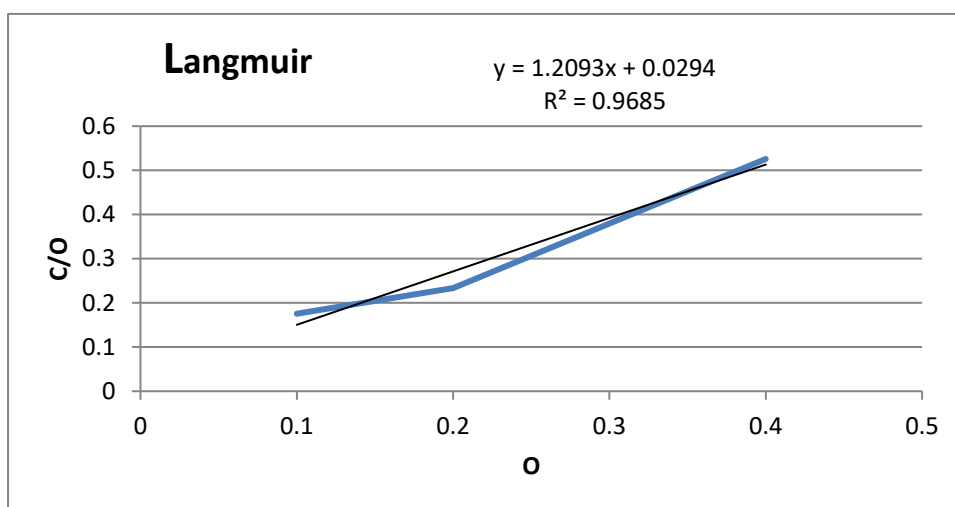


Figure 25 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir et Frumkin

A partir des valeurs de R^2 l'adsorption d'inhibitrice inule visqueuse à la surface de l'acier dans l'eau de mer obéit à une adsorption de type Langmuir. Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites énergétiquement identique chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule.

Mécanisme d'adsorption : L'énergie libre standard d'adsorption

$$\Delta G_{ads} = -R T \ln(55.5 \times K_{ads})$$

On a : $Y = 1.2093 X + 0.0294$ avec b : ordonnée à l'origine $b = \frac{1}{K_{ads}}$

$$\text{donc } K_{ads} = \frac{1}{b} = \frac{1}{0.0294} = 34.01$$

$$\Delta G_{ads} = -8.314 (288) \ln(55.5 \times 34.01) = -18699.7 \text{ J/mol} = \mathbf{-18.7 \text{ KJ/mol}}$$

Ce résultat indique que l'adsorption est **physique** avec interaction de type **van der Waals**.

IV-11- : Effet de la température sur l'inhibiteur :

On mesure la perte de masse et la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur de 100, 200,400ppm sur l'acier dans l'eau de mer à différentes températures 15°C 25°C 30°C.

Tableau 13 : l'efficacité d'inhibiteur de 100, 200,400ppm sur acier dans eau de mer différente température 15°C 25°C 30°C.

Concentration/Température	15°C	25°C	30°C
100 ppm	56,98	87,9	24,85
200ppm	85,66	89,71	100
400 ppm	76,09	74,36	54,66

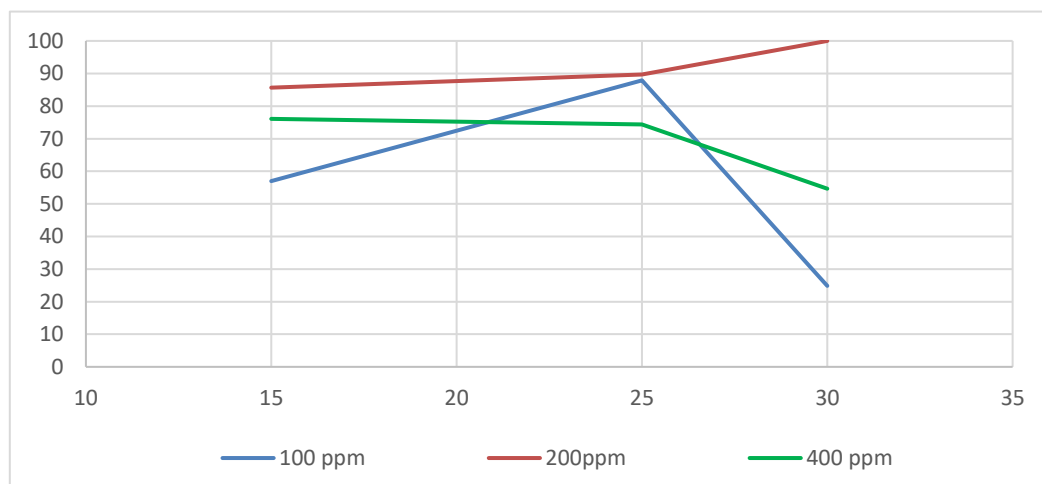


Figure 26 : variation d'efficacités de rendement selon la température et concentration

Observation et interprétation :

- **200 ppm** : augmentation d'efficacité avec l'augmentation de température, offrant une efficacité élevée et stable, donc c'est la meilleure concentration.

- **100 ppm** : l'inhibiteur fonctionne bien à température ambiante 25 °C mais elle est thermiquement instable.
- **400 ppm** : l'efficacité diminue avec la température, probablement en raison d'un effet de surcharge moléculaire ou de désorption.

A partir des résultats précédents on déduit que l'application d'inhibiteur inule visqueuse de concentration 200ppm sur l'acier en milieu marin est très efficace à plusieurs raisons :

- L'inule visqueuse est une plante abondante considérée comme plante sauvage ou résidu agricole donc une source renouvelable et peu coûteuses.
- Faible concentration d'inhibiteur (200 ppm).
- Efficacité stable à différentes températures.
- Inhibiteur biodégradable ne nécessite pas de station d'épuration avant d'être rejeté dans l'environnement.

Discussion

Les inhibiteurs synthétiques restent les plus performants notamment pour les structures immergées de longue durée comme les amines grasses qui réduisent le phénomène de corrosion avec un taux de 80%-95% [6]. Mais leur toxicité élevée les rend incompatibles avec les exigences environnementales actuelles. L'inule visqueuse, bien que légèrement moins efficace, offre une solution écologique, biodégradable et locale et de plus le coût d'inhibiteur à base d'inule est moins cher par rapport aux inhibiteurs synthétiques ce qui en fait une alternative prometteuse pour des applications temporaires ou à faible risque.

Bien que les résultats soient encourageants, des recherches complémentaires seront nécessaires pour :

- Augmenter la stabilité de la couche protectrice à long terme
- Identifier les principes actifs responsables de la propriété inhibitrice
- Développement de méthodes d'introduction d'inhibiteurs dans l'alliage d'acier

Conclusion générale

Ce projet de fin d'études a prouvé l'excellente efficacité d'extrait d'Inule visqueuse comme inhibiteur de corrosion pour l'acier dans deux milieux acide chlorhydrique (1M) et milieu marin. Les résultats obtenus par diverses méthodes confirment son potentiel significatif dans la protection de ce métal (Acier) à la corrosion.

Les études gravimétriques et électrochimiques ont révélé des taux d'inhibition remarquables :

80,95% pour l'acier sur HCL et 89 .71 % dans eau de mer

À partir de l'analyse des isothermes d'adsorption : l'adsorption de l'extrait d'Inule visqueuse sur le milieu HCL obéit au modèle de Temkin et dans l'eau de mer obéit au modèle de Langmuir, l'énergie libre standard indique une adsorption physique (une interaction réversible et des forces faibles entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de métal).

Concernant le mécanisme d'inhibition, l'extrait agit comme un inhibiteur cathodique pour l'acier qui ralentit la réduction de l'hydrogène. Les courbes de Nyquist ont apporté la nature de couche formées : une couche capacitive (caractéristique d'une couche protectrice stable).

Enfin, les analyses réalisées sur la surface d'acier par la microscopie électronique à balayage (MEB) et le microscope optique et la rugosité ont confirmé la réduction significative des dommages causés par la corrosion sur les surfaces. L'ensemble de ces résultats convergents atteste du rôle prometteur de l'extrait d'Inule visqueuse comme alternative naturelle et efficace aux inhibiteurs verts de corrosion.

Références bibliographies

- [1] Duboscq, J. (2019). Corrosion des aciers en milieu marin : processus se déroulant dans les zones cathodiques. Thèse de doctorat, La Rochelle Université, École doctorale EUCLIDE, Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR-CNRS 7356.
- [2] J. Creus, R. Sabot, and P. Refait, "Corrosion et protection des métaux en milieu marin", *Techniques de l'ingénieur*, 20 (2013).
- [3] Bensaha, A. & Sabrou, A. (2020). Étude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de *Périploca*. Mémoire de Master, Université de Ghardaïa, Faculté des Sciences et Technologies, Département des Sciences et de la Technologie, Spécialité Génie Chimie.
- [4] Quraishi, M.A., et al. « Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by Some Water-Soluble Schiff Bases » *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, Vol. 21, pp. 102–108.
- [5] Zhang, D.Q., Cai, Q.R., He, X.M., Gao, L.X., & Zhou, G.D. « Polyquaternium as a new type of corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium » *Corrosion Science*, Volume 50, Issue 2, February 2008, Pages 3612–3618.
- [6] Quraishi, M. A., Obot, I. B., Sharma, S. K., Kumar, V., & Amin, M. A. (2015). Recent advances in corrosion inhibition of iron and mild steel in acidic media: Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 1–11.
- [7] Chihaoui, I., & Betihi, A. (2024). Investigation expérimentale et théorique de l'inhibition de l'acier E24 par un inhibiteur naturel. Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, Faculté des Sciences et Technologies, Département de Génie des Procédés, Spécialité Génie des Matériaux, Algérie. Encadré par Dr. H. Bouchemella.
- [8] : Lekmine, F. (2021). Étude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés dans des milieux acides sur des dépôts composites élaborés par voie électrolytique (Thèse de Doctorat en Sciences, Option : Physique des Matériaux). Université Mohamed Khider-Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Sciences de la Matière, Algérie.
- [9] H.Messaoudi, " nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale", Mémoire de Magistère, Université de Skikda, 2014
- [10]. Sudhish K. Shukla, E. E. E., Corrosion Inhibition, Adsorption Behavior and Thermodynamic Properties of Streptomycin on Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2011. 6 : p. 3277 - 3291.
- [11] Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., & Erbil, M. (2006). Investigation of inhibition effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Electrochimica Acta*, 53(6), 2135–2142.

[12] F.Kaoudj,H.Zioui Propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante d'ortie vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC38 en milieu H₂SO₄, Mémoire de Master, Université de A.M.OulhadjBouira, 2019

[13] : A.Gacem,A.Saoud, " Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique(Racines du chêne) sur la corrosion de l'acier en milieu acide" , Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra ,2019

[14] **Douis, A.** (2021). Étude théorique sur les dérivés d'*Inula viscosa*.L.Mémoire de Master en Biotechnologie et Valorisation des Plantes, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie.

[15] O.Sebouai, S.Benmesmoudi, "Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la method de perte de masse : influence de la température", Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2017.

[16] Bensaha, A., & Sabrou, A. (2020). *Étude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de Périploca* (Mémoire de Master, Université de Ghardaïa, Faculté des Sciences et Technologies, Département des Sciences et de la Technologie, Spécialité Génie Chimie).