

Liste des annotations

Symbole	Signification
Δm	perte de poids (différence entre M1 et M2)
M1	masse initiale
M2	masse finale
S	surface du métal
t	temps d'immersion
V_{cor}	vitesse de corrosion
D	densité
T	Température
EI (%)	L'efficacité inhibitrice
C_{inh}	concentration de l'inhibiteur
Θ	taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion
K	constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur
a	coefficient d'interaction
n	intensité d'adsorption
ΔG	l'enthalpie libre standard
ΔH	l'enthalpie d'activation
ΔS	l'entropie d'activation
Ea	énergie d'activation
R	constante du gaz
H	constante de Planck
N	nombre d'Avogadro
A	facteur de fréquence

Table des matières

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Liste des photos

Liste des tableaux

Liste des annotations

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I :Généralités sur la corrosion.....	3
1.1 introduction :	4
1.2 Définition de la corrosion :.....	5
1.3 Les facteurs Influançant la corrosion :	5
1.4 corrosion de l'acier dans le béton armé :.....	6
1.4.1 La corrosion généralisée ou uniforme :.....	6
1.4.2 La corrosion localisée:	6
1.4.2.1 La corrosion caverneuse :	6
1.4.2.2 La corrosion par piqûres :	7
1.5 Mécanismes de corrosion de l'acier dans le béton :.....	7
1.5.1 Présence d'oxygène:.....	8
1.5.2 En présence des chlorures :.....	8
1.6 La protection contre la corrosion :	9
1.7 inhibiteur de corrosion :	10
1.7.1 Définition des Inhibiteurs de corrosion :.....	10
1.7.2 Les classes des inhibiteurs de corrosion:.....	11
1.7.3.1 Classification selon la nature de l'inhibiteur :	11
Les inhibiteurs minéraux :.....	11

Les inhibiteurs organiques :.....	11
Les inhibiteurs verts :.....	11
1.7.3.2 Classification selon le mécanisme d'action électrochimique :.....	11
Inhibiteurs anodiques:.....	11
Inhibiteurs cathodiques :.....	12
Inhibiteurs mixtes :.....	12
1.7.3.3 Classification selon les mécanismes de fixation à l'interface :.....	12
Adsorption physique ou chimique.....	12
Précipitation de films protecteurs de sel :.....	12
Précipitation des films ou polymérisation :.....	13
Passivation :.....	13
1.8 Conclusion :.....	13
CHAPITRE II : Efficacité des inhibiteurs de corrosion.	14
2.1 Introduction	15
2.2 Estimation de l'efficacite d'un inhibiteur :.....	15
2.3 Efficacité des inhibiteurs carboxylate :.....	16
2.3.1 Synthèse bibliographique sur l'EDTA :.....	16
2.3.2 Synthèse bibliographiquesur benzoate de sodium :.....	17
2.4 Efficacité Des Inhibiteur Naturel :.....	18
2.4.1 Synthèse bibliographique sur L'extrait des inhibiteurs naturels :.....	19
2.5 Conclusion :.....	22
CHAPITREIII : Isothermes d'adsorptions et paramètres thermodynamiques.	23
3.1 Introduction :	24
3.2 Isothermes d'interactions:	24
3.2.1 Isotherme de Langmuir :	24
3.2.2 Isotherme de Temkin :.....	25
3.2.3 Isotherme de Freundlich :	25
3.2.4 Isotherme de Frumkin :	26
3.3 Les paramètres thermodynamiques :.....	29
3.3.1 L'enthalpie ΔH :	29
3.3.2 L'enthalpie libre standard (ΔG):	31

3.3.3	L'entropie (ΔS) :	33
3.3.4	Energie d'activation (E_a) :	35
3.4	Conclusion :	37
CHAPITRE IV : Matériaux et méthodes.		38
4.1	Introduction :	39
4.2	Matériaux :	39
4.2.1	Matériau testé (Acier C38) :	39
4.2.2	Milieu d'étude :	40
4.2.3	Inhibiteur testé :	40
4.2.4	Éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) :	41
4.2.5	Benzoate de sodium :	41
4.2.6	Grenade :	42
4.2.7	Matériel utilisé :	44
4.3	Protocole d'essai :	47
CHAPITRE V : Résultats et discussions.		48
5.1	Introduction :	49
5.2	Étude de l'inhibiteur organique EDTA :	49
5.3	Étude de l'inhibiteur organique Benzoate de sodium :	58
5.4	Étude de l'inhibiteur naturel vert (Extrait de la peau de grenade):	67
5.5	Conclusion :	73
Conclusion générale :		75
Bibliographie		77
Annexe		82

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion des armatures est l'une des causes majeures de dégradation des structures et ouvrages en béton armé. Ce phénomène se produit à travers une dégradation du matériau ou de ses propriétés par interaction physico-chimique avec l'environnement.

La durée de vie des structures en béton armé est liée par la réponse aux agressions physiques et chimiques de l'environnement, ainsi la capacité de ses matériaux a se protéger contre ces attaques.

La dégradation des armatures dans le béton se déroule principalement par l'action des deux agents : pénétration de l'oxygène et l'attaque par les chlorures qui pénètrent par les fissures qui se produisent la dépassement de l'acier et par conséquent une corrosion des armatures.

Ce phénomène est dû à deux réactions électrochimiques : une réaction anodique qui présente dissolution (oxydation) de l'acier, et une réaction cathodique qui présente la réduction d'une espèce dissoute.

Le coût total, direct et indirect, de la corrosion est estimé entre 2,5% et 4,5% du PIB mondial. Selon certaines sources, la corrosion consommerait chaque année près de 300 millions de tonnes d'acier et son coût serait de l'ordre de 2 000 milliards de dollars US par an, soit un peu moins de la moitié des dépenses annuelles de santé (Moulinier, 2010)

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion des armatures en béton, nous pouvons citer plusieurs solutions qui ont été utilisées pour résoudre ce problème :

- La protection par revêtements.
- Protection électrochimique.
- L'utilisation des inhibiteurs.

Les inhibiteurs organiques sont de plus en plus utilisés pour leur usage semble être une réponse pratique pour protéger le métal. Les inhibiteurs naturels présentent la non-toxicité d'utilisation et leur l'efficacité à des faibles concentrations.

Le but de ce travail est une étude comparative sur le pouvoir inhibiteur de de deux types de produit sur la corrosion d'un acier pour béton type C38. Le premier est de type organique (EDTA et Benzoate de sodium) et le deuxième est obtenue par (L'extraction de la peau de grenade) dans milieu de NaCl à 0,5 M. Notre document est organisé en cinq chapitre.

Le chapitre 1 : est consacré à des généralités sur le problème de corrosion et l'utilisation des inhibiteurs comme moyen de protection.

Le chapitre 2 : présente les techniques permettant de tester l'efficacité de ces inhibiteurs ainsi que quelques travaux effectués par différents chercheurs sur les inhibiteurs de corrosions testés.

Le chapitre 3 : est consacré aux modèles d'isothermes d'adsorptions pouvant décrire le phénomène de corrosion et les paramètres thermodynamique pouvant nous montrer le comportement de ces

produits à différentes températures et enfin une synthèse sur les résultats obtenus par plusieurs chercheurs pour chaque paramètre.

Le chapitre 4 : est consacré à l'exposé des matériaux testés et méthodes expérimentales utilisé dans notre travail.

Le chapitre 5 : Consiste à regrouper les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. Il est divisé en deux parties essentielles :

- L'étude de l'effet de la température sur les paramètres de corrosion (la vitesse et l'efficacité de la corrosion) et thermodynamiques en présence et en absence des deux inhibiteurs organique (EDTA et Benzoate de sodium) en fonction de l'influence de la concentration de ces derniers dans le milieu 3% NaCl.
- L'étude de l'effet de la température sur les paramètres de corrosion (la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice) et thermodynamiques en présence et en absence de l'inhibiteur naturel (Extrait de peau de Grenade) en fonction de la concentration de ce dernier dans le milieu 3% NaCl.

A la fin une conclusion générale va clore le document.

CHAPITRE I :

Généralités sur la

corrosion.

Rapport-Gratuit.com

1.1 INTRODUCTION :

La corrosion est définie comme la réaction entre les matériaux constituant un ouvrage et l'environnement avec lequel il est en contact pendant sa durée de vie. Cette réaction détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde (Landolt, 1993).

Le béton armé est constitué d'armatures métalliques généralement en acier doux, le béton leur fournit une protection à la fois physique et chimique. L'interaction entre le béton d'enrobage et l'environnement contenant des agents agressifs provoque une instabilité et une dégradation du film protecteur d'acier. La destruction de ce film est le résultat soit la diminution du pH de l'enveloppe de protection à cause la carbonatation du béton transfert (dioxyde de carbone,) ou suite au transfert (eau, d'oxygène, chlorure, sulfate) à travers les pores (Chakri, 2015).

Les dommages dus à la corrosion se lancent à partir des expansions au niveau des aciers qui provoque des fissures dans le béton et il en résulte éventuellement le décollement de l'enrobage. En plus de la disparition du béton d'enrobage, des dommages structuraux peuvent survenir en raison de la perte d'adhérence des barres et de la diminution de leur diamètre effectif (Cf. Photo 1.1 et 1.2) (Ghamri, 2013).

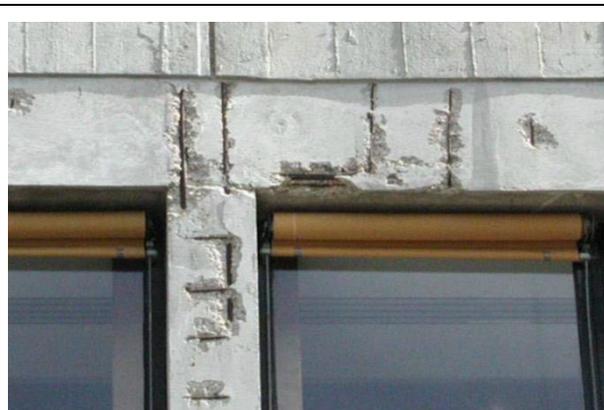


Photo 1.1 : Bâtiments industriels un éclate en formation (Taché, et al., 2003).



Photo 1.2 : Poutre support de réservoir (Taché, et al., 2003).

1.2 DEFINITION DE LA CORROSION :

Le terme corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques). Ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830 (Boulkroune, 2014).

1.3 LES FACTEURS INFLUANÇANT LA CORROSION :

On peut regrouper les facteurs de la corrosion en plusieurs classes selon l'action de milieu la microstructure des matériaux et d'autres facteurs sont classifiés dans le tableau suivant :

Tableau 1.1 : facteurs influençant la corrosion (khoukhi, 2008).

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

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif est susceptible d'être activé par deux paramètres : la température et le pH, qui ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production) (khoukhi, 2008).

- **L'effet de la température** : Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions (Vivaliya, 1988).
- **L'effet d'acidité** : Le pH de l'électrolyte est un agent qui influe négativement les réactions électrochimiques de la corrosion. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu (Tarek, 1946).

1.4 CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON ARME :

Lorsque les aciers sont noyés dans le béton frais, la solution alcaline des pores du béton produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une fine couche d'oxyde, appelé film passif. Ce film est principalement composé d'oxyde ferrique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de magnétite (Fe_3O_4). Ce Phénomène, n'arrête pas la réaction de corrosion, mais il le limite à quelques microns par année (Nobel, 2004).

1.4.1 La corrosion généralisée ou uniforme :

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée sur les métaux exposés aux milieux acides (Vololonirina, 2011) (Cf. figure 1.1). Ce type de corrosion est souvent associée au phénomène de carbonatation qui dû à une diminution de $\text{pH} < 11$ (Dron et Chaussadent, 1992 ; Chakri, 2015).

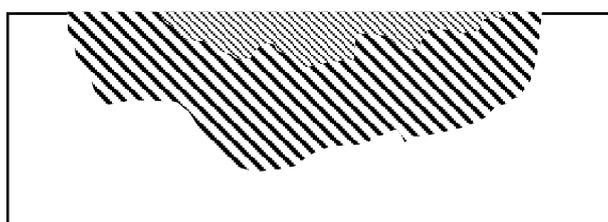


Figure 1.1 : corrosion uniforme (Berdjou et Degachi, 2014).

1.4.2 La corrosion localisée:

La corrosion localisée est due une hétérogénéité du métal ou de l'environnement, Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique (Cf. figure 1.2) (perte de la matière) (Berthille, 1988).

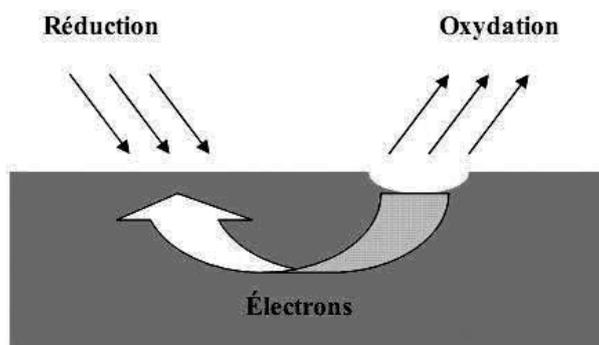


Figure 1.2: Corrosion localisée (Ghamri, 2013)

1.4.2.1 La corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse se fait par la création des cellules d'aération différentiel (abondance d'oxygène à la surface de l'électrolyte et diminution d'oxygène à la surface métallique , généralement elle se passe inaperçue durant les premier temps car elle se lance à l'intérieure des

corps creux (Cf. figure 1.3) (Lefèvre, 2004).

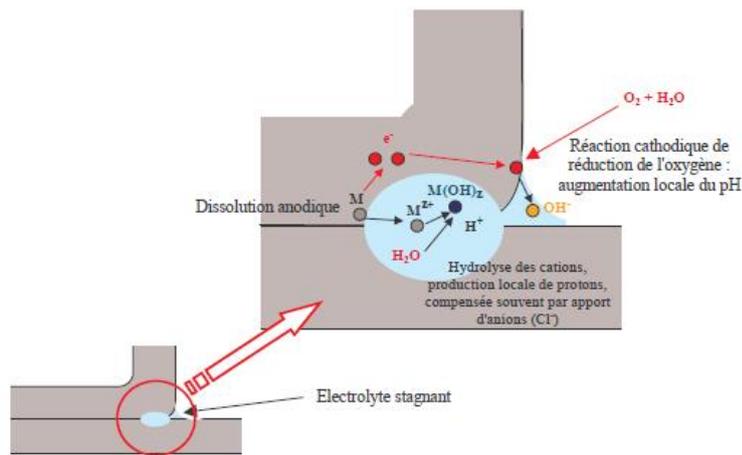


Figure 1.3 : corrosion caverneuse.

1.4.2.2 La corrosion par piqûres :

Elle est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les ions chlorures et sulfates. La présence de ces ions au voisinage de l'armature compromet la stabilité du film passif et accélère la réaction de corrosions. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre (Cf. figure 1.4) (Landolt, 1993).

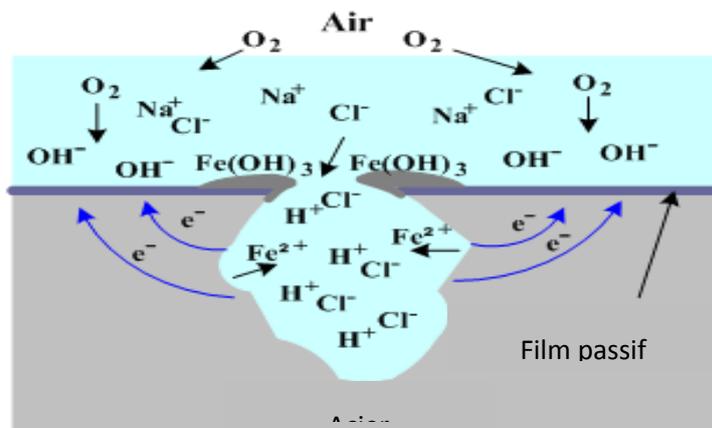


Figure1.4 : Corrosion par piqûre (Loto, 2013).

1.5 MECANISMES DE CORROSION DE L'ACIER DANS LE BETON :

La corrosion de l'acier dans un béton est un phénomène électrochimique, qui est provoqué par d'autres molécules comme d'oxygène (O_2) ou bien des chlorures (Cl^-) :

1.5.1 Présence d'oxygène:

Ce phénomène peut se dérouler en deux étapes (Chakri, 2015):

En présence d'un électrolyte (solution interstitielle du béton), l'acier s'oxyde en ions ferreux (Fe^{2+}) selon la réaction anodique suivante :



Pour compenser la charge échangée lors de la réaction anodique, la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissout se produit sur la même électrode, générant un courant égal (en valeur absolue) à celui de la réaction anodique :



En milieu fortement alcalin (béton sain), les ions hydroxyle (OH^{-}) dans la solution interstitielle se combinent aux ions ferreux (Fe^{2+}) et précipitent en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) est assez élevée :



Liu et Weyers (Liu et Weyers, 1996) ont schématisé le mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton comme présenté sur la figure 1.5 :

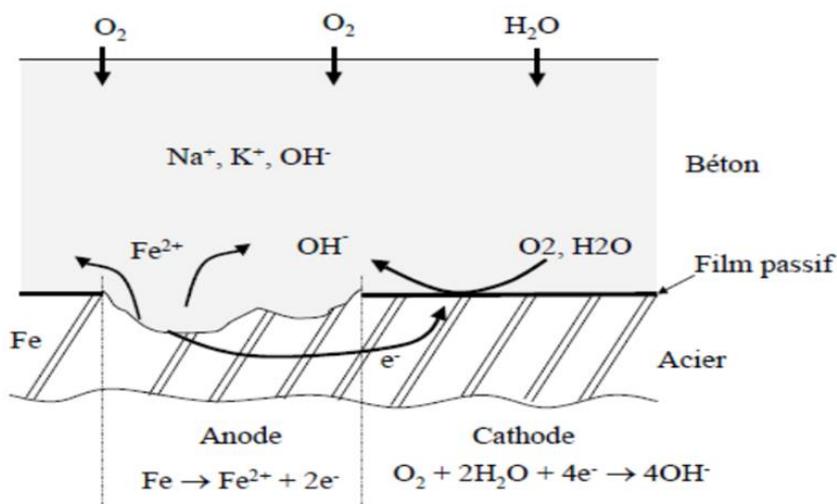


Figure1.5 : Mécanisme de corrosion de l'acier dans le béton (Liu et Weyers, 1996).

1.5.2 En présence des chlorures :

Dans le béton les chlorures réagissent avec les armatures en augmentant leurs vitesses de corrosion (Vololonirina, 2011) Ce mécanisme de corrosion est le résultat de deux effets :

- Le premier est une diminution de la résistivité de l'électrolyte, ce qui facilite le transport des

ions d'un site à l'autre.

- Le second est une dépassivation des aciers par destruction locale de la couche superficielle (piqûres).

Lorsque le taux de chlorure atteint une valeur seuil, les réactions chimiques s'initient, à partir de cette teneur critique, une armature peut se corroder localement pour autant qu'elle soit mise en présence d'eau et d'oxygène (Ann et Song, 2007).

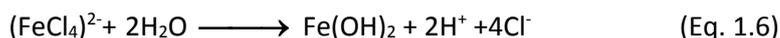
Dans le site corrodé, la partie anodique de l'acier se dissout après son oxydation (cf. Eq. 1.4). Il s'ensuit alors d'une dissolution qui croît en profondeur, formant ainsi des piqûres et des cavernes.



En fait, la surface des zones cathodiques (Zones passivées) devient plus importante par rapport à la surface des zones anodiques, Les ions Cl^{-} réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer (cf. Eq. 1.5).



Les chlorures de Fer $(\text{FeCl}_4)^{2-}$ réagissent avec les ions hydroxyle, pour donner de l'hydroxyde de Fer $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ qui s'oxyde et provoque des formes des tâches de rouille dans le béton . Le mécanisme de réaction est le suivant (Neville 1995).



1.6 LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION :

La lutte contre la corrosion doit être toujours prise en compte, depuis la conception de l'équipement jusqu'à l'entretien quotidien. Afin de limiter la dégradation des ouvrages et augmenter leurs durées de vie, plusieurs techniques peuvent être utilisées Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Les méthodes de protection contre la corrosion des aciers.

Protection par revêtement	Protection électrochimique	Protection par inhibiteur
<p>Revêtements non métalliques : Peintures ; Matières plastiques ;</p> <p>Revêtements métalliques : Immersion dans un bain fondu ; Electrolyse; Métallisation au pistolet; Métallisation sous vide; PVD (dépôt en phase vapeur) ; CVD (dépôt en phase chimique) ;</p>	<p>protection anodique ; repose sur l'aptitude à la passivation d'acier dans le milieu considéré.</p> <p>protection cathodique ; Est obtenue par l'utilisation d'un courant électrique, afin de modifier les réactions acier – ion agressifs (chlorure...).</p>	<p>Protection par inhibition : Les inhibiteurs organiques ; Les inhibiteurs minéraux ;</p>
<p>Informations synthétisés à partir (Saadoune, 2010)</p>		

La protection par inhibition est la méthode la plus adaptée aux ouvrages en béton armé en raison de la facilité de sa mise en œuvre (additionnée au béton au moment de malaxage sous forme d'adjuvants) ce qui présente des avantages économiques et environnemental.

1.7 INHIBITEUR DE CORROSION :

1.7.1 Définition des Inhibiteurs de corrosion :

Plusieurs définitions ont été données sur l'inhibiteur de la corrosion, National Association of Corrosion Engineers (NACE) a donné une définition suivante : " An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents there action of the metal with the environment" (un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu). (Faustin, 2013).

Un inhibiteur de corrosion est reconnu s'il est stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration et compatible avec les normes de non-toxicité, il doit essentiellement abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter ses caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique. (Boummersbash, 2005)

1.7.2 Les classes des inhibiteurs de corrosion:

Les inhibiteurs de corrosion sont classés selon plusieurs critères, nous pouvons citer selon (Landolt, 1993).

- la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;

1.7.2.1 Classification selon la nature de l'inhibiteur :

Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibitions (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Zn^{2+} et Ca^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-) (Boukhatem et Aouf, 2016).

Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques ont connu un développement de plus en plus élevé avec le temps en termes d'inhibiteur de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée à celles de l'inhibiteur inorganique pour des raisons d'écotoxicités essentiellement. Le mode de protection de ces produits s'effectue par la fixation d'au moins un hétéro atome sur la surface des métaux, ces atomes qui sont des centres actifs comme l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), l'azote (amines, amides, imidazolines...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates) (Hamani, 2015).

Les inhibiteurs verts :

Les inhibiteurs verts sont souvent des huiles ou bien des extraits obtenu par des plante : des écorces, des racines, des feuilles, des graines, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de produit comme les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc... Ces inhibiteurs à base d'extraits de plantes ont un caractère non toxique (Benmessaoud, et al. 2013).

1.7.2.2 Classification selon le mécanisme d'action électrochimique :

Inhibiteurs anodiques:

Les inhibiteurs anodiques agissent sur la dissolution de l'acier et ils réduisent la vitesse de corrosion. En matière de corrosion localisée (cf figure 1.6) les inhibiteurs anodiques les plus couramment utilisées est le nitrite calcium, nitrite de sodium, benzoate de sodium et le chromate de sodium (Dariva et Galio 2014).

Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques agissent par la formation d'une couche barrière sur le métal en bloquant les sites cathodiques par la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide (cf figure 1.6) (Said 2009).

Inhibiteurs mixtes :

L'inhibiteur mixte travaille sur les deux types anodiques et cathodiques, il diminue la vitesse des deux réactions par la formation d'un film sur la surface métallique en bloquant à la fois les sites anodiques et cathodique, quand le film est déposé sur la surface métallique, la résistance ohmique de l'électrolyte augmente (Daniyal et Asif 2016).

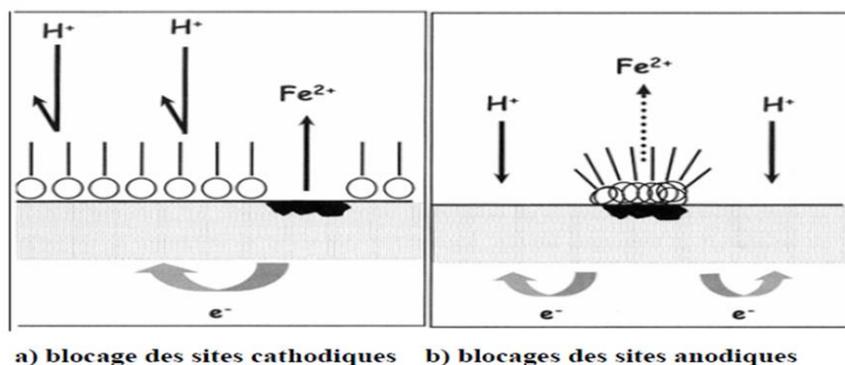


Figure 1.6 : Formation des couches barrière (A) cathodique (B) anodique interférant avec la réaction électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide (Bentiss 2006).

1.7.2.3 Classification selon les mécanismes de fixation à l'interface :Adsorption physique ou chimique

Ces deux modes d'adsorption des inhibiteurs, sont connu à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique Les inhibiteurs d'adsorption se sont ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles force électrostatique) et la chimisorption (une forte liaison de coordination). La meilleure efficacité généralement est constatée pour les inhibiteurs fixés par chimisorption elle est souvent obtenue par des composés organiques (diamines, diphosphines, amino-alcools) (Andreatta et Fedrizzi 2016).

Précipitation de films protecteurs de sel :

L'inhibition dans ce cas est due à la précipitation de films de sel insoluble à la surface métallique. Les inhibiteurs conduisant à la précipitation de films de sel insolubles sont

habituellement des inhibiteurs cathodiques car la diffusion d'oxygène vers les sites cathodiques est limitée ou bloquée. Toutefois, il est également anodique et inhibés par le film de sel. Exemple Inhibiteur à base de zinc (Andreatta et Fedrizzi 2016) .

Précipitation des films ou polymérisation :

Ce mécanisme d'inhibition est basé sur la formation de couches en surface par précipitation ou polymérisation. La couche formée sur le substrat métallique agit comme une barrière pour les espèces impliquées dans la réaction cathodique (oxygène) abaissant la corrosion. Les polyphosphates et organophosphates sont des inhibiteurs typiques conduisant à la précipitation d'un film. Ces derniers adhérents aux sites cathodiques en empêchant l'accès de l'oxygène à ces endroits. Un exemple de ce type de mécanisme est l'inhibition par le diphenylphosphate (Andreatta et Fedrizzi 2016).

Passivation :

La passivation est un mécanisme qui se produit à la surface métallique elle peut être obtenue par des espèces oxydantes comme les chromates, les nitrates et les molybdates (Andreatta et Fedrizzi 2016).

1.8 CONCLUSION :

La corrosion est un phénomène très dangereux qui se fait par des attaques des inions agressive tel que les chlorure les carbone ou bien l'oxygène, cette corrosion peut prendre deux types de forme différentes soit elle est uniforme qui est généralement faite à cause de la carbonatation ou bien localisé à cause d'oxygène. Alors puisque ce phénomène a créé des pertes économique importante alors que le monde a pensé à des solutions pour l'éviter dès la phase de conception comme (la protection par revêtement, la protection par électrochimique ou bien la protection par inhibition). En raison de coût et la facilité à la mise en œuvre nous avons choisi a étudié la protection par inhibition (inhibiteurs organiques et inhibiteurs verts).ces inhibiteur peuvent être retardé la corrosion par plusieurs méthodes soit par adsorption (physique ou chimique), par précipitation de films protecteurs de sel, par polymérisation ou bien par passivation.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter la méthode d'estimer le pouvoir de l'inhibiteur sur la corrosion et une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs de type carboxylate et les inhibiteurs verts.

CHAPITRE II :

Efficacité des

inhibiteurs de

corrosion.

2.1 INTRODUCTION

Afin d'estimer l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion d'une pièce métallique, plusieurs méthodes peuvent être utilisées nous citons : la méthode gravimétrique (perte de masse), les méthodes électrochimiques et les méthodes de spectroscopies d'impédance... Dans notre travail nous avons utilisé la première méthode, pour des raisons de facilité de mise en œuvre du fait que cette dernière nécessite un appareillage simple et accessible. Elle est considérée aussi comme une étape préliminaire pour tester un inhibiteur.

Les inhibiteur de corrosion peuvent être minéraux (ions phosphate, zinc..), organique (carboxylate ; amines...) ou naturelle issue de l'extraction de plante (flavonoïdes, catéchine.....). Dans cette partie une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs choisis pour notre étude a été effectuée. Ces inhibiteurs sont de type organique carboxylate ainsi que des produits naturels verts.

2.2 ESTIMATION DE L'EFFICACITE D'UN INHIBITEUR :

L'évaluation de pouvoir inhibiteur d'un produit, passe par l'estimation de l'efficacité inhibitrice déduit à partir du calcul de la vitesse de corrosion. (Eq. 2.1)

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{mg/h.cm}^2) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Où :

- Δm : représente la différence entre M_1 et M_2
- M_1 : masse initiale
- M_2 : masse finale
- S : surface du métal
- T : temps d'immersion

La vitesse de corrosion V_{cor} peut-être exprimer par une deuxième forme (mm/an) selon la relation suivante (Sail, et al. 2013):

$$V_{cor} = \frac{(87,6 \times 10^4 \times \Delta m \times 10^{-3})}{(D \times T \times A)} \quad (\text{mm/an}) \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Avec : $D = 7.88 \text{ g.cm}^{-3}$.

V_{cor} Vitesse de corrosion.

Où Δm est la perte de poids (mg),

D est la densité de la pièce,

A est la surface de la pièce et

t est le temps d'exposition.

Le tableau 2.1 donne une classification des niveaux de corrosion en fonction de la vitesse de corrosion exprimée en (mm/an)

Tableau 2.1 : Classification des niveaux de corrosion (Andrade, et al., 2004).

V_{cor} (mm/an)	Niveau de corrosion
$\leq 0,001$	Négligeable
0,001-0,005	Faible
0,005-0,010	Modéré
$> 0,010$	Elevé

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante (Sail, et al. 2013):

$$EI(\%) = \frac{V_{cor} - V_{cor1}}{V_{cor}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Où

V_{cor} : vitesses de corrosion sans inhibiteur

V_{cor1} : vitesses de corrosion avec inhibiteur.

2.3 EFFICACITE DES INHIBITEURS CARBOXYLATE :

Les inhibiteurs carboxylates sont reconnus depuis la découverte des propriétés inhibitrices du benzoate de sodium, (Mercer 1980) présente les carboxylates comme des inhibiteurs de corrosion du fer et d'autres métaux en milieu aqueux neutre. De nombreux chercheurs ont testé les inhibiteurs de famille carboxylates de sodium pour la protection des aciers de la corrosion, ils ont conclu que les molécules de ces inhibiteurs organiques précipitent sur la surface métallique en formant une couche barrière (Mercer, 1980 ; Hollner, 2009 ; zohdy, 2015 ; Azooz, 2016)

2.3.1 Synthèse bibliographique sur l'EDTA :

L'acide éthylène diamine tétra-acétique EDTA ((HOOC)₂-N-CH₂-N-(COOH)₂) utilisé dans plusieurs procédés industriels et qui entre dans la formulation de nombreux produits, sa structure chimique est présentée dans (Cf. figure 2.1). C'est un agent complexant type poly-carboxylates ('COO-R-COO') il se fixe à la surface métallique à l'aide de l'anion (-COO⁻) (Ormellese, et al., 2009).

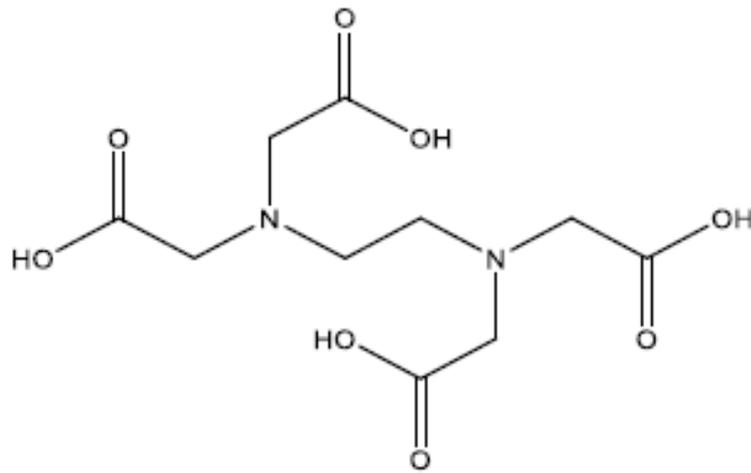


Figure 2.1 : Structure chimique de l'inhibiteur EDTA. (Azooz, 2016).

(Musa, et al., 2010) ont montré qu'une concentration 400 ppm soit $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l été nécessaire pour obtenir une efficacité inhibitrice de 68 % l'EDTA d'une pièce en acier dans un milieu acide HCl 1M.

(Okeniyi, 2014) a étudié le mécanisme d'inhibition (EDTA) sur des aciers préparé dans un béton, deux milieux d'étude ont été testé le premier est neutre NaCl, d'une concentration de 3,5 % et le deuxième est acide H_2SO_4 de 0,5 M. Une concentration en inhibiteur 0,4167 % par rapport au poids du ciment a offert une efficacité de 99,96 % pour le milieu 1 et 92,04 % milieu 2.

(Zohdy, 2015) a étudié l'efficacité inhibitrice de l'(EDTA) sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu 0,5M HCl en utilisant la méthode perte de masse à différents température, il a trouvé une efficacité maximal de 98.42 % à 25°C pour une concentration en inhibiteur 200 ppm soit $0,53 \cdot 10^{-3}$ Mol/l l'efficacité de se produit diminue avec l'augmentation de la température.

2.3.2 Synthèse bibliographique sur benzoate de sodium :

Le benzoate de sodium (C_6H_5-COOH) (Cf. figure 2.2), est un conservateur fréquemment utilisé dans l'industrie agro-alimentaire, la cosmétique, la pharmaceutique et même comme des inhibiteurs de corrosion. C'est est un agent de type mono-carboxylate qui se fixe avec un seul anion ($R-COO^-$) (Ormellese, et al., 2009).

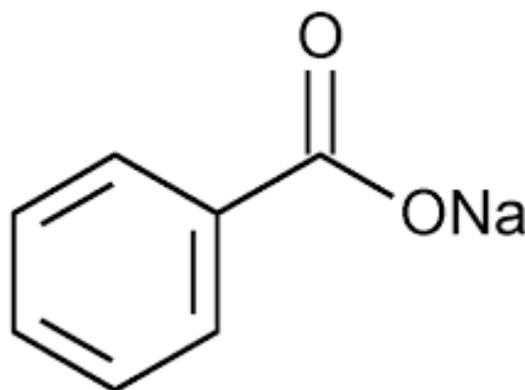


Figure2.2 : structure chimique de l'inhibiteur EDTA (Wan Nik, et al., 2010).

(Mohammed et Mohana, 2009) ont étudié l'effet du benzoate de sodium sur la corrosion des aciers, dans des eaux de rejets industriels dans la plage de température entre 30-80 °C. Ils ont trouvé une efficacité maximale à 75,04 % pour une concentration $4,169 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

(Afshari et Dehghanian, 2010) ont testé l'efficacité inhibitrice de benzoate de sodium sur l'acier dans un milieu constitué de (30 mg/l de NaCl et 70 mg/l de Na_2SO_4). Ils ont trouvé une efficacité maximale de 53,2 % à une concentration de 0,4 Mol/l.

(Hassan, et al., 2011) ont étudié l'effet de benzoate de sodium sur la corrosion d'acier dans un milieu NaCl 0.1M à un intervalle de température varie entre (30 à 50°C), ils ont trouvé que l'efficacité maximale de cet inhibiteur peut atteindre un taux de 48,28 % à une concentration de $10,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

(Zhao et Chen, 2012) ont étudié L'inhibition du benzoate de sodium sur la corrosion des aciers doux soumis à des une solution (23 g/l et saturée en CO_2 avec 0,43 g/l NaHCO_3) à une température de 30°C. L'efficacité de benzoate été faible de l'ordre de 5,17 % pour concentration de 0,069 Mol/l.

2.4 EFFICACITE DES INHIBITEUR NATUREL :

Les plantes ont été toujours considérées comme des sources pour la préparation des médicaments leurs utilisations ont trouvé ces dernières années un autre domaine d'application qui est l'inhibition de la corrosion. De ces plantes naturelles on peut extraire plusieurs produits antioxydant (polyphénol, flavonoïde.....). Plusieurs partie de plante (des feuilles, des graines, des écorces, des racines) et plusieurs méthodes d'extractions (macération, chauffage à reflux, distillation, solvant...) peuvent être utilisés pour récupérer ces produits. De la même espèce on peut avoir des compositions différentes puisqu'elle sujette à différents facteurs comme : la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée (Khoudali, et al., 2014).

2.4.1 Synthèse bibliographique sur L'extrait des inhibiteurs naturels :

(Faustin, 2013) a porté son travail sur l'inhibition de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M par les extraits alcaloïdiques issus de 2 plantes : *Aspidosperma* (Cf. photo 2.1) et *Geissospermum* (Cf. Photo2.2). L'extraction a été effectuée dans un milieu 5 % et du dichlorométhane (CH_2Cl_2) après séchage des feuilles à 45 °C. Les résultats obtenus ont montré que les extraits de ces deux plantes sont différents donnent une efficacité inhibitrice de 91 % pour l'extrait *Geissospermum* et 90% pour d'*Aspidosperma*, avec des concentrations pour les deux produits de l'ordre de 0,1g/L.



Photo 2.1 : La plante *aspidosperma*.



Photo 2.2 : La plante *Geissospermum*.

(Khoudali, et al., 2014) ont utilisé l'extrait des feuilles de palmier nain (Cf. photo2.3) comme un inhibiteur de corrosion. Ces feuilles obtenues ont été séchées à l'ombre et ils ont utilisé une extraction au solvant méthanol pendant 6h. L'étude est effectuée à une température ambiante et dans un milieu de 3 % de NaCl, une concentration de 0,5 g/l de l'extrait offre une efficacité inhibitrice de 45 %.



Photo 2.3 : Le palmier nain (*Chamaerops Humilis L.*) de la région de Bensliman.

(Verma et Khan, 2015) Ont utilisé les feuilles de *Kalanchoé pinnata* (Cf. photo2.4) qui ont les lavée avec l'eau distillé et les laisser à l'ombre pendant quelque jours. L'extraction des feuilles se fait par le reflux dans un litre de solution 0,5 M HCl pendant 4 heures. À l'aide de la méthode perte de masse dans un milieu de 0,5 M à 25°C ils ont trouvé une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre de 94.27 % pour une concentration 8 g/l.



Photo 2.4 : La plante *Kalanchoé pinnata*.

(Joseph et Vincent, 2012) Ont effectué une étude sur des extraits végétaux (Cf. photo2.5) dans un milieu 0,5 M H_2SO_4 . L'échantillon a été filtré après 48 heures et le filtrat a été chauffé de manière à

éliminer l'éthanol de l'échantillon, pour obtenir la solution mer. Ils ont arrivé a marqué une efficacité inhibitrice 38,59 % à une concentration de 0,5 g/l dans une plage de température 30°C.



Photo 2.5 : La plante Vernonia amygdalina

(Abdulkhaleq, g ,L, 2013) a étudié l'effet d'extrait des feuilles eucalyptus camaldulensis (Cf. photo2.6) sur l'acier au carbone dans milieu acide HCl 3M, à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C). Les feuilles ont macéré dans un litre d'eau durant une nuit. Après filtration le produit obtenu offre une l'efficacité d'inhibition maximale de l'ordre de 72,5 ; 84,6 ; 84,3 et 88,9 % avec une concentration de 10 g/l qui a des températures respectives de 25 ,35 ,45 et 55°C.



Photo 2.6 : La plante eucalyptus.

(Onuegbu, et al., 2013) ont étudié L'effet d'extrait Emilia sonchifolia (Cf. photo2.7) sur l'acier dans milieu H₂SO₄ 1M, à deux températures (30 et 60 °C). 50 g de poudres ont été mis en suspension dans 125 ml d'éthanol pendant 48 heures, après réchauffage au reflux à 79°C. Le filtrat a été utilisé pour

préparer les différentes concentrations de l'inhibiteur. Cette étude a marqué que 0,5 g/l du produit offre une efficacité maximale de l'ordre de 74,44 et 53,3 % à des températures respectives 30 et 60°C



Photo 2.7 : la plante Emilia sonchifolia.

2.5 CONCLUSION :

Afin de tester le pouvoir de l'inhibiteur étudié, on peut utiliser la méthode perte de masse pour évaluer l'efficacité inhibitrice (EI %). Cette dernière peut nous aider à évaluer le pouvoir inhibiteur d'un produit.

Les deux inhibiteurs de type carboxylate (EDTA et benzoate) se fixent à la surface métallique à l'aide d'une liaison par l'anion ($-\text{COO}^-$). Les études menées par les différents chercheurs montrent une efficacité inhibitrice importante de l'ordre de 75 % dans les milieux (acide et neutre contenant des chlorures)

Les études menées par les différents chercheurs montrent que l'extraction des éléments issue des produits naturels (des feuilles, des graines, des écorces, des racines) offre des efficacités inhibitrices importantes allant jusqu'à 94 %. Cette efficacité est tributaire du mode d'extraction des produits à tester.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques avec les méthodes de calcul justifiant avec des synthèses bibliographiques des autres auteurs.

CHAPITRE III :

Isothermes d'adsorptions et paramètres thermodynamiques.

Rapport Gradim.Com

3.1 INTRODUCTION :

Afin de comprendre le mécanisme d'interactions entre un inhibiteur et l'acier, il est très nécessaire de les ajuster avec des modèles décrivant le phénomène. Ces modèles sont représentés par les isothermes d'adsorptions qui sont en fonction de la concentration de l'inhibiteur, présenté par la suite. Ces modèles nous permettront d'évaluer les paramètres thermodynamiques contenant (L'enthalpie libre standard ΔG , l'enthalpie ΔH , l'entropie ΔS et l'énergie d'activation E_a), chacun de ces paramètres nous donne une explication sur le mode d'action entre l'inhibiteur et l'acier.

3.2 ISOTHERMES D'INTERACTIONS:

L'influence de la concentration d'adsorption par les inhibiteur sur le métal peut être étudié par des lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur en utilisant les différents modèles d'isothermes classiques comme : Langmuir, Frumkin, Temkin et Freundlich...

3.2.1 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir décrivant le phénomène d'adsorption de l'adsorbant (A) sur la surface de l'adsorbant (S), il a prouvé que l'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, et à la fonction des sites d'adsorption non occupé $(1-\theta)$.

L'équation de Langmuir cité comme suite :

$$\text{Log}\left(\frac{C_{inh}}{\theta}\right) = \frac{1}{K} + \text{Log}(C_{inh}) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur ;

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion ;

K : la constante d'équilibre de l'inhibiteur plus les valeurs de K est grandes plus l'efficacité d'inhibition est meilleur, c'est-à-dire forte interaction électrique entre l'inhibiteur et l'acier (Pathak et Mishra, 2015) ;

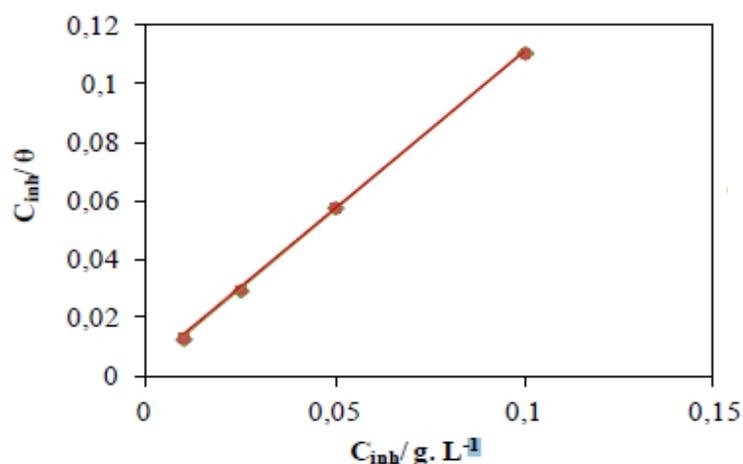


Figure 3.1 : Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon modèle de Langmuir (Faustin, 2013)

La figure 3.1 présente le modèle d'adsorption de Langmuir, le coefficient K d'adsorption par l'inverse de la valeur obtenu l'intersection de la droite avec l'axe d'ordonnée qui présente (C_{inh}/θ) (Faustin, 2013).

3.2.2 Isotherme de Temkin :

De cette équation Temkin a écrit l'équation qu'on l'utilise pour le tracé de graphe (Joseph et Vincent, 2012) :

$$\theta = \frac{-2,303 * LOG(K)}{2a} - \frac{2,303 * LOG(C_{inh})}{2a} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

a : le coefficient d'attraction ;

a > 0 cela indique que il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal ;

a < 0 cela indique que il y a une répulsion (Azooz, 2016) ;

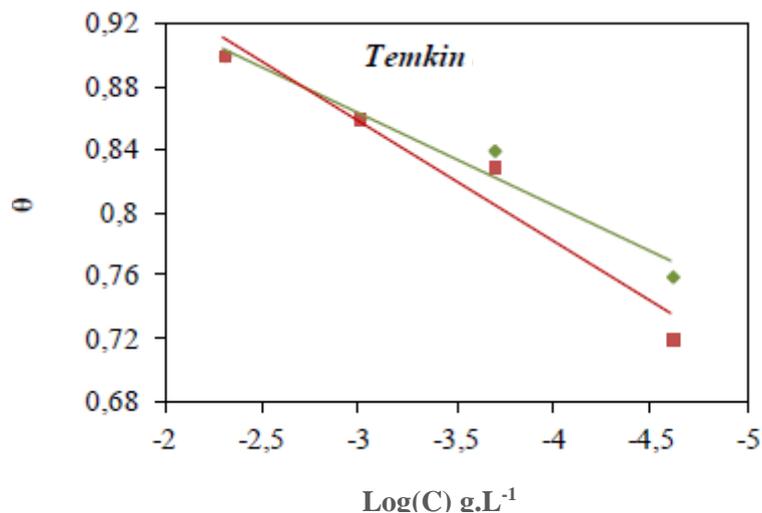


Figure 3.2 : Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon model de Temkin (Faustin, 2013).

La figure 3.2 présente une courbe d'adsorption d'inhibiteur selon le modèle de Temkin, cette courbe est sous forme de droite sa pente nous permet d'estimer le coefficient d'attraction a. Le point d'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées nous permet d'estimer le K (constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur).

3.2.3 Isotherme de Freundlich :

Freundlich a posé une équation de la forme logarithmique entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur : (Benali, 2007)

$$\ln(\theta) = \ln(K) + n \ln(C_{inh}) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

n : intensité d'adsorption, reflétant la tendance de l'isotherme (Zarrouki, 1990)

$2 < n < 10$ l'adsorption est importante.

$0,5 < n < 2$ l'adsorption est faible.

$n < 0,5$ l'adsorption est très difficile.

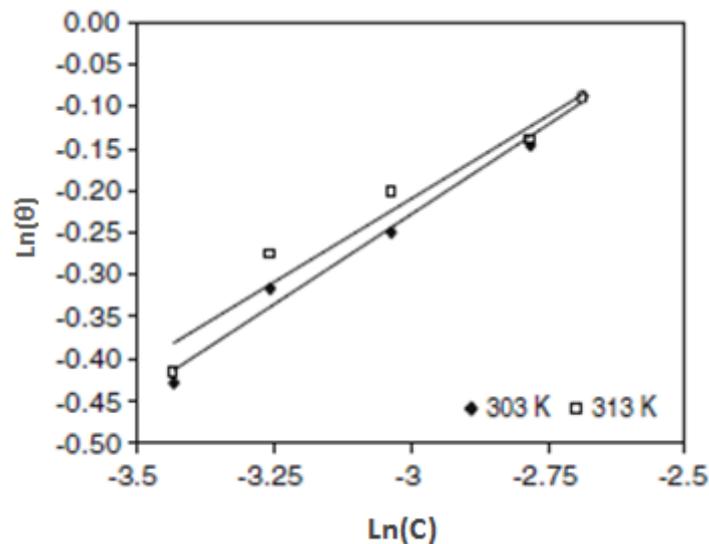


Figure 3.3 : Courbe selon l'isotherme de FREUNDLICH (Badiea et Kikkeri, 2008).

Intersection de la droite obtenue par le tracé de graphe (Cf. figure 3.3) et l'axe des ordonnées qui présente $\text{Ln}(\theta)$ nous donne le coefficient d'adsorption K , et la pente de la droite présente le coefficient a . Généralement plus la constante K d'adsorption est grande plus l'adsorption de l'inhibiteur est forte (Benali, 2007).

3.2.4 Isotherme de Frumkin :

Frumkin montre la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration sous la forme de l'équation suivante : (Benali, 2007)

$$\text{Log} \left[C * \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] = 2,303 * \text{Log}(K) + 2 * a * \theta \quad (\text{Eq. 3.4})$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de taux de recouvrement,

a > 0 cela indique que il y a une répulsion entre les molécules absorbantes et le métal ;

a < 0 cela indique que il y a une attraction entre les molécules absorbantes et le métal
(Benali, 2007 ; Joseph et Vincent, 2012)

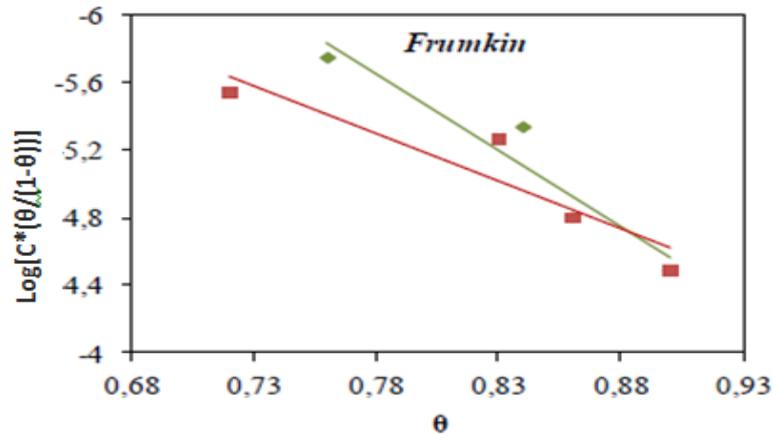


Figure 3.4 : Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon model de Frumkin (Faustin, 2013).

Le paramètre a est obtenu par le calcul de la pente de la droite, et K (constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur) est obtenu par l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées qui présente $\text{Log}[c^*(\theta / (1-\theta))]$ (C.f figure 3.4) .

Le tableau 3.1 présente une synthèse bibliographique sur les différentes isothermes utilisées dans différentes études, le modèle de Langmuir est le plus adapté par rapport aux autres différents modèles. Nous remarquons aussi que le coefficient d'adsorption K varie avec la variation de la température d'essai, le milieu étudié et le type d'inhibiteur.

Tableau 3.1 : Synthèse bibliographique sur les isothermes d'adsorption.

Référence	L'inhibiteur	Milieu étudié	Le modèle d'adsorption	T (°C)	Paramètres	
					Coefficient d'adsorption K	Autre coefficient
(Badiea et Kikkeri, 2008)	Sodium Benzoate	Eau industrielle	Freundlich	30 à 80	97-114,9 l/mol	—
(Ormellese, et al., 2010)	Sodium Benzoate	NaCl 0.1 M	TEMKIN	25	4,7 10 ⁵ l/mol	a=-14,278
(Ichchou, 2011)	dérivé de la thiourée	HCL 1M	Langmuir	25	3,07 10 ⁻⁵ l/mol	—
(Zohdy, 2015)	EDTA	HCl 0,5 M	Langmuir	25-60	0,94 à 1,85x10 ⁴ l/mol	—
(Azooz, 2016)	EDTA	0.5 M HCl	Temkin	30 à 60	3.9 à 5.1 x10 ⁴ l/mol	a= -1,84 à -2,64
(Ating, et al., 2010)	Extrait d'ananas	HCL 1M	Langmuir	30 à 60	0,029 à 0,142 l/mg	—
(Joseph et Vincent, 2012)	Extrait de Vernonia amygdalina	H ₂ SO ₄ 0.2 M	Frumkin	30 à 50	5 à 4 x10 ⁻⁵ l/mg	a =3,23 à 3,52
(Muthukrishnan, et al., 2013)	Extrait de Hyptis suaveolens leaf	H ₂ SO ₄ 1M	Langmuir	35 à55	14,4 à 4,6 l/mg	—
(Messaoudi, 2014)	Extrait de caféine	NaCl 3,5%	Langmuir	20	3,02 10 ³ l/mol	—
(Verma et Khan, 2015)	Feuilles Kalanchoe pinnata	HCL 0.5 M	Langmuir	25-55	2.05 à 6.66 l/mol	—

3.3 LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES :

L'inhibition de la corrosion se fait par adsorption des inhibiteurs sur les sites actifs du métal afin d'éviter la corrosion. Cette adsorption qui n'est qu'un ensemble de réaction chimique est régit par les paramètres thermodynamiques qui sont l'enthalpie ΔH , l'enthalpie libre standard ΔG , Variation de l'entropie ΔS et l'énergie d'activation E_a . Nous présentons dans ce qui suit ces différents paramètres.

3.3.1 L'enthalpie ΔH :

Dans toute réaction chimique, de la chaleur est absorbée ou dégagée. Cette enthalpie est indirectement mesurée à partir des essais de perte de masse, réalisés dans différentes plages de températures.

Si les valeurs de ΔH sont positives, la nature de la réaction chimique est dite «endothermique», est (absorption de chaleur).

Si les valeurs sont négatives, la nature de la réaction chimique est dite «exothermique» (perte de chaleur durant la réaction)

Le calcul de ΔH se fait à l'aide de l'équation Van't Hoff (Deng, et al., 2009):

$$\ln\left(\frac{V_{cor}}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{RT} \ln\left(\frac{R}{NH}\right) \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Où R est la constante du gaz ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ;

T : La température absolue en kelvin ;

V_{cor} : Vitesse de corrosion ;

ΔS : L'entropie ;

H : Contant de Planck et N : nombre D'Avogadro ;

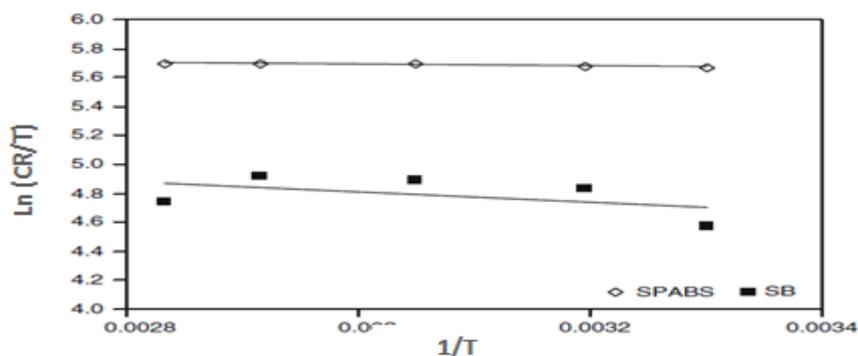


Figure 3.5 : Evaluation du paramètre ΔH (Badiea et Kikkeri, 2008).

De toute évidence, d'après l'équation (Eq. 3.5) la chaleur d'adsorption peut être obtenue par le tracé du graphe $\ln(V_{cor})$ en fonction de $1/T$, et la pente de la droite (Cf. figure 3.5) indique $(-\Delta H / R)$ ce qui permet de calculer ΔH .

Le tableau 3.2 synthétise une bibliographie sur le paramètre thermodynamique ΔH utilisé par les différents chercheurs. Nous constatons que le paramètre ΔH nous montre que les réactions entre les inhibiteurs et le métal peuvent soit dégager de la chaleur ou bien adsorber la chaleur.

Tableau 3.2 : Synthèse bibliographique sur le paramètre thermodynamique ΔH .

Référence	Inhibiteur	Valeurs (kJ mol^{-1})	Commentaires
(Benali O., 2007)	de 2-mercapto 1- méthyle imidazol	-6,78	Le processus est exothermique
(Ating, et al., 2009)	l'extrait éthanolique des feuilles d'Ananas	20,9 à 34,5	processus endothermique
(Said, 2009)	indole	51.29	processus endothermique
(Bellal, 2011)	dérivés iminiques	- 12.27	Le processus est exothermique
(Faustin, 2013)	alcaloïde	31,14 à 42,78	Processus est endothermique.
(Muthukrishnan, et al., 2013).	Extrait de Hyptis Suaveolens	47,6 à 136,8	Processus endothermique, et une dissolution d'acier lente en raison de l'augmentation des valeurs de ΔH d'une température 35 à 55°C.
(Djennelbarou et Boukabouya, 2014)	Thiadiazoles	-33	Processus est exothermique
(Zohdy, 2015).	EDTA	36,75 à 91,46	Processus est endothermique
(Pathak et Mishra, 2015)	Diclofenac sodium	25.4 à 85,5	Processus est endothermique.
(Azooz, 2016).	EDTA	-6,02	Processus est exothermique

3.3.2 L'enthalpie libre standard (ΔG):

L'enthalpie libre standard a une relation directe avec le coefficient d'équilibre d'adsorption K ce dernier est obtenu par les différents modèles d'isotherme d'adsorption déjà cité (Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin...). ΔG est obtenu par la formule suivante (Migahed et Nassar, 2008)

$$\Delta G = -2,303 * R * T * \text{Log}(55,5 * K) \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Où R est la constante de gaz ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T est la température absolue (K);

La valeur constante de 55,5 est la concentration d'eau dans la solution exprimée en M.

Si les valeurs de ΔG sont de l'ordre -20 kJ mol^{-1} on peut conclure que la réaction est spontanée de type physique, si elle est de l'ordre de -40 kJ mol^{-1} on déduit de la réaction est spontanée de type chimique (Migahed et Nassar, 2008), Si la valeur de ΔG est supérieure à -20 kJ mol^{-1} et inférieure à -40 kJ mol^{-1} , Cela indique que l'adsorption est ni de physique ni chimique, mais un complexe de type mixte, mais La physisorption est le mode prédominant d'adsorption (Muthukrishnan, et al., 2014)

Le tableau 3.3 synthétise une bibliographie sur le paramètre thermodynamique ΔG qui donne une explication sur le mode d'adsorption des molécules inhibitrice sur la surface de l'acier (chimisorption ou bien physisorption)

Tableau 3.3 : Synthèse bibliographique sur le paramètre thermodynamique ΔG .

Référence	Inhibiteur	Valeurs (kJ mol ⁻¹)	Commentaire
(Ating, et al., 2009)	L'extrait éthanolique des feuilles d'Ananas	-18,64 à -24,86	L'adsorption des molécules inhibitrices est spontanée, le mode d'adsorption est de type (physique et chimique).
(Said, 2009)	N.N.DEA	-37.145 à -41.232	Ces inhibiteurs sont chimisorbes sur la surface métallique.
(MUSA, et al. 2010).	thiourea (TU)	-31,74	La valeur de ΔG indique un Processus spontané de type chimique.
(Ormellese, et al., 2010)	Glutamate	-48	Le glutamate montre une forte négativité ce qui prouve une forte liaison (chimisorption).
(Joseph et Vincent, 2012)	L'extrait de Vernonia amygdalina	-8.25 à -8,64	L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface d'acier doux est spontanée et s'est produite selon le mécanisme d'adsorption physique.
(Onuegbu, et al., 2013)	L'extrait d'Emilia Sonchifolia	-16.45 à -15.32	Le processus est spontané et le type d'adsorption est physique.
(Joshua, 2014)	EDTA	-102,72 à -179,03	Le processus d'adsorption est de type chimiques.
(Zohdy, 2015)	EDTA	-17.75 à -30.16	L'adsorption est de type physique.
(Pathak et Mishra, 2015)	Septazole	36.4 à 24.4	Le processus d'adsorption est spontané, avec une adsorption physique.
(Azooz, 2016)	EDTA	-66,38 à -71,83	La réaction est spontanée avec un type d'adsorption chimique.

3.3.3 L'entropie (ΔS) :

L'entropie (ΔS) est une grandeur qui mesure directement le désordre des molécules dans une réaction chimique, plus ce désordre est grand plus l'entropie est élevée. L'équation suivante permet de déterminer le paramètre ΔS (Hamani, 2015):

$$CR = \frac{RT}{Nh} \text{EXP} \left(\frac{\Delta S}{RT} \right) \text{EXP} \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Après la transformation de l'équation précédente on obtient :

$$\text{Ln} \left(\frac{CR}{T} \right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{RT} \text{Ln} \left(\frac{R}{NH} \right) \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Où h est la constante de Planck ($6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$)

N est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$) ;

ΔH est l'enthalpie d'activation ;

ΔS est l'entropie d'activation ;

La variation de $\ln (CR/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Cf. figure 3.6), avec une pente de $(-\Delta H/R)$ et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées qui présente $\ln (CR/T)$ nous donne la valeur de la partie $[\Delta S/RT * \ln(R/NH)]$, de ce dernier on peut conclure la valeur de ΔS

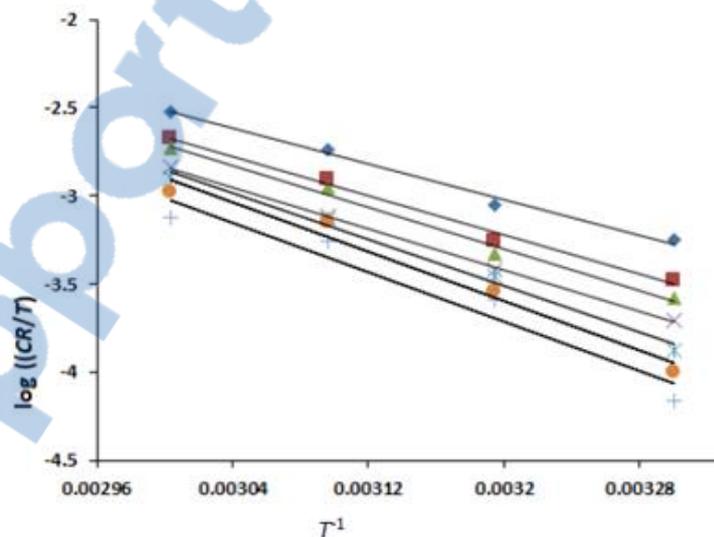


Figure 3.6 : Evaluation du paramètre ΔS (Zohdy, 2015).

Le tableau 3.4 présente une synthèse bibliographique sur le paramètre ΔS de différents inhibiteurs organiques et naturels, ce paramètre nous donne une idée sur le taux de désorption des molécules d'eau lors de la formation de complexes moléculaires inhibiteurs et acier.

Tableau 3.4 : Synthèse bibliographique sur le paramètre thermodynamique ΔS .

Référence	L'inhibiteur	Valeurs ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Commentaire
(Benali O., 2007)	2-mercapto 1-méthyle imidazol	90,5	Il y a une augmentation de désorption des molécules d'eau avec une association des molécules inhibitrices avec le métal.
(Badiea et Kikkeri, 2008)	benzoate de sodium	81,30	L'augmentation de désordre des molécules d'eau.
(Said, 2009)	Indole	-126	La valeur élevée indique une forte diminution de désordre des molécules d'eau.
(Ating, et al., 2010)	L'extrait des feuilles d'ananas	-61.65 à -90.47	Le complexe activé représente une association plutôt qu'une dissociation ce qui signifie qu'une diminution du désordre lors l'activation complexe.
(Ben Hmamou, et al., 2012)	L'extrait d'huile de graines de poire épine.	- 79.0 à -35	Le complexe activé représente une association d'inhibiteur à la place de la molécule d'eau avec l'acier.
(Hadji et Benahmed, 2014)	extraits d'une plante de la famille Apiaceae	-177,46 à -181,77	Le degré de désordre des molécules d'eau de cet extrait est élevé, ce qui indique une forte adsorption d'inhibiteur.
(Messaadia, et al., 2014)	pyridazinium chlorure (EOPC)	-115,7 à -17.89	L'entropie diminue négativement en présence d'inhibiteur, cela indique la formation d'une autre couche d'inhibiteur sur la surface d'acier.
(Zohdy, 2015)	EDTA	19,6 à 169,8	L'augmentation du désordre s'effectue avec la formation (inhibiteur/acier).
(Azooz, 2016)	EDTA	195,6 à 202,7	L'augmentation de l'entropie explique une augmentation de désordre des molécules d'eau.

$\Delta S > 0$ une réaction où le désordre augmente ceci explique que l'adsorption des molécules inhibitrices sur le métal associe avec une désorption des molécules d'eau sur l'électrode (Hamani, 2015).

$\Delta S < 0$ cela indique une diminution de désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactive en complexe active inhibiteur et métal. (Ateya, et al., 1984 ; Tebbji, et al., 2007).

3.3.4 Energie d'activation (Ea) :

La valeur de l'énergie d'activation montre la nature de la vitesse des réactions, les réactions rapides ont des énergies d'activation faibles, celles qui sont lentes ont les énergies d'activation élevée. L'énergie d'activation (Ea) est déterminée en utilisant la loi d'Arrhenius suivante (Muthukrishnan, et al., 2014) :

$$\ln(CR) = \frac{-E_a}{R \cdot T} + \ln(A) \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Où CR est la vitesse de corrosion ;

Ea est l'énergie d'activation apparente ;

R est la constante de gaz molaire ;

T est la température absolue ;

A est le facteur de fréquence qui est proportionnel à la fréquence des chocs entre molécules, il dépend très peu de la température, on peut donc le considérer comme constant pour une réaction donnée (une plage de température ambiante).

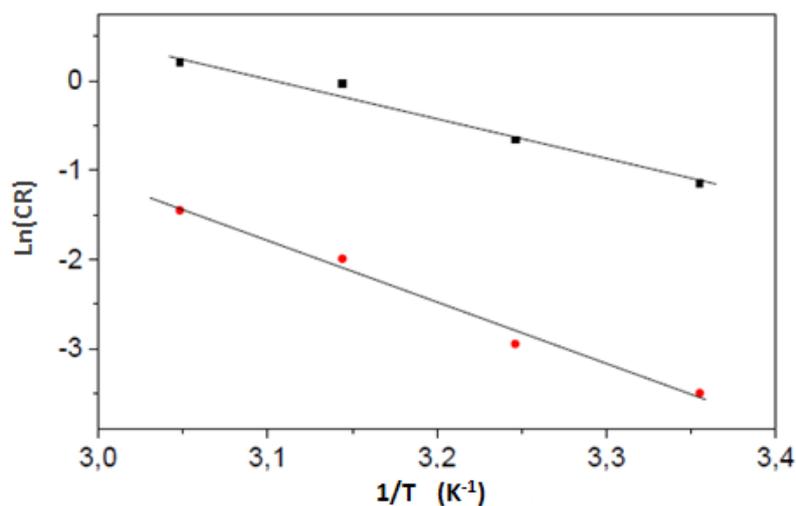


Figure 3.7: Evaluation de paramètre Ea (Bentiss, 2006).

En traçant le graphe Ln(CR) en fonction de l'inverse de la température (Cf. figure 3.7) , on peut obtenir les valeurs de l'énergie d'activation à partir de la pente de la droite multipliant à R (la constante de gas molaire).

Le tableau 3.5 présente une synthèse bibliographique sur le paramètre Ea énergie d'activation, ce paramètre nous confirme le paramètre thermodynamique précédent ΔG il donne aussi des explications sur le type d'adsorption des molécules inhibitrices (physique ou bien chimique).

Tableau 3.5 : Synthèse bibliographique sur le paramètre thermodynamique E_a .

Référence	L'inhibiteur	Valeurs (KJ Mol ⁻¹)	Commentaire
(Badiea et Kikkeri, 2008)	benzoate de sodium (SB)	15,46 à 12,16	Le type d'adsorption est chimique.
(Said, 2009)	O-TOL	53,2 à 32,69	La diminution des valeurs d' E_a en présence des inhibiteurs est typique à la chimisorption.
(Ating, et al., 2010)	L'extrait éthanolique des feuilles de l'Ananas	53,8 à 37,1	La diminution d'énergie d'activation (E_a) apparente en présence de l'extrait indique l'adsorption chimique.
(Salghi, et al., 2012)	L'extrait de carobe	36,20 à 22,53	L'énergie d'activation plus faible en présence de l'extrait de caroube. La diminution de E_a est indiquée la chimisorption.
(Ben Hmamou, et al., 2012)	L'extrait d'huile de graines de poire épine.	40.74 à 60,03	L'augmentation des valeurs de E_a indique qu'il y a une adsorption chimique.
(Onuegbu, et al., 2013)	L'extrait de la plante Emilia Sonchifolia	14,30 à 30,64	Diminution des valeurs de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la température se fait d'un type physique.
(Faustin, 2013)	L'extrait de la plante Geissospermum	33,24 à 43,90	Les valeurs de E_a sont supérieures à la valeur de E_a obtenue pour la solution sans inhibiteur, cela indique une adsorption physique.
(Azooz, 2016)	EDTA	-51.05 à -69.64	L'augmentation des grandes valeurs d' E_a indique un type d'adsorption physique.
(Singh, et al., 2016)	gel d'Aloe Vera	42,30 à 73,29	L'augmentation de E_a peut être attribuée à une diminution appréciable adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

Adsorption physique : L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température (Zohdy, 2015).

Adsorption chimique : L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température (Azooz, 2016).

3.4 CONCLUSION :

Les modèles des isothermes présentés tel que (Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich...) nous permettent de comprendre la nature d'adsorption des molécules inhibitrice à la surface de l'acier. Le modèle qui ajuste le mieux le phénomène sera le modèle choisi. Nous constatons que le modèle de Langmuir est souvent le plus utilisé par les chercheurs concernant ce domaine.

Une étude thermodynamique est nécessaire pour comprendre le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur, chaque paramètre thermodynamique a une équation et une méthode pour l'évaluer, et il présente des explications intéressantes pour comprendre le mécanisme d'adsorption.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter notre étude expérimentale en citant les matériaux utilisés, les inhibiteurs testés (organiques et verts) avec une explication du protocole d'essai

CHAPITRE IV :

Matériaux et

méthodes.

4.1 INTRODUCTION :

L'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur peut être tester soit par des méthodes gravimétriques (en basant sur la perte de masse d'un métal dans le milieu agressif) ou bien par des méthodes électrochimiques (en basant sur la mesure de paramètres électriques d'un métal dans le milieu agressif). Nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'étude de l'efficacité d'inhibiteurs type organiques (EDTA et Benzoate de sodium) et un inhibiteur naturel vert (extrait de la peau de grenade), dans des milieux neutres par la méthode gravimétrique.

4.2 MATERIAUX :

4.2.1 Matériau testé (Acier C38) :

Dans notre laboratoire nous avons effectué les essais de perte de masse sur un acier C38, les pièces sont sous forme de disques de \varnothing 27 mm et d'épaisseur 2 mm, dont la composition chimique est consignée sur le tableau 4.1 :

Tableau 4.1 : Composition de l'acier testé (Sail, et al., 2011).

Éléments chimiques	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
Composition (%)	0.259	0.271	1.25	0.0127	0.0402	0.05	0.01
Éléments chimiques	Ni	AL	Cu	V	Su	Fe	
Composition (%)	0.114	0.00363	0.29	0.0685	0.0177	97.65	



Photo 4.1 : les pièces d'acier utilisée dans les essais.

4.2.2 Milieu d'étude :

Nous avons testé l'effet de l'inhibition des inhibiteurs organique (EDTA, Benzoate de sodium) et naturelle vert (poudre d'écorce de Grenade) dans le milieu suivante :

Milieu d'étude : eau distillée + NaCl à 3 %, similaire a la zone méditerranéenne

4.2.3 Inhibiteur testé :

Nous sommes intéressés dans notre laboratoire à faire les essais sur deux types des inhibiteurs :

- **Type 1** : les inhibiteurs des composés organiques (EDTA et Benzoate de sodium).
- **Type 2** : l'inhibiteur de composés naturels verts (l'extrait de la peau de grenade).

Le nombre d'essais du programme expérimental réalisé, est comme suit :

- 03 essais sans inhibiteurs (blanc) pour chaque température étudiée (25, 35 et 45°C) pour voir la répétitivité des résultats.
- 06 concentrations pour chaque inhibiteur (EDTA, Benzoate de sodium et grenade).
- 03 essais pour chaque concentration dans un même milieu.

4.2.4 Éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) :

L'EDTA (Éthylène-Diamine-Tétra-Acétique), ou acide éthylène diamine tétra acétique, est un acide diaminotétracarboxylique. Il est susceptible d'être utilisé dans de nombreuses applications y compris inhibiteur de corrosion.

Les caractéristiques chimiques d'EDTA comme suite :

- Couleur : Blanc ;
- Formule chimique : $C_{10}H_{16}N_2O_8$;
- Masse molaire : 372,24 g/mol ;
- Densité : 0,86 mg/ml ;

La préparation des solutions de l'inhibiteur EDTA sont fait de manière directe : mesuré la masse de chaque concentration de l'inhibiteur ensuite il est ajouté dans le milieu d'étude (NaCl à 3%), comme il est indiqué dans le tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.2 : Concentration de l'inhibiteur EDTA.

Concentration de l'EDTA (mol/l)	Masse d'inhibiteur EDTA (g/l)
0,03	11,16
0,075	27,91
0,1	37,22
0,15	55,83
0,2	74,44

4.2.5 Benzoate de sodium :

Le benzoate de sodium est l'inhibiteur Le plus simple et le plus connu des inhibiteurs organiques, c'est un bon inhibiteur pour les aciers. Il a l'avantage de n'être pas dangereux s'il est utilisé à trop faible concentration.

Le produit est stable et réactif avec les acides, légèrement réactif avec l'eau et les métaux.

Les caractéristiques chimiques de Benzoate de sodium comme suivant :

- Couleur : C'est un produit blanc, inodore partiellement.
- Formule chimique : $C_7H_5NaO_2$
- Masse molaire : 144,11 g/mol.
- Densité : 0,74-0,80 g/ml.

La préparation des solutions de l'inhibiteur Benzoate de sodium sont fait de même manière qu'EDTA (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 : Concentration de l'inhibiteur de Benzoate de sodium.

Concentration de Benzoate de sodium (mol/l)	Masse concentration (g/l)
0,01	1,44
0,05	7,20
0,1	14,41
0,15	21,61
0,2	28,80

4.2.6 Grenade :

La solution de l'inhibiteur vert (grenade) est préparée comme suite :

Extraction du grenade :

Afin d'extraire la solution de grenade comme suit : broyer la peau de grenade et puis on réalise l'expérience de chauffage à reflux (Nicaise 2013) (Cf. figure 4.1), comme suivant :

- 1/ Prélever 7,5 g de poudre de grenade ;
- 2/ Introduire le prélèvement dans un ballon à fond rond de 150 ml de volume remplis d'eau distillé à l'aide d'une éprouvette graduée ;
- 3/ Réaliser le montage à reflux ;
- 4/ Chauffer à 95°C pendant environ 2 h ;

5/ Au bout des 2 h de chauffage, retirer le ballon à fond rond et laisser Refroidir ;

6/ Effectuer une filtration simple sur papier du mélange pour récupérer ce que l'on a extrait (Cf. figure 4.2) ;

Puis, on a préparé les concentrations de l'inhibiteur (2 ; 1 ; 0,5 ; 0,2 ; 0,1 ; 0,05 mol/l).

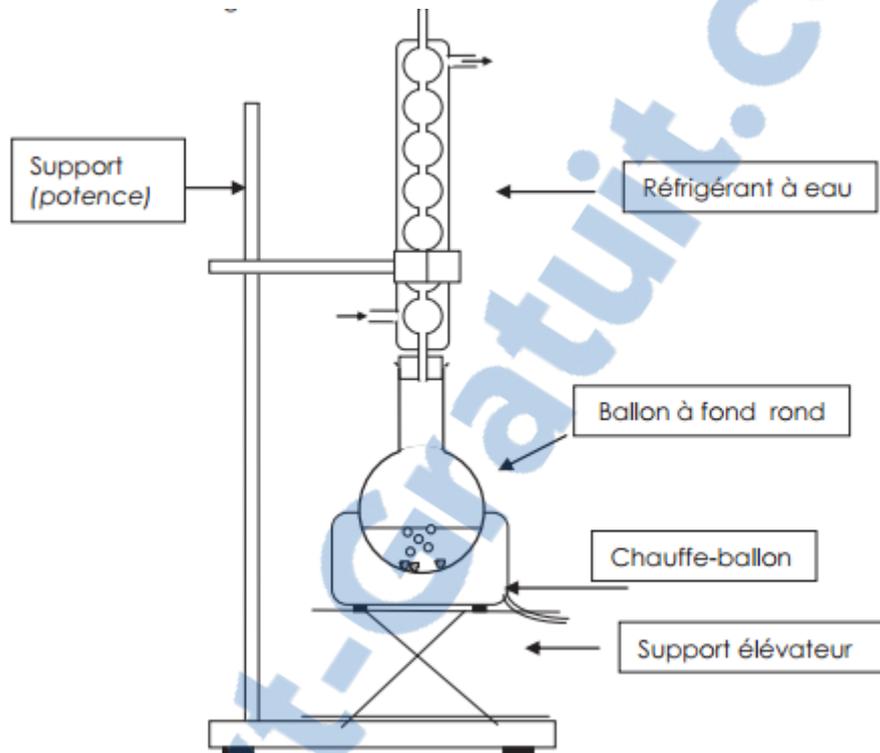


Figure 4.1 : Schéma du montage à reflux.

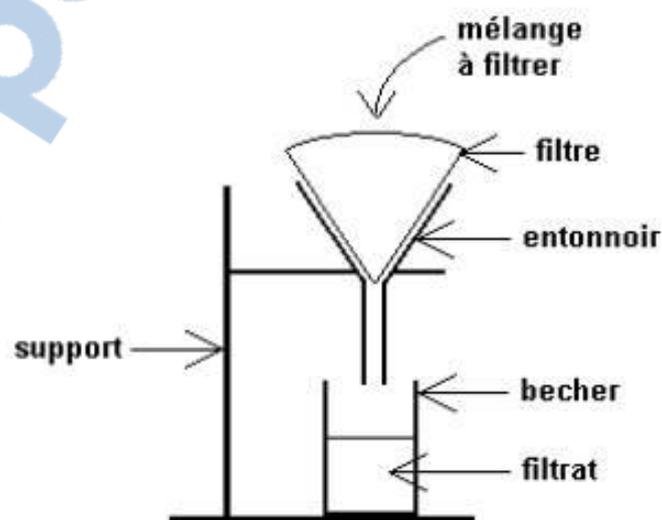


Figure 4.2 : Schéma de la filtration simple.

4.2.7 Matériel utilisé :

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, ne nécessite pas un appareillage important.

Pour effectuer les mesures de perte de masse, nous avons besoin l'appareillage suivant :

- Une balance analytique (à précision de quatre chiffres après la virgule).



Photo 4.2 : Balance analytique.

- Un Bain Thermostat de marque TFB 1800 permet de maintenir les pièces à des différentes températures constantes (25,35 et 45 °C), où on introduit 18 béchers de 50 ml.

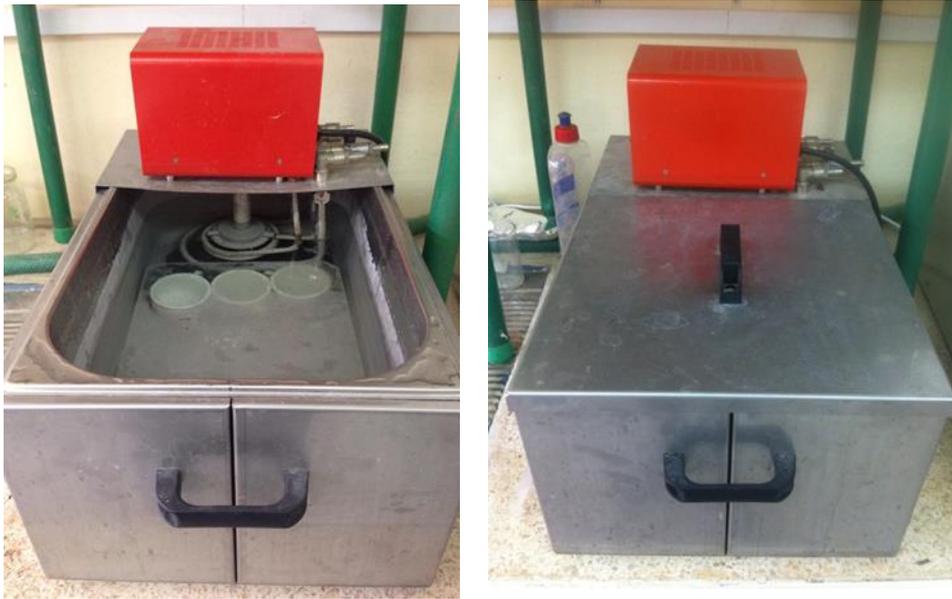


Photo 4.3 : Bain Thermostat.

- Pied à coulisse digital 150 mm inox.



Photo 4.4 : Pied à coulisse.

- Séchoir électrique.
- Polisseuse de marque *MECAPOL*.





Photo 4.5 : Polisseuse.

- Boîtes de pétri.



Photo 4.6 : Boîtes de pétri.

4.3 PROTOCOL D'ESSAI :

La méthode gravimétrie basée sur la mesure directe de la perte de masse (Δm) subie par un substrat de surface (S), supposée homogène, pendant un temps de ($t=24h$) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante (25, 35 et 45°C).

Avant chaque essai de perte de masse, nous avons préparé les pièces comme suite:

Ces pièces (Cf. Photo 4.1) sont soumises avant chaque essai à un polissage à l'aide d'une polisseuse (Cf. Photo 4.5) à des vitesses variables de 100 à 500 t/m, au papier abrasif de granulométrie décroissante (120, 220, 320, 400, 800, 1000) grades successivement. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée, et séchées à l'aide d'un séchoir électrique avant d'être utilisées pour les mesures de la masse initiale M1 à l'aide d'une balance analytique (Cf. Photo 4.2) puis détermination du diamètre et épaisseur de chaque pièce.

Ensuite à la préparation des solutions avec les concentrations destinées des inhibiteurs. La pièce est posée en position inclinée dans le bécher qui contient 50 ml de la solution à traiter, et on ferme le bécher hermétiquement, puis, on introduit Les béchers dans le bain thermostatique (Cf. Photo 4.3) à différente température étudié (25, 35 et 45°C).

Après 24h d'immersion, on verse de l'eau distillée dans des boites de pétri (Cf. Photo 4.6) numérotées, ensuite on retire les béchers du thermostat, on rince la pièce à l'eau distillée, on la brosse avec de l'acétone, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin nous prendre la masse finale de la pièce M2.

Afin de calculer la vitesse de corrosion nous prenons la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

Dans le chapitre suivant nous allons présenter les résultats et les discussions de notre étude.

CHAPITRE V :

Résultats et

discussions.

5.1 INTRODUCTION :

Plusieurs travaux ont été réalisés au niveau du laboratoire EOLE sur l'efficacité des inhibiteurs de la corrosion de l'acier. La plupart des inhibiteurs étudiés ont donné des bons résultats sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé des techniques gravimétriques, on a étudié l'effet de la température sur la vitesse de corrosion (V_{cor}) et l'efficacité inhibitrice (EI %) dans une solution de (NaCl à 3%), en absence et en présence des inhibiteurs «EDTA, Benzoate de sodium et l'extrait de peau de grenade», après une durée de 24h d'immersion à différentes concentrations de l'inhibiteur.

5.2 ÉTUDE DE L'INHIBITEUR ORGANIQUE EDTA :

5.2.1 Efficacité inhibitrice

L'inhibiteur EDTA a été étudié dans la plage de température 25, 35 et 45°C les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.1.

Le tableau 5.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, et l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence de l'inhibiteur organique EDTA.

Tableau 5.1: Vitesses de corrosion, et efficacités inhibitrices (EI %) en absence et en présence de l'EDTA.

Température (°C)	Concentration D'inhibiteur(Mol/l)	V _{cor} (mg/h.cm ²) ×10 ⁻³	V _{cor} (mm/an)	EI%
25	0,00	8,00	0,91	-----
	0,03	3,71	0,41	53,53
	0,075	3,13	0,35	60,83
	0,10	1,52	0,17	80,96
	0,15	1,06	0,14	86,65
	0,20	1,23	0,14	84,58
35	0,00	11,9	1,32	-----
	0,03	8,70	1,17	26,92
	0,075	5,45	0,61	54,19
	0,10	3,23	0,36	72,84
	0,15	4,28	0,48	64,04
	0,20	2,69	0,30	77,35
45	0,00	14,0	1,57	-----
	0,03	9,36	1,64	33,52
	0,075	5,57	0,62	60,42
	0,10	4,77	0,53	66,11
	0,15	3,97	0,44	71,81
	0,20	1,95	0,41	73.53

La vitesse de corrosion sans inhibiteur est maximale à une température de 45°C, donc plus on augmente la température plus la corrosion est élevée ; ce qui prouve que la température a un effet négatif et augmentant la cinétique de la corrosion Tableau 5.1.

La variation de l'efficacité inhibitrice (EI%) et la vitesse de corrosion (V_{cor}) de cet inhibiteur avec la concentration est reportée sur la figure 5.1. Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour les différentes températures. La vitesse de corrosion la plus faible est obtenue à partir de 0,15 Mol/l pour une température de 25°C, pour les autres températures 0,2 Mol/l offrent les vitesses de corrosion les plus faibles.

L'efficacité inhibitrice maximale de 86,65 % est obtenue à 0,15 Mol/l pour une température de 25°C, or que de 77,35 et 73,53 % sont trouvées respectivement pour les températures 35°C et 45°C à 0,2 mol/l (Cf. figure 5.1).

Nous n'avons constaté aussi que l'efficacité de l'inhibiteur diminué avec l'augmentation de la température.

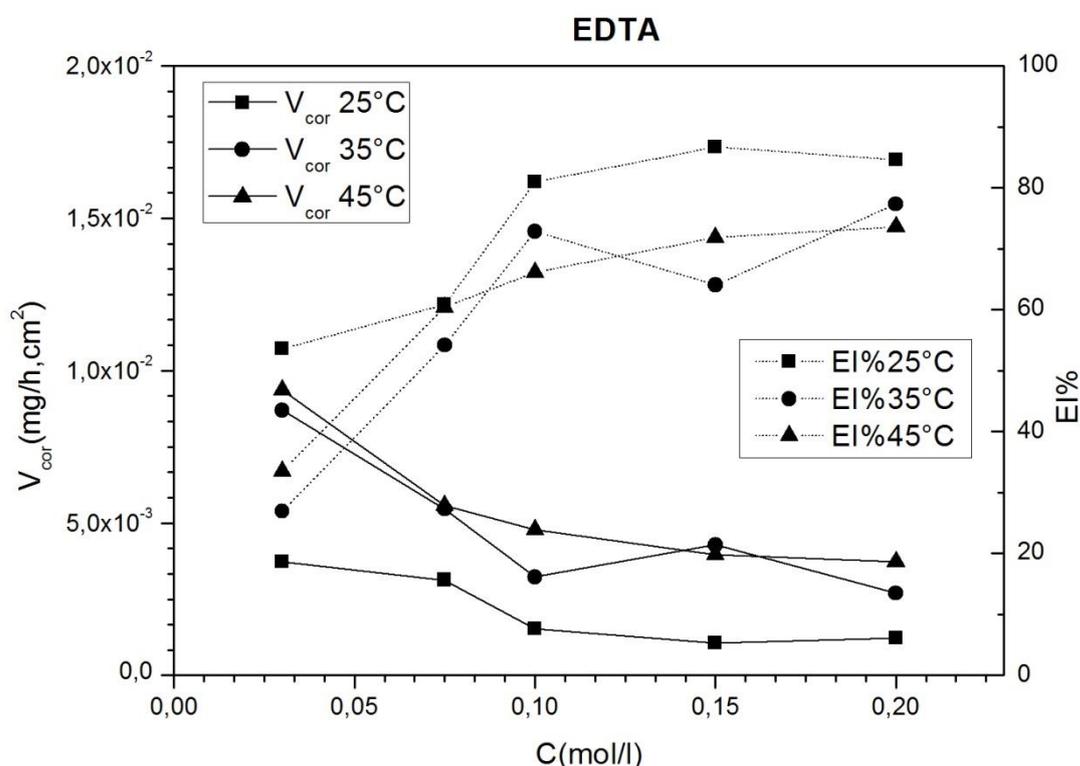


Figure 5.1: Variation de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EDTA à 25, 35 et 45°C.

La figure 5.2 montre que la vitesse de corrosion (V_{cor}) diminue relativement avec l'augmentation de la concentration (C) du «EDTA». Les vitesses de corrosion obtenues pour cet inhibiteur restent dans la zone indiquant un niveau de corrosion élevé pour les différentes températures étudiées (Andrade, et al., 2004). Nous remarquons même si nos pièces sont dans des milieux de risque de corrosion élevé l'inhibiteur à une concentration 0,2 Mol/l réduit les vitesses de corrosion de ≈ 10 fois à 25 °C, et de ≈ 4 fois pour les températures 35 et 45°C.

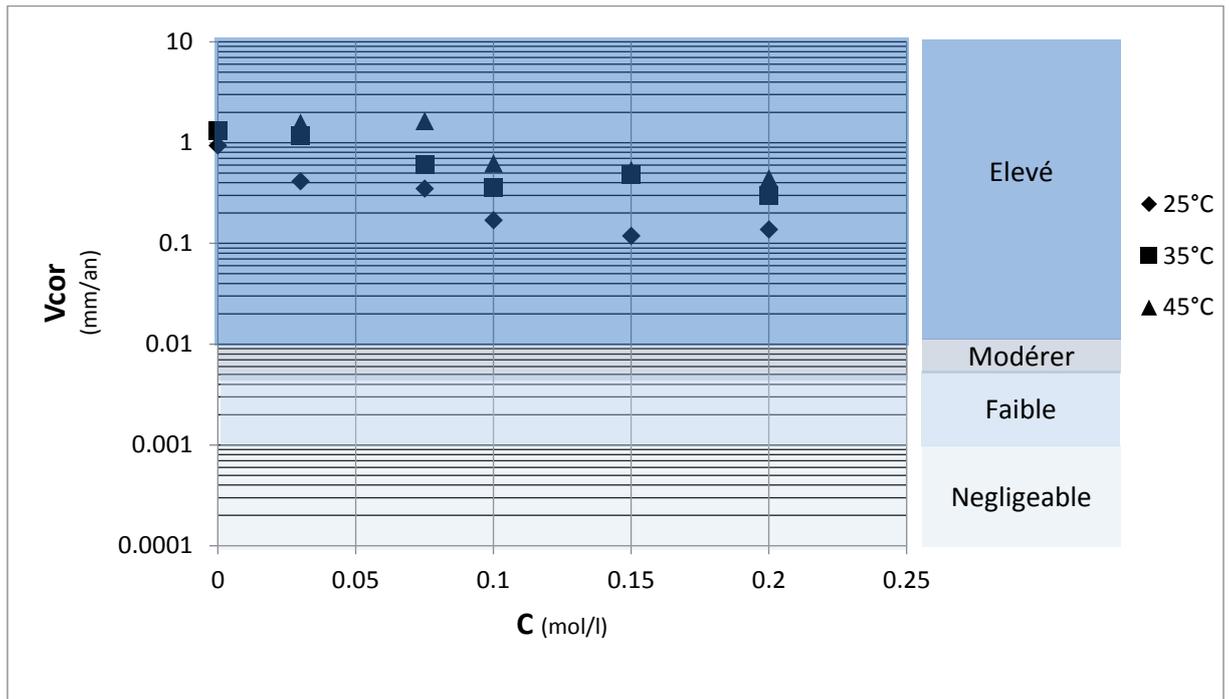


Figure 5.2: Courbe de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration montre le degré de taux de corrosion pour EDTA.

5.2.2 Paramètres Thermodynamiques d'adsorption (EDTA) :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Pour identifier le type d'adsorption correspondant on a étudiée, différents types d'isothermes: Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin. Les figures 5.3 ; 5.4 ; 5.5 et 5.6 montrent les différentes isothermes tracées.

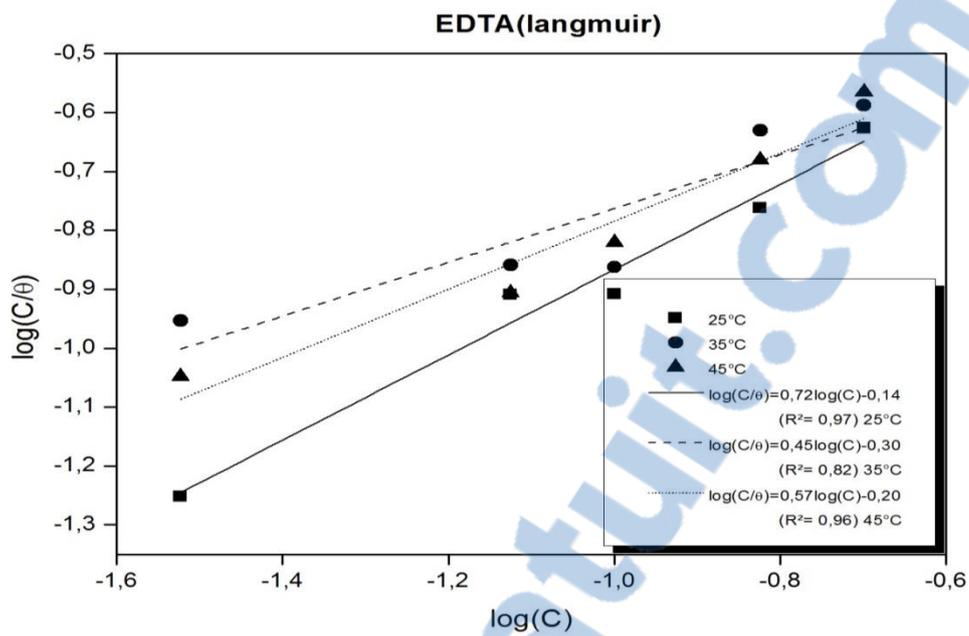


Figure 5.3 : Isothermes d'adsorption de l'EDTA selon le modèle de Langmuir.

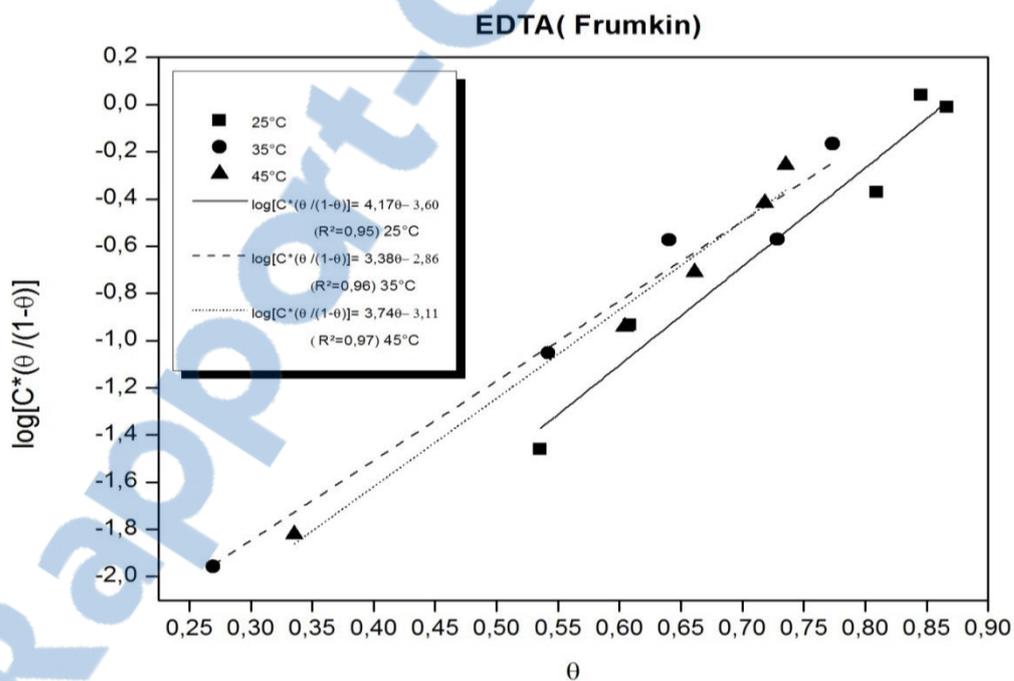


Figure 5.4 : Isothermes d'adsorption de l'EDTA selon le modèle de Frumkin.

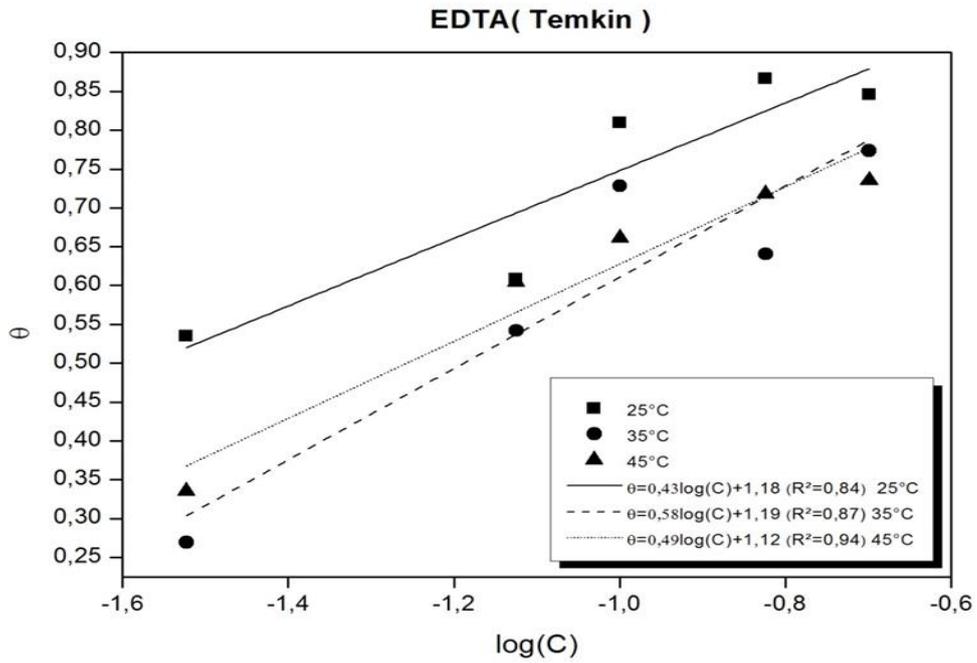


Figure 5.5 : Isothermes d'adsorption de l'EDTA selon le modèle de Temkin.

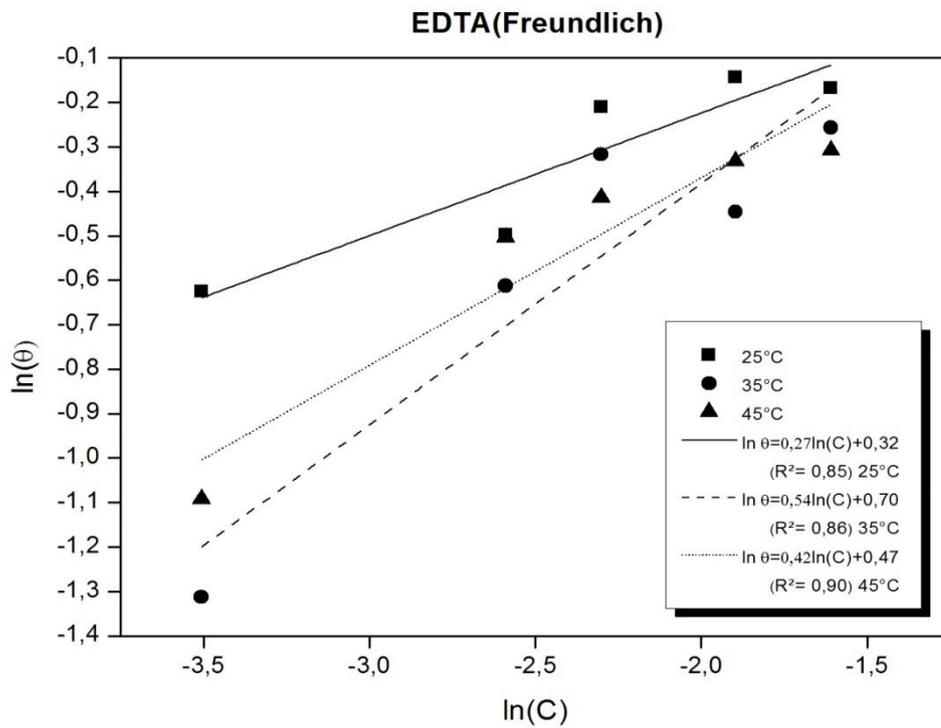


Figure 5.6 : Isothermes d'adsorption de l'EDTA selon le modèle Freundlich.

Le tableau 5.2 résume les valeurs du Log K et ΔG obtenue avec les différentes isothermes d'adsorption. Frumkin nous offre l'isotherme d'adsorption le plus appropriée de l'inhibiteur «EDTA» (Kamal et Sethuraman, 2012 ; Xianghong, et al., 2012).

Tableau 5.2: les paramètres d'adsorption d'extraits par les différents modèles étudiés relatif à l'EDTA sur la surface de l'acier.

Isotherme	T (K)	R ²	Log K	a	ΔG kJ / mol
Langmuir	298 K	0,97	0,14	—	-11,01
	308 K	0,82	0,31	—	-12,37
	318 K	0,96	0,28	—	-12,60
Frumkin	298 K	0,95	-1,57	2,72	-1,03
	308 K	0,96	-1,24	1,69	-3,03
	318 K	0,97	-1,35	3,75	-2,43
Temkin	298 K	0,84	2,72	-2,72	5,67
	308 K	0,87	2,04	-2,04	1,78
	318 K	0,94	2,26	-2,26	3,23
Freundlich	298 K	0,85	0,33	—	-12,10
	308 K	0,86	0,70	—	-14,78
	318 K	0,90	0,47	—	-13,82

D'après les résultats du tableau 5.2, on constate que Les valeurs de l'énergie libre sont négatives ($\Delta G < 0$) et elles sont inférieures à la valeur de -20 kJ / mol, d'où l'adsorption du EDTA sur la surface de l'acier est spontanée ($\Delta G < 0$) et il est conforme au mécanisme de l'adsorption physique ($-\Delta G < -20$ kJ / mol) (FAUSTIN, 2013 ; Okeniyi, 2014).

On observe que les valeurs du paramètre d'adsorption (a) sont positives pour l'isotherme Frumkin ceci montre que le comportement attractant de l'inhibiteur sur la surface de l'acier (Nwabanne et Okafor, 2012 ; Benali, 2007 ; Joseph & Vincent, 2012).

La figure 5.7 montre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion $\ln V_{cor}$ en fonction de $1/T$ et la figure 5.8 montre la variation $\ln (V_{cor}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence de différentes concentrations d'EDTA, on obtient des lignes droites avec des coefficients de corrélation (R^2) proche de 1. Cela nous permet à évaluer les paramètres thermodynamique ΔH , ΔS et E_a qui sont résumé dans le tableau 5.3.

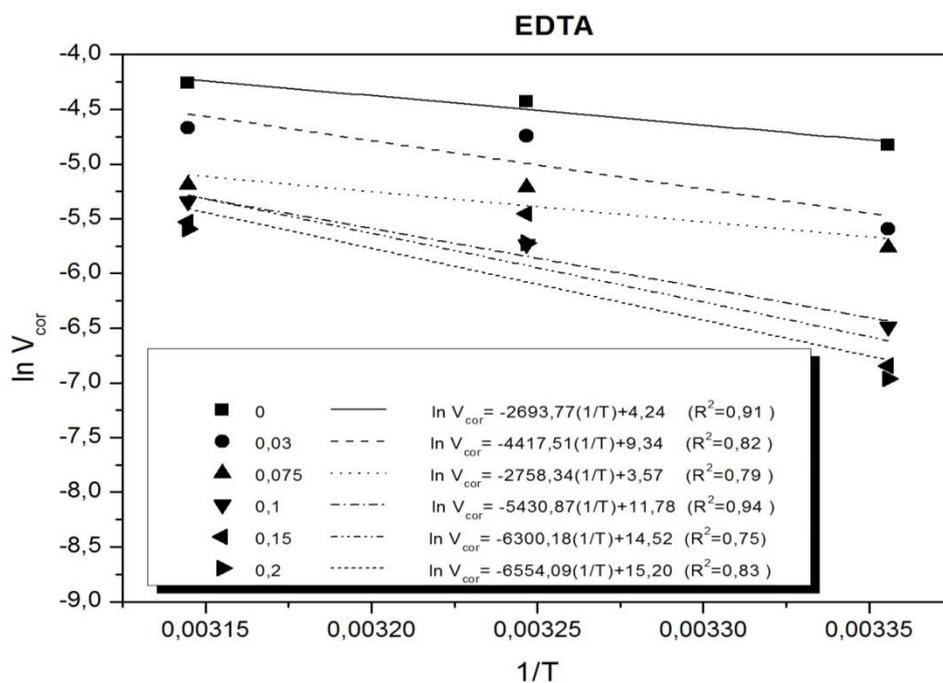


Figure 5.7 : Variation des vitesses de corrosion en fonction de la température en absence et en présence de l'EDTA.

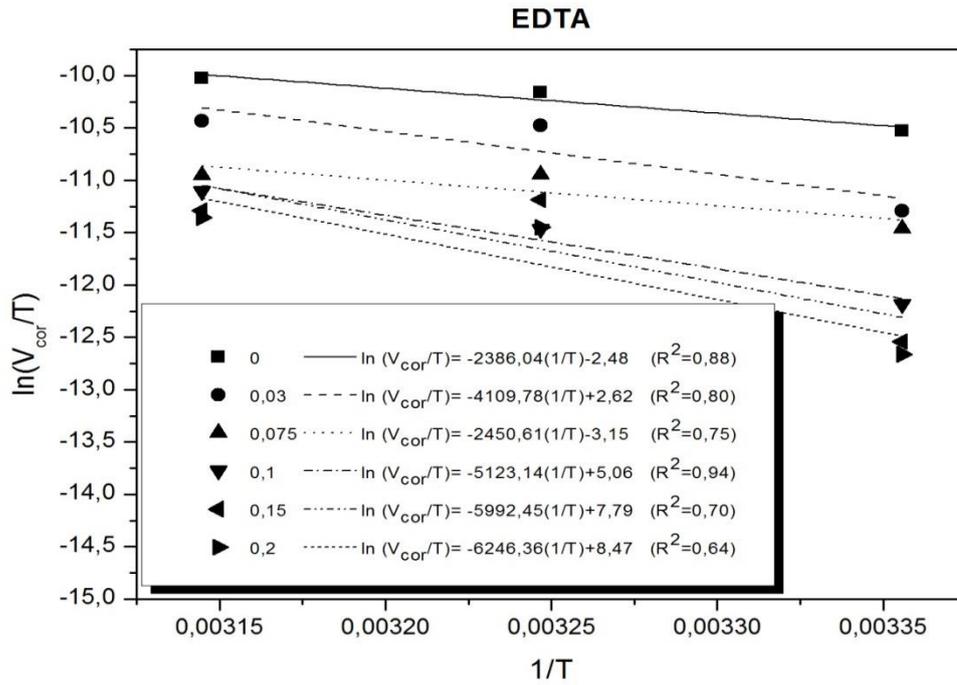


Figure 5.8 : $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $1/T$ de l'acier dans 0,3 M NaCl en l'absence et la présence de de EDTA.

Tableau 5.3 : Les valeurs des paramètres thermodynamique E_a , ΔH et ΔS pour l'acier dans milieu NaCl à 3% en absence et en présence d'EDTA.

C (Mol/l)	E_a (KJ·mol ⁻¹)	ΔH (KJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹)
0	22,38	19,83	-20,64
0,03	36,70	34,15	21,77
0,075	22,92	20,36	-26,22
0,1	45,13	42,57	42,05
0,15	52,35	49,80	64,81
0,2	54,46	51,91	70,41

L'inspection de tableau 5.3 révèle que l'énergie d'activation apparente (E_a) pour la réaction de dissolution de l'acier au carbone sans inhibiteur est de 22,38 kJ / mol, l'ajout de l'inhibiteur EDTA fait augmenter l'énergie d'activation, cette augmentation indique que le type de l'adsorption des molécules inhibitrice est physique (Physisorption) (Badiea et Kikkeri, 2008 ; Ating, 2010).

D'après les résultats présentés dans le tableau 5.3 ci-dessus, on remarque que la valeur de l'enthalpie ΔH calculée est variée de 19,83 jusqu'à 51,91 KJ.mol⁻¹, En augmentant la concentration, indique que le processus est endothermique le signe est positif et l'augmentation ΔH avec l'augmentation de la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal (Singh, 2016 ; Azooz, 2016 ; Benali, et al., 2007 ; Ghadah, et al., 2015).

En ce qui concerne l'entropie on remarque d'après le tableau 5.3 que il y a deux valeurs négatives - 20,64 KJ/mol pour le blanc et -26,22 KJ/mol a une concentration de 0,075 Mol/l ce qui signifie qu'il y a une diminution du désordre des molécules d'eau lors de la transformation des réactifs en complexe (Fe)-molécule activé dans la solution. En même temps en remarque que les autres concentrations ont des valeurs positives et augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui indique que le désordre des molécules d'eau augmentent en remplaçant par des molécules inhibitrice sur le métal. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal et par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur (Hamani, 2015; Ashassi-Sorkhabi et Shaabani, 2005).

5.3 ÉTUDE DE L'INHIBITEUR ORGANIQUE BENZOATE DE SODIUM :

5.3.1 Efficacité inhibitrice :

Le tableau 5.4 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{cor}), et l'efficacité inhibitrice (EI%) en absence et en présence de l'inhibiteur organique «Benzoate de sodium» en différentes températures étudié (25, 35 et 45°C).

Tableau 5.4 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence de l'inhibiteur « Benzoate de sodium ».

Température (°C)	Concentration D'inhibiteur (Mol/l)	$V_{cor} \times 10^{-3}$ (mg/h.cm ²)	V_{cor} (mm/an)	EI%
25	0,00	8,00	0,91	-----
	0,01	6,86	0,76	14,20
	0,05	6,19	0,69	22,57
	0,10	4,47	0,50	44,09
	0,15	4,36	0,49	45,39
	0,20	2,12	0,24	73,38
35	0,00	11,9	1,32	-----
	0,01	10,9	1,22	10,19
	0,05	10,6	1,19	13,67
	0,10	6,96	0,77	49,03
	0,15	4,90	0,55	66,07
	0,20	4,02	0,45	69,68
45	0,00	14,0	1,57	-----
	0,01	13,3	1,48	5,60
	0,05	12,4	1,38	11,99
	0,10	10,1	1,12	28,55
	0,15	10,0	1,11	28,86
	0,20	7,57	0,84	46,22

D'après ce tableau nous remarquons, que la vitesse de la corrosion est maximale sans inhibiteur et diminue en présence de l'inhibiteur tandis l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration de l'inhibiteur dans la solution aux différentes températures étudiées. Nous obtenons le maximum d'efficacité pour les différentes températures à 0,2 Mol/l mais ses efficacités (EI%) varient avec la température et sont respectivement de l'ordre de 73,38, 69,68 et 46,22 % pour les températures de 25, 35 et 45°C, (Cf. figure 5.9).

Nous n'avons constaté que l'efficacité de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation de la température.

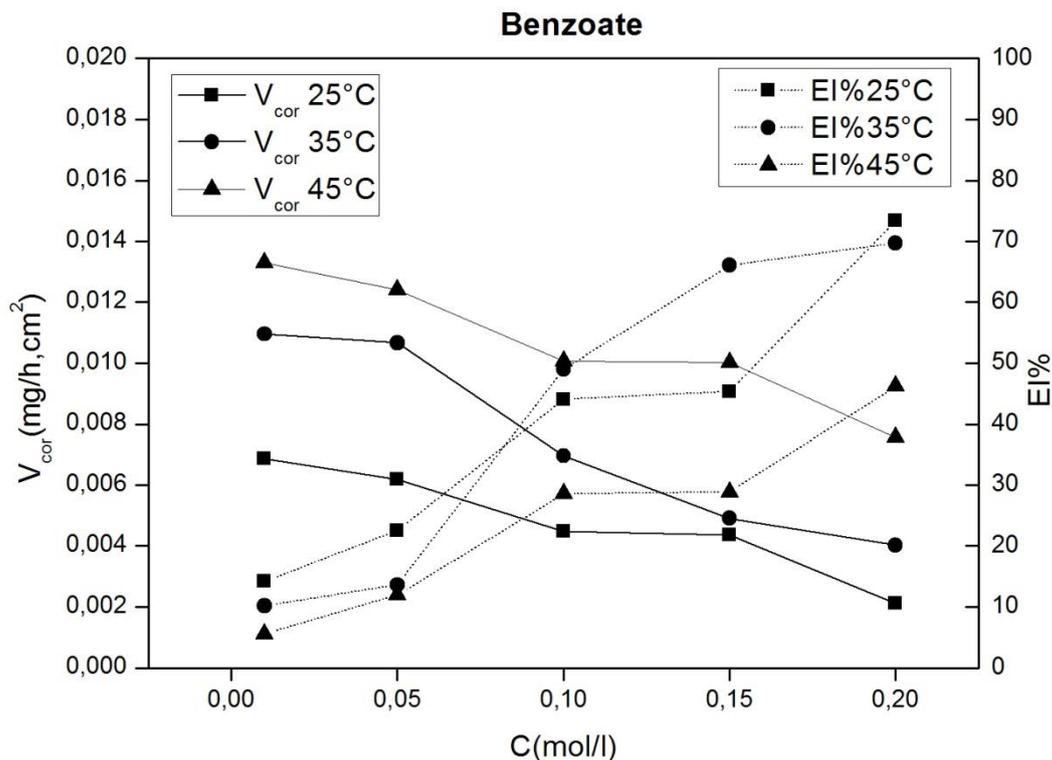


Figure 5.9 : Variations des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction de la concentration du «Benzoate de sodium» à différente température 25, 35 et 45°C.

Nous avons présenté les valeurs de la vitesse de corrosion avec leurs deuxième forme (mm/an) (Cf. figure 5.10) sur cette figure nous avons présenté les intervalles pouvant classer ce paramètre en fonction de degré de corrosion (Andrade, et al., 2004).

La figure 5.10 montre que la vitesse de corrosion (V_{cor}) diminue relativement avec l'augmentation de la concentration (C) du «Benzoate de sodium». Le degré de la vitesse de corrosion pour cet inhibiteur est dans la zone élevé pour la différente concentration d'inhibiteur et les différentes températures étudiées. Nous remarquons même si nos pièces sont dans des milieux de risque de corrosion élevé l'inhibiteur à une concentration 0,2 M réduit les vitesses de corrosion respectivement de ≈ 4 , 3 et 2 fois à 25, 35 et 45°C.

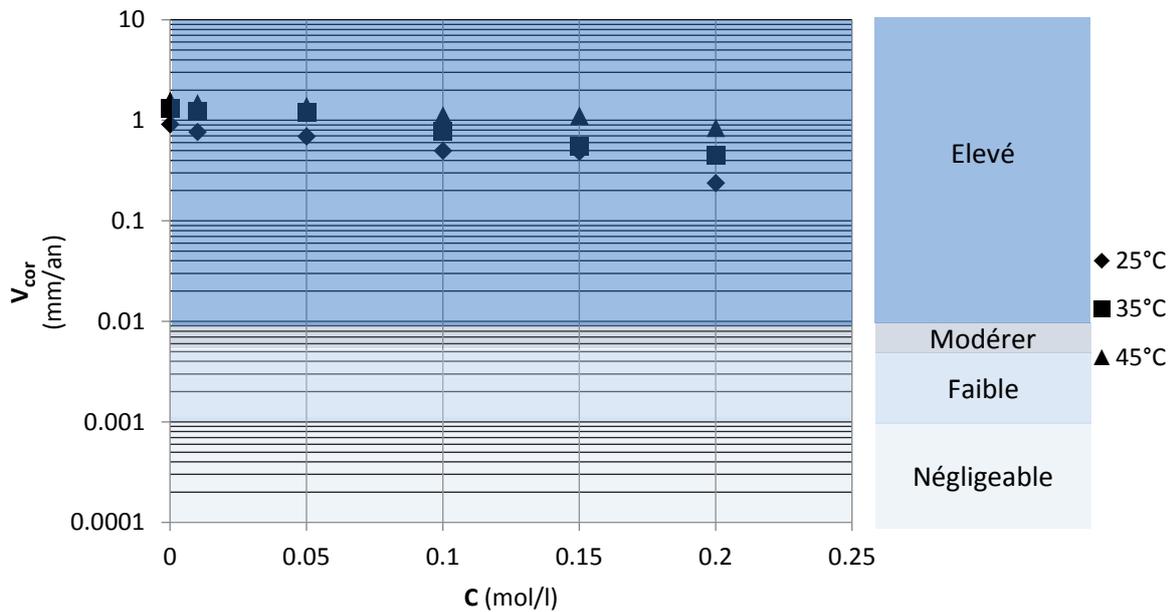


Figure 5.10 : Valeurs des vitesses de corrosion (V_{cor}) en (mm/y) par rapport à la concentration du «Benzoate de sodium» (Mol/l) à différentes températures.

5.3.2 Paramètres Thermodynamiques d'adsorption (Benzoate de sodium) :

Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à l'inhibiteur, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich. Les figures 5.11 ; 5.12 ; 5.13 ; 5.14 montrent les différentes isothermes.

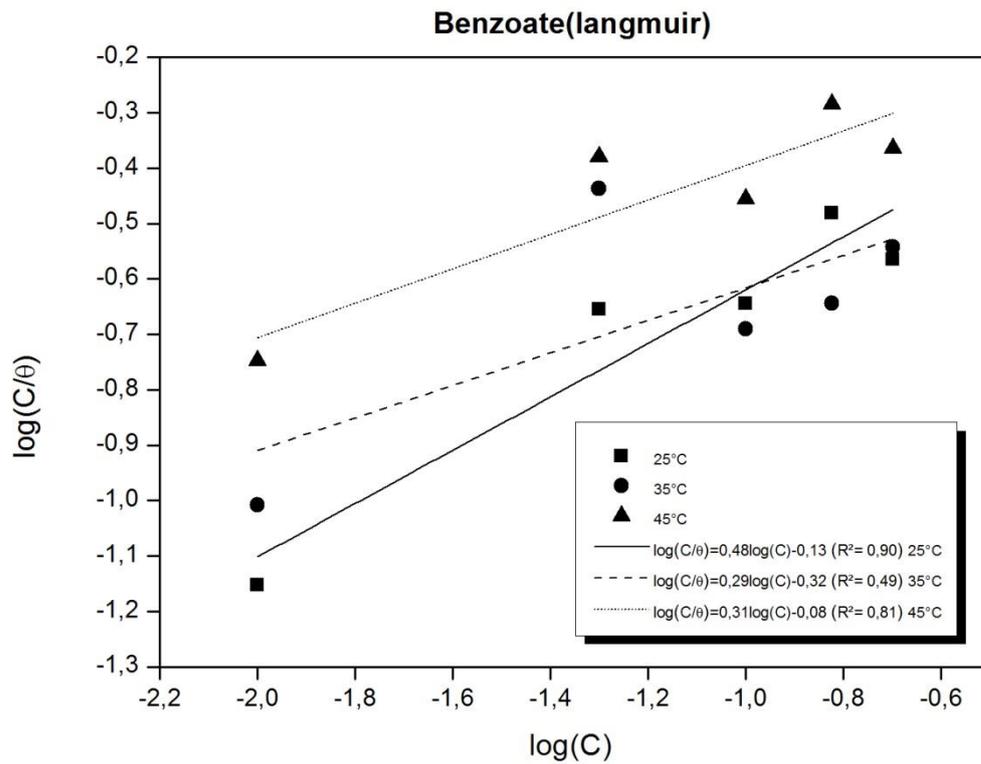


Figure 5.11 : Isothermes d'adsorption de Benzoate de sodium selon le modèle de Langmuir.

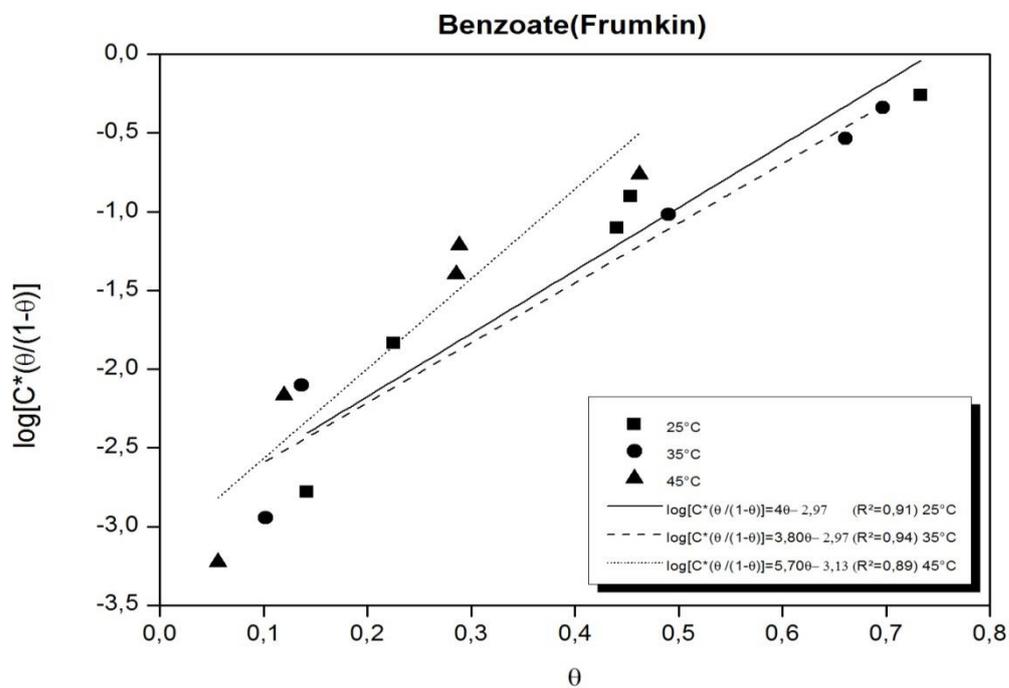


Figure 5.12 : Isothermes d'adsorption de Benzoate de sodium selon le modèle de Frumkin.

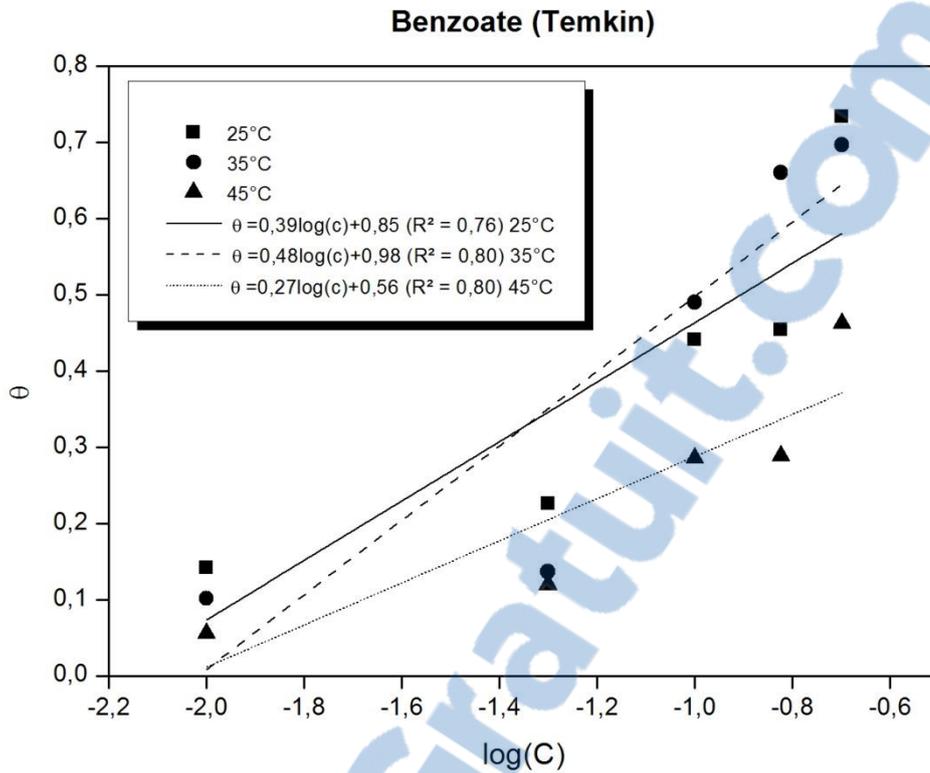


Figure 5.13 : Isothermes d’adsorption de Benzoate de sodium selon le modèle de Temkin.

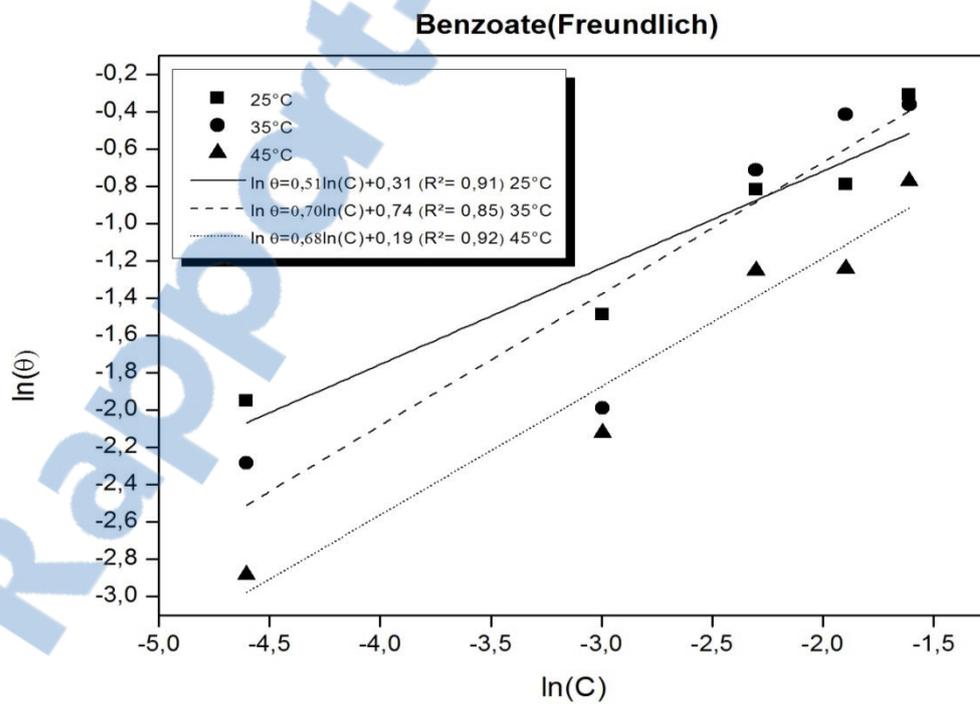


Figure 5.14 : Isothermes d’adsorption de Benzoate de sodium selon le modèle de Freundlich.

Le tableau 5.5 montre que la valeur du coefficient de corrélation linéaire $R^2=0,94$ pour l'isotherme de Frumkin est très proche de 1, nous n'avons constaté que le type d'adsorption approprié de l'inhibiteur «Benzoate de sodium» obéie au modèle d'adsorption de Frumkin.

Tableau 5.5 : Paramètres d'adsorption du «Benzoate de sodium» extraits par les différents modèles.

Isotherme	T (K)	R^2	Log K	K	a	ΔG kJ / mol
Langmuir	298 K	0,90	0,14	1,38	—	-10,99
	308 K	0,49	0,32	2,09	—	-12,47
	318 K	0,81	0,08	1,20	—	-11,39
Frumkin	298 K	0,91	-1,29	0,05	2,00	-2,64
	308 K	0,94	-1,29	0,05	1,90	-2,73
	318 K	0,89	-1,36	0,04	2,85	-2,37
Temkin	298 K	0,76	-2,19	0,006	-2,95	2,59
	308 K	0,80	-2,02	0,009	-2,35	1,64
	318 K	0,80	-2,04	0,009	-4,16	1,85
Freundlich	298 K	0,91	0,32	2,08	—	-12,04
	308 K	0,85	0,74	5,49	—	-15,01
	318 K	0,92	0,19	1,55	—	-12,07

D'après les résultats du tableau 5.5, on constate que Les valeurs de l'énergie libre sont négatives ($\Delta G < 0$) et sont inférieures à la valeur de -20 kJ / mol, d'où l'adsorption du Benzoate de sodium sur la surface de l'acier est spontanée ($\Delta G < 0$) et elle est conforme au mécanisme de l'adsorption physique ($-\Delta G < -20$) (Migahed et Nassar, 2008 ; Okeniyi, 2014).

On observe que les valeurs du paramètre d'adsorption (a) sont positives pour l'isotherme Frumkin ceci montre qu'il y a une attraction entre l'inhibiteur et la surface de l'acier (Benali, 2007 ; Joseph et Vincent, 2012 ; Nwabanne et Okafor, 2012).

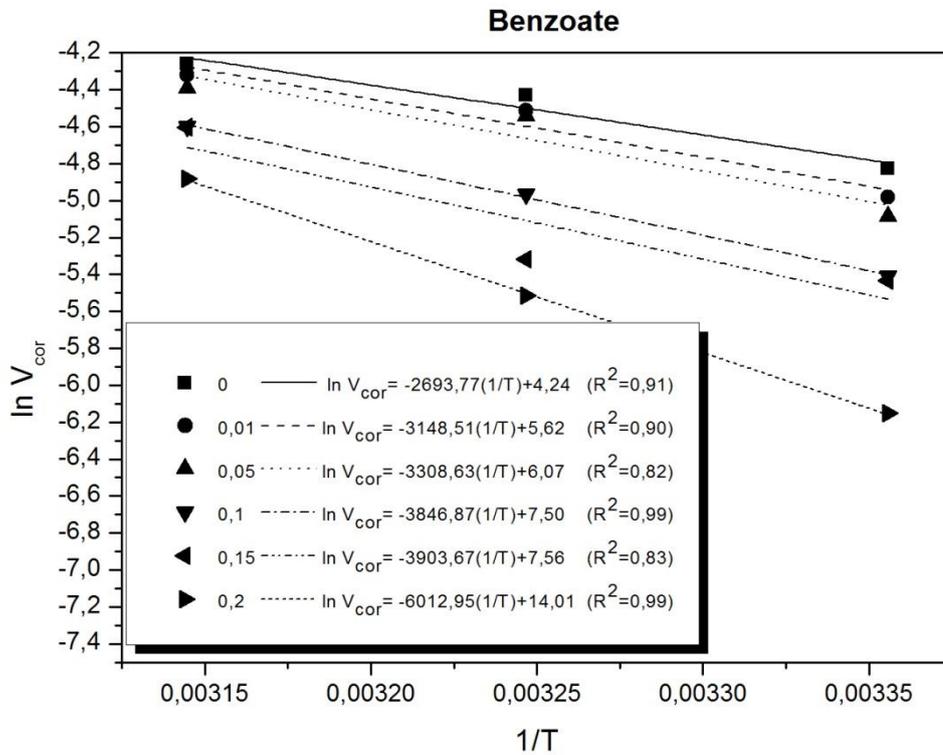


Figure 5.15 : $\ln V_{cor}$ en fonction $1 / T$ de l'acier dans 0,3 M NaCl en l'absence et la présence de diverses concentrations de Benzoate de sodium.

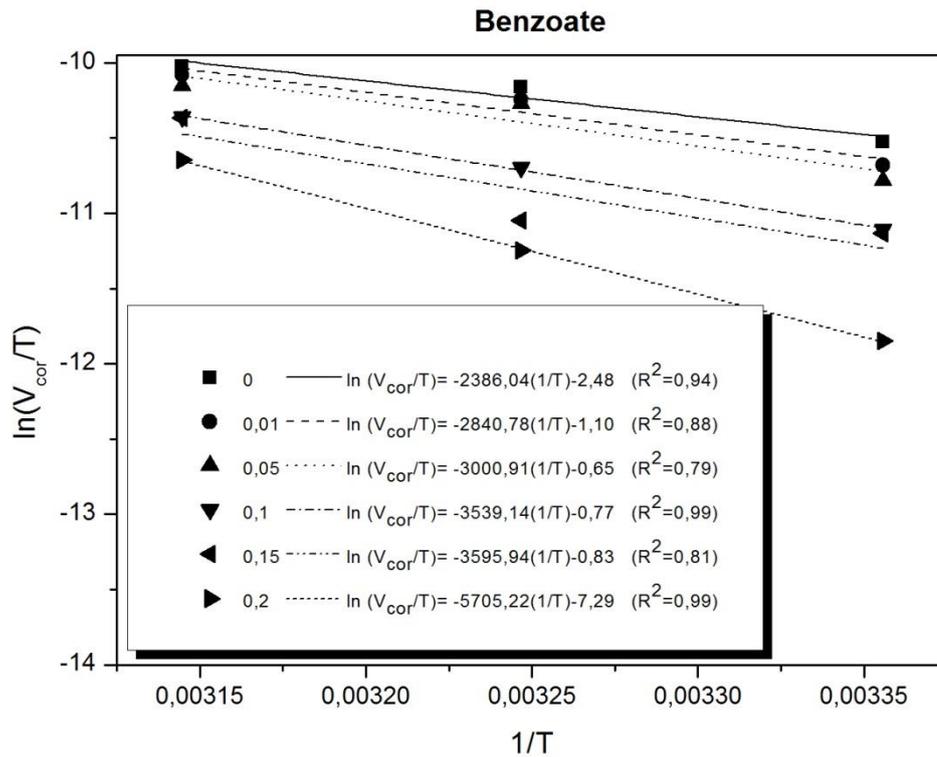


Figure 5.16 : $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $1/T$ de l'acier dans 0,3 M NaCl en l'absence et la présence de de Benzoate de sodium.

Les valeurs de l'énergie d'activation ont été obtenues par le traçage de graphe $\ln V_{cor}$ en fonction de $1/T$ (Cf. figure 5.15). Ce graphe a donné des lignes droites avec une pente de $(-E_a/R)$.

L'entropie ΔS et l'enthalpie ΔH sont obtenues par le traçage de graphe $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de $1/T$ (Cf. figure 5.16). Ce graphe a donné des lignes droites avec une pente de $(-\Delta H/R)$ et une intersection avec la ligne des ordonnées de $(\Delta S/R)$.

Les paramètres thermodynamiques E_a , ΔH et ΔS ont été calculés dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Benzoate de sodium sur surface d'acier.

C (M/l)	E _a (KJ·mol ⁻¹)	ΔH (KJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹)
0	22,39	19,83	-20,64
0,01	26,16	23,61	-9,18
0,05	27,49	24,94	-5,41
0,1	31,97	29,41	6,46
0,15	32,44	29,88	6,95
0,2	49,97	47,41	60,58

D'après l'analyse de tableau 5.6 on montre que :

Le signe positif de l'enthalpie reflète la nature endothermique ($\Delta H > 0$), et l'augmentation de l'enthalpie (ΔH) avec l'augmentation de la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal (Zohdy, 2015 ; Pathak et Mishra, 2015).

D'après les résultats obtenus de l'entropie (ΔS) on remarque qu'il y a deux parties :

La 1^{ère} partie [0 jusqu'à 0,05 Mol/l] : les valeurs de l'entropie négative ce qui signifie une diminution du désordre s'effectue en partant des réactifs au complexe activé (Ben Hmamou, et al., 2012).

La 2^{ème} partie [0,1 jusqu'à 0,2 Mol/l] : Les valeurs de ΔS est positive indiquant qu'une augmentation de désordre prend les endroits allant des réactifs aux espèces adsorbées au métal du complexe de réaction (Zohdy, 2015 ; Azooz, 2016).

L'augmentation de l'énergie d'activation est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur, indiquant que la barrière d'énergie pour le processus de corrosion est également augmenté ainsi indique une adsorption physique (Faustin, 2013).

5.4 ÉTUDE DE L'INHIBITEUR NATUREL VERT (EXTRAIT DE DE LA PEAU DE GRENADE):

5.4.1 Efficacité inhibitrice :

Malgré le grand nombre des inhibiteurs organiques pour la protection contre la corrosion, il est toujours nécessaire de développer des nouveaux inhibiteurs moins cher et non toxique pour éviter le problème de la corrosion.

Dans cette partie de notre recherche nous avons travaillé sur les inhibiteurs naturels «Extrait de peau de grenade». Afin d'estimer l'efficacité inhibitrice et comprendre le mécanisme d'adsorption de ce type d'inhibiteurs.

Le tableau 5.7 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{cor}) par deux formes (mg/h.cm^2) et (mm/an), ainsi l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence de l'inhibiteur naturel « Extrait de peau de grenade» à deux températures (25 et 35°C).

Tableau 5.7 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en absence et en présence de l'inhibiteur « Extrait de la peau de grenade».

Température (°C)	Concentration D'inhibiteur (g/l)	$V_{cor} \times 10^{-3}$ (mg/h.cm^2)	V_{cor} (mm/an)	EI%
25	0,00	8,00	0,91	-----
	2,00	7,30	0,86	08,73
	1,00	5,61	0,71	29,84
	0,50	4,61	0,55	38,71
	0,20	3,98	0,61	50,28
	0,10	3,21	0,34	59,82
	0,05	3,15	0,35	60,67
35	0,00	11,90	1,32	-----
	2,00	10,69	1,19	10,22
	1,00	10,22	1,21	14,15
	0,50	10,65	1,18	10,57
	0,20	10,27	1,21	13,79
	0,10	09,80	1,09	17,72
	0,05	09,77	1,09	17,97

D'après l'analyse de tableau 5.7 ci-dessus nous remarquons, que la vitesse de la corrosion augmente dans la température 35°C ce qui prouve que la température accélère le processus de la corrosion, en même temps cette vitesse de corrosion diminue avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur. Les résultats sont tracés dans la figure 5.17.

La figure 5.17 montre la vitesse de corrosion diminue d'une manière proportionnelle avec l'augmentation de l'efficacité inhibitrice et cette dernière augmente avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur ce qui prouve que cet inhibiteur donne une bonne efficacité au niveau des concentrations faible (ugi, 2014).

En parallèle l'efficacité inhibitrice à la température 25°C atteint un taux maximum de 60,67 % pour une concentration de 0,05 g/l et à la température 35°C 17,97 % pour une même concentration figure 5.17 Nous remarquons aussi que l'efficacité inhibitrice à 35°C diminue par rapport à 25°C. Ce qui prouve que la température a une influence négative sur l'efficacité inhibitrice (Verma & Khan, 2015 ; Faustin, 2013).

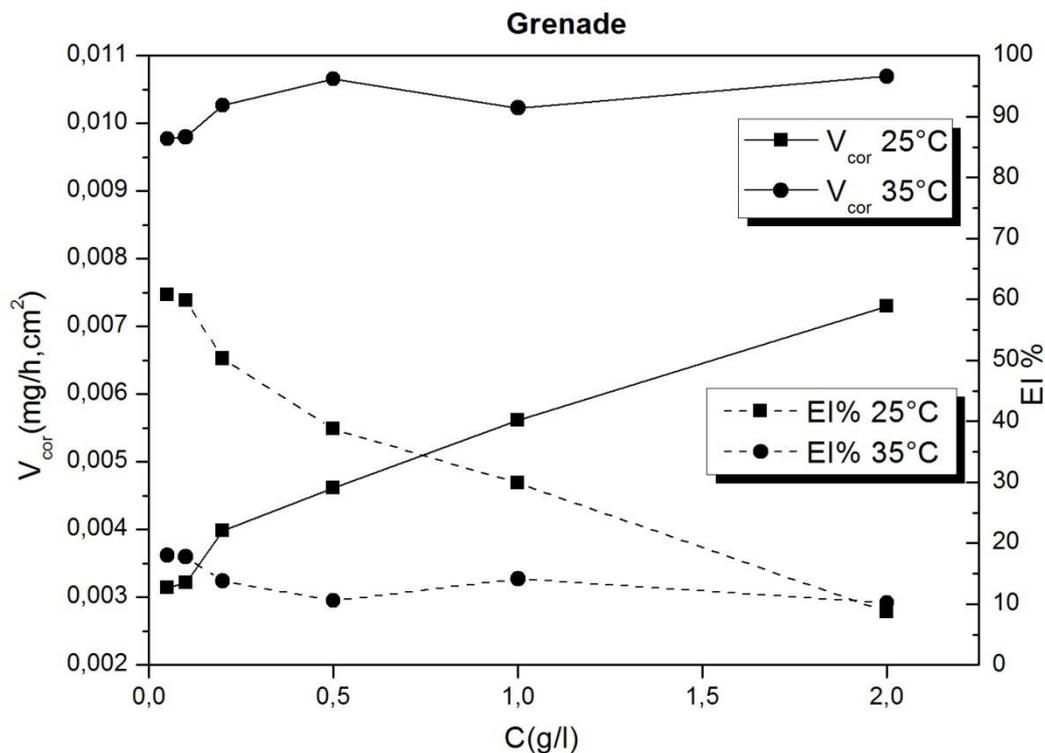


Figure 5.17 : Variations de la vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du «grenade» à température 25 et 35°C.

Nous avons présenté les valeurs de la vitesse de corrosion avec leurs deuxième forme (mm/an) (Cf. figure 5.18) sur cette figure nous avons présenté les intervalles pouvant classier ce paramètre en fonction de degré de corrosion (Andrade, et al., 2004).

D'après l'analyse de la figure 5.18 on remarque que la vitesse de corrosion (V_{cor}) augmente relativement avec l'augmentation de la concentration (C) du «Extrait de peau de grenade». Le degré de la vitesse de corrosion pour cet inhibiteur est dans la zone élevée pour la différente concentration d'inhibiteur et les différentes températures étudiées. Nous remarquons même si nos pièces sont dans des milieux de risque de corrosion élevé l'inhibiteur à une concentration de 0,05 M nous réduit la vitesse de corrosion de 3 et 1.2 fois pour les températures 25 et 35°C.

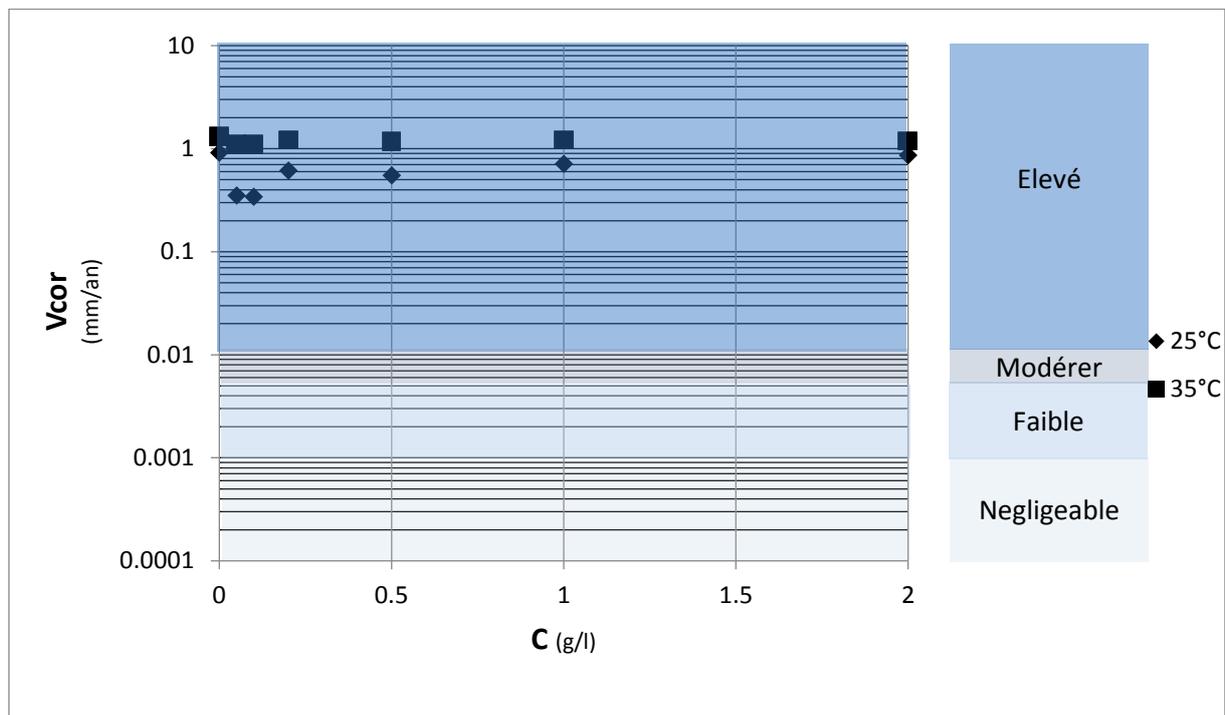


Figure 5.18 : Valeurs des vitesses de corrosion (V_{cor}) en (mm/a) par rapport à la concentration du «grenade» (Mol/l) à différentes températures.

5.4.2 Paramètres Thermodynamiques d'adsorption (Extrait de la peau de grenade) :

Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich. Les figures 5.19 ; 5.20 ; 5.21 ; 5.22 montrent les différents isothermes tracés.

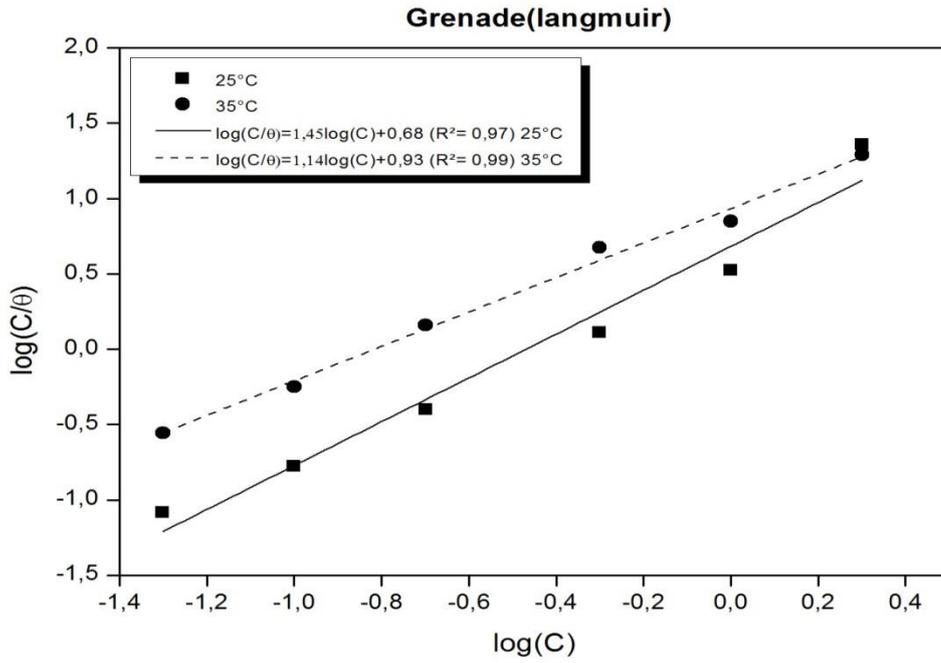


Figure 5.19 : Isothermes d’adsorption de l’extrait de grenade selon le modèle de Langmuir.

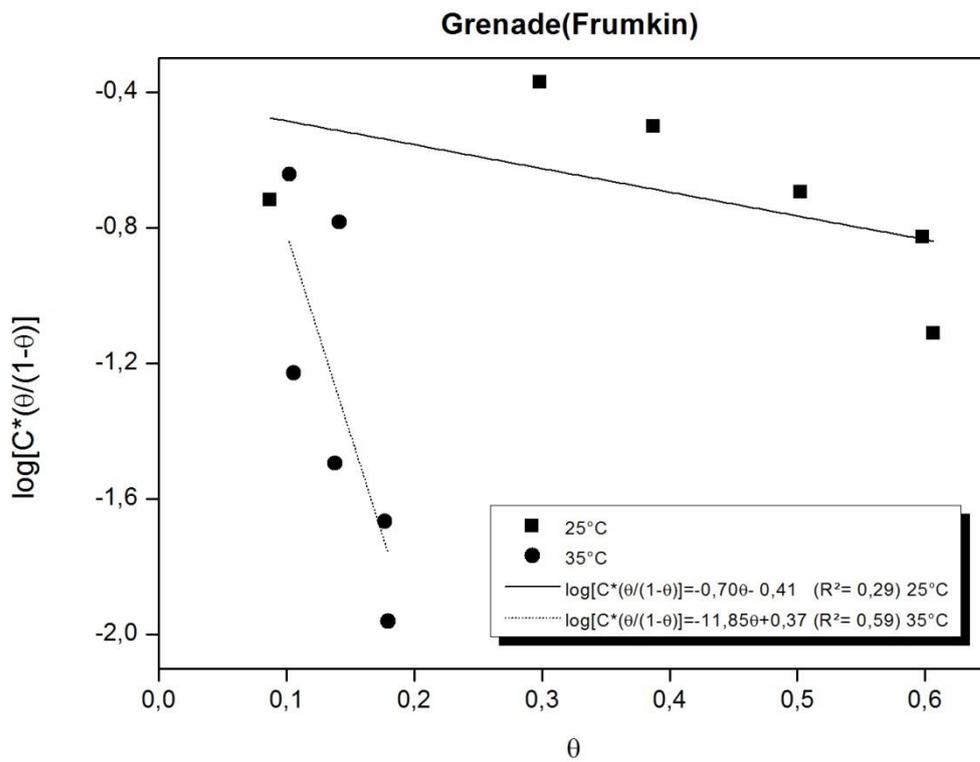


Figure 5.20 : Isothermes d’adsorption de l’extrait de grenade selon le modèle de Frumkin.

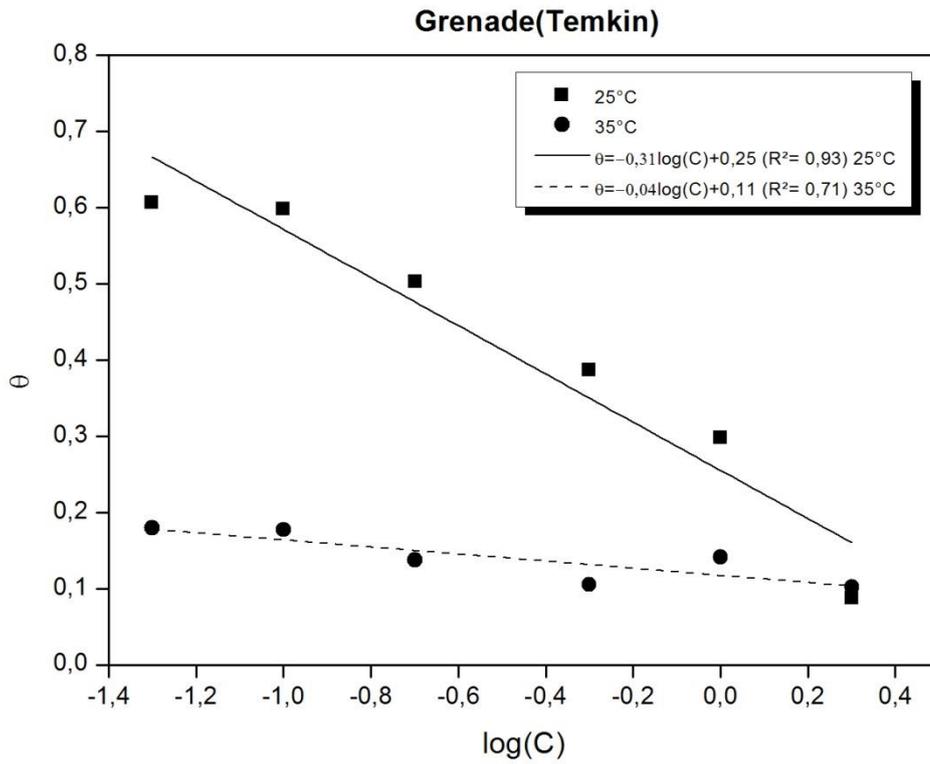


Figure 5.21 : Isothermes d’adsorption de l’extrait de grenade selon le modèle de Temkin.

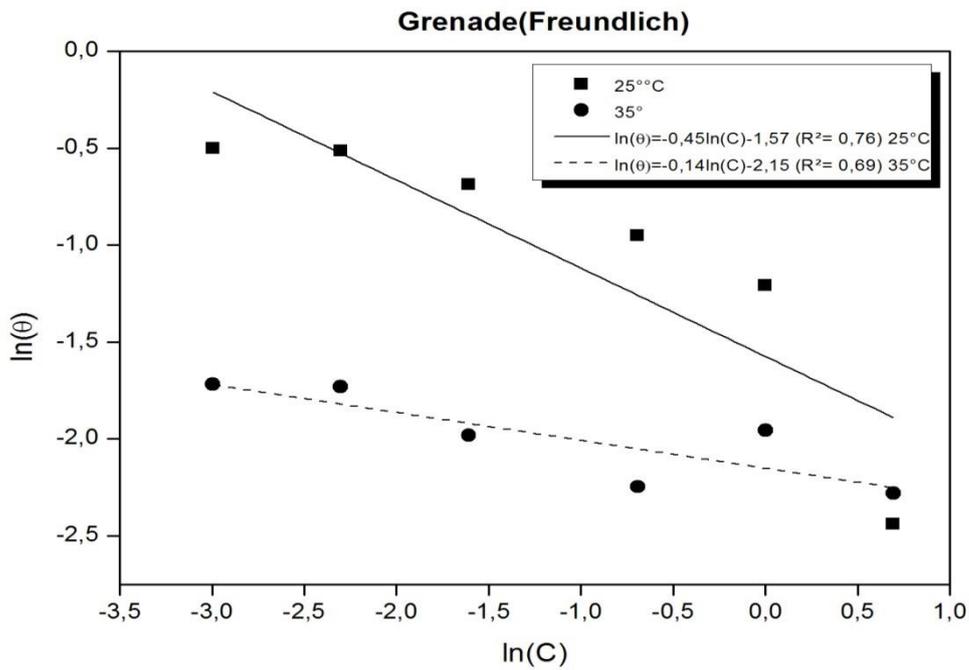


Figure 5.22 : Isothermes d’adsorption de l’extrait de grenade selon le modèle de Freundlich.

Le tableau 5.8 résume les différents paramètres tirés différentes isothermes et montre que l'isotherme de Langmuir est plus adapté dans ce cas figure 5.19.

Tableau 5.8 : Paramètres d'adsorption du «L'extrait de la peau de grenade» extraits par les différents modèles.

Isotherme	T (K)	R ²	Log K	K	a	ΔG
Langmuir	298 K	0,97	-0,6835	0,21		-6,19
	308 K	0,99	-0,9340	0,12		-4,89
Frumkin	298 K	0,29	-0,1800	0,66	-00,350	-09,13
	308 K	0,59	0.0328	1,08	-04,660	-10,72
Temkin	298 K	0,93	0,8071	6,41	03,640	-14,90
	308 K	0,71	2,6331	429,63	25,760	-26,42
Freundlich	298 K	0,76	-1,5739	0,03		-0,99
	308 K	0,69	-2,1507	0.007		2,45

D'après les résultats du tableau 5.8, on constate que Les valeurs de l'énergie libre sont négatives ($\Delta G < 0$) et sont inférieures à la valeur de -20 kJ / mol, d'où l'adsorption du «L'Extrait de la peau de grenade sur la surface de l'acier est spontanée ($\Delta G < 0$) et est conforme au mécanisme de l'adsorption physique ($-\Delta G < -20$) (Onuegbu, et al., 2013 ; Ibrahim, et al., 2012).

5.5 CONCLUSION :

A partir des résultats obtenus à l'aide de la méthode perte de masse pour une durée de 24h dans un milieu (NaCl à 3%), nous pouvons donner les conclusions suivantes :

L'efficacité de l'inhibiteur EDTA (poly-carboxylate) a marqué une efficacité maximale de 86,65 % à une concentration de 0,15 Mol/l dans une température de 25 °C, son type d'adsorption obéi à le modèle de Frumkin .Les molécules inhibitrices agissent sur le métal par une adsorption physique, en diminuant la dissolution de métal, par une réaction endothermique. Lors de cette réaction le modèle

de Frumkin a prouvé à l'aide de son paramètre (a) que les molécules inhibitrices ont une attraction plutôt qu'une répulsion sur le métal.

L'efficacité maximale de l'inhibiteur benzoate de sodium (mono-carboxylate) arrive jusqu'à 73,38 % à une concentration de 0,2 Mol/l dans une température de 25°C. Cet inhibiteur a un type d'adsorption obéi au modèle de Frumkin selon le coefficient de régression R^2 . Les molécules inhibitrices agissent sur le métal par une adsorption physique, en diminuant la dissolution de métal, par une réaction endothermique. Lors de cette réaction le modèle de Frumkin a prouvé à l'aide de son paramètres a que les molécules inhibitrices ont une attraction plutôt qu'une répulsion sur le métal.

L'inhibiteur de l'extrait de la peau de grenade a marqué aussi une efficacité inhibitrice importante l'ordre de 60,67 % à une concentration de 0,05 g/l dans une température de 25°C .cet inhibiteur obéi a le modèle de Langmuir selon le coefficient de régression R^2 ,qui a prouvé qu'il a un type d'adsorption physique.

Malgré toutes ces efficacités inhibitrices importantes nous trouvons que les vitesses de corrosion des 3 inhibiteurs (EDTA, Benzoate, Extrait de la peau de grenade) varient toujours dans le niveau élevé.

CONCLUSION GENERALE :

La corrosion est un problème de dégradation des aciers qui se fait par des éléments agressifs tels que les chlorures les carbonates ou bien l'oxygène. Cette corrosion pourrait être accélérée en présence de deux paramètres la température et le pH milieu. Cette corrosion peut prendre deux types de forme soit uniforme causée par la carbonatation du béton ou bien localisée causée en présence d'oxygène ou de chlorure.

Alors que cette corrosion a causée des pertes économiques très importantes au niveau mondial par des dégradations et la ruine des ouvrages, ce qui a poussé l'homme à chercher des solutions et des remèdes afin d'éviter ce problème nous citons (protection par revêtement (métallique et non métallique), protection électrochimique (anodique et cathodique), protection par inhibition (organique minéraux ou bien verts) on l'utilisent comme des adjuvants mélangés avec le béton.

En raison du faible coût et la facilité de sa mise en œuvre la protection la corrosion par inhibiteur, est de plus en plus utilisée. Ces produits peuvent réagir avec le métal par plusieurs façons soit par adsorption des molécules inhibitrices sur le métal avec deux types (physique ou chimique), par précipitation de films protecteurs de sel, par polymérisation ou bien par passivation.

Les inhibiteurs de type carboxylates (EDTA et benzoate) se fixent à la surface métallique à l'aide d'une liaison par l'anion ($-\text{COO}^-$) ces deux inhibiteurs ont atteint des efficacités inhibitrices de l'ordre de 75 % selon la recherche bibliographique effectuée. Des inhibiteurs de type naturel que l'on obtient par des méthodes d'extractions de plusieurs parties de produit naturel (racines feuilles écorce) ont marqué une efficacité inhibitrice importante atteinte jusqu'à 94 % selon des travaux de plusieurs chercheurs.

Dans notre étude nous avons testé l'efficacité inhibitrice de trois inhibiteurs différents (EDTA, Benzoate de sodium et l'extrait de la peau de grenade) sur l'acier type C38. Dans un milieu neutre à 3 % NaCl à des températures différentes 25, 35, 45 °C pour l'EDTA et Benzoate de Sodium et juste 25 et 35 °C pour l'Extrait de la peau de grenade.

L'EDTA offre une efficacité inhibitrice maximale plus importante (86,65 % à 0,15 mol/l) que le benzoate de sodium (73,38% à 0,2 mol/l) à une température de 25°C. Les résultats montrent que la température fait augmenter la vitesse de corrosion des deux inhibiteurs et plus la température augmente la plus l'efficacité inhibitrice diminue. Ces deux inhibiteurs se fixent de la même manière sur la surface métallique en diminuant la dissolution de métal, avec une adsorption physique obéissent à l'isotherme de Frumkin. Les molécules de cet inhibiteur réagissent avec le métal par une réaction chimique endothermique. Selon Frumkin les molécules des deux inhibiteurs cités subissent une attraction par la surface d'acier.

D'autre part l'extrait de la peau de grenade a offert une efficacité inhibitrice de 60,67 % à 0,05 g/l pour une température de 25 °C. Le modèle de Langmuir décrit le phénomène et montre qu'une physisorption décrit la fixation de ce produit sur l'acier.

Nous pouvons conclure à la fin que l'utilisation d'un inhibiteur de type naturel issue d'une extraction très simple et accessible et d'une faible toxicité peut nous offrir des inhibitions comparable à des

produits organiques antioxydant très fort comme les produit type mono-carboxylate et poly-carboxylate.

Perspectives d'études :

- Affiner le mode d'extraction des produits issus des produits naturels, en utilisant des solvants organiques
- Travailler sur des gammes de températures de la plus faible à la plus forte
- Utiliser des méthodes électrochimiques pour tester ces inhibiteurs de corrosion.
- Faire une étude de cinétique de corrosion des produits testés.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdulkhaleq, g ,L. "The Inhibitive Effect Of Eucalyptus Camaldulenis Leaves Extract On The Corrosion Of Low Carbon Steel In Hydrochloric Acid." *Journal of Engineering and Development* 17, no. 3 (2013).
- Andrade, C, C Alonso, J Gulikers, and R Polder. "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method." *Materials and Structures*, November 2004: 623-643.
- Ann, K. Y., and H.-W. Song. "Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete." *Corrosion Science* 49 (2007): 4113-4133.
- Ashassi-Sorkhabi, H, and D ,B Shaabani. "Effect of some pyrimidinic Shciff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution." *Electrochim. Acta.* 50 (2005).
- Ateya, B, B. El-Anadauli, and F.El. Nizamy. *The adsorption of thiourea on mild steel , Corros.* Vol. 24. 1984.
- Ating, E ,I, S ,U Umorena, I ,I Udousoroa, Ebensob E, E, and P Udoh A. *Leaves extract of Ananas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solutions.* Vol. 3. 2 vols. 2010.
- Azooz, Rehab E. "EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study." 6 (2016): 235-251.
- Badiae, A. M, and N, M Kikkeri. "The effect of sodium benzoate and sodium4-(phenylamino) benzenesulfonate on the corrosionbehavior of low carbon steel." 140 (2008): 1–8.
- Bellal, Y. *Protection d'acier de construction vis-à-vis de la corrosion par des dérivés iminiques.* setif: Université Ferhat Abbas-Setif, Magister, 2011.
- Ben Hmamou, H, et al. "Prickly Pear Seed Oil Extract: A Novel Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Solution." *International Journal of electrochemical science* , 2012: 1303 - 1318.
- Benali, O. *Etude électrochimique et gravémitrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et deux acier au carbone par quelques composés organique soufrés en milieu acides.* tlemcen: Université Abou-bakr belkaid Tlemcen, Thèse de doctorat, 2007.
- Benali, O, L Larabi, M Traisnel, Y Gengembra, and Harek. "theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO4." *Applied surface science* (0169-4332) 253 (2007): 6130–6139.
- Benmessaoud, D, M Zertoubi, A Irhzo, and Azzi.M. "Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique." *J.Mater. Environ* 4, no. 6 (2013): 855-866.
- Bentiss, F. *synthèse organiques, Etudes des propriétés inhibitrice de la corrosion et propriétés complexantes.* El jadida: Université Chouaib Doukkali, Maitre de Conférence., 2006.

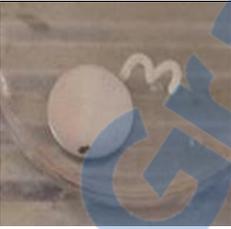
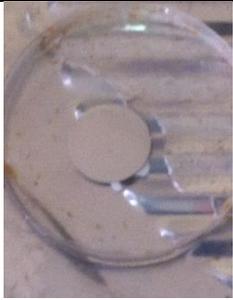
- Berdjou, N, and M Degachi. *Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide*. El'ouade: Univercité D'el-Oued, Master Académique, 2014.
- Berthille, D ,B. *Etude de comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique*. Orleans: Laboratoire de géologie appliquée de l'université pierre et marie curie, 1988.
- Boukhatem, A; Aouf, R. *Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de Serratia marcescens*. chlef: Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, Memoire de master, 2016.
- Boulkroune, M. *Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide*. Constantine: Université de Constantine, Doctorat , 2014.
- Boummersbash, P. *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique caractérisation par technique électrochimique*. Lyon: Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux de Lyon, Thèse , 2005.
- Chakri, S. *Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique*. Paris , Université Pierre et Marie Curie - Paris VI: HAL, archives-ouvertes, 2015.
- Daniyal, M, and R Asif. "Use of Corrosion Inhibitors for Steel Protection in Cementitious Composites- A Review." *International Journal of Advanced Engineering Research and Science(IJAERS)* 3, no. 6 (2016).
- Dariva, C.G., and A.F Galio. *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*. Vol. 16. InTech, Chapter, 2014.
- Deng, D, S, X, H Li, and T, H Fu. "Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl, *Electrochim.*" 54 (2009): 4089–4098.
- Djennelbarou, A, and H Boukabouya. *Synthèse et étude des propriétés inhibitrices de la corrosion des hétérocycles azotés à cinq chaînons*. Saida, 2014.
- Dron, R., and T. Chaussadent. *Influence of hydroxyis, carbonates and chlorides ions on the pitting corrosion of steel in concrete*. Vol. 42. 226 vols. Paris, 1992.
- Faustin, M. *Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve**. Cayenne: Université des Antilles et de la Guyane, Thèse , 2013.
- Ghadah, M, S AL-senani, I, AL-Saeedi, and A Rasmiah. "Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel by Green Leafy Vegetables Extracts in 1 M HCl." *Oriental Journal of Chemistry* 31, no. 4 (2015).
- Ghamri, A. *Etude de la protection par inhibiteur des ouvrages du gaz*. Biskra: Université Mohamed Khider, Magister, 2013.

- Hadji, M ,L, and M Benahmed. "Adsorption des inhibiteurs à base d'extraits de plante sur une surface d'acier doux." *IC-WNDT-MI'14*, 2014.
- Hamani, H. *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff*. setif: Université Ferhat Abbas – Setif, These de doctorat, 2015.
- Hassan, B, H ,D Abdul Kader, and M ,F Abdul-jabbar. "Experimental Study on Carbon Steel Corrosion and its Inhibition Using Sodium Benzoate Under Different Operating Conditions." *Chemical and Petroleum Engineering* 12 (2011).
- Ibrahim, T, H Alayan, and Y Al Mowaqet. "The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl." *Journal of Home Page: www.elsevier.com/locate/porgcoat*, 2012: 456– 462.
- Ichchou, I. *Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38*. Tlemcen: Universire Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Magister en chimie, 2011.
- Joseph, T ,N, and N ,O Vincent. "Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Medium Using Vernonia amygdalina." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11 (2012): 885-890.
- Joshua, O ,O. "C₁₀H₁₈N₂Na₂O₁₀ inhibition and adsorption mechanism on concrete steel-reinforcement corrosion in corrosive environments." *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 2014.
- Kamal, C, and M ,G Sethuraman. "A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel." *Arabian Journal of Chemistry*, 2012: 155–161.
- Khoudali, S, D Benmessaoud, A Essaqui, M Zertoubi, M Azzi, and M Benaissa. "Étude de l'activité antioxydante et de l'action anti corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) du Maroc." *Journal of materials and environmental science submission* 4, no. 3 (2014): 887-898.
- khoukhi, f. *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques(eau,huile et gaz)*. boumerdes: Universite M'hamed Bougara - Boumerdes, Thèse de Doctorat, 2008.
- Landolt, D. "corrosion des métaux." In *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, by D Landolt, 552. Oxford: Presses polytechniques et universite romande, 1993.
- Lefèvre, B. *Corrosion des aciers revetus de zinc dans les zones confinees des corrosion automobiles*. Paris: Universites Pierre et Marie Curie Paris8 ,Thèse de Doctorat, 2004.
- Liu, Y., and R. E Weyers. *Modeling the time to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures*. blacksburg virginia: Ph.D. Dissertation., 1996.
- Loto, R, T. "Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media." *J. Mater. Environ. Sci.* 4, no. 4 (2013): 448-459.

- Mercer, A , D. *The properties of carboxylates as corrosion inhibitors for steel and other metals in neutral aqueous solutions*. 5th. Ferrara, 1980.
- Messaadia, L, et al. "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized Pyridazinium-Based Ionic Liquid on Carbon steel in 0.5 M H₂SO₄." *J. Mater. Environ. Sci. JMES*, 2014.
- Messaoudi, H. *Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine: corrélation entre la simulation par la DFT et étude expérimentale*. Skikda: Université du 20 aout 1955, Magister, 2014.
- Migahed, M,A.,, and I, F Nassar. *Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells,Electrochim*. Vol. 53. 2008.
- Mohammed, B, A, and K, N Mohana. "The effect of sodium benzoate and sodium 4-(phenylamino) benzenesulfonate on the corrosion behavior of low carbon steel." 140 (2009): 1-8.
- Musa, A ,Y, A ,A ,H Kadhum, and A ,B Mohamad. *Adsorption isotherm mechanism of amino organic compounds as mild steel corrosion inhibitors by electrochemical measurement method*. Vol. 17. Selangor, Malaysia: J. Cent. South Univ. Technol., 2010.
- Muthukrishnan, P, B Jeyaprabha, and P Prakash. "Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of Hyptis Suaveolens leaves." *Int J Ind Chem published*, 2014.
- Nobel, P,V. *Etude de mecanisme d'action du monofluorophosphate de soduime comme inhibiteur de la corrosion des armateurs métallique dans le béton*. Universite Pierre Marie et Maria Curie, Thèse de Doctorat , 2004.
- Nwabanne, J, T, and V , N Okafor. "Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ Medium Using Vernonia amygdalina." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11 (2012): 885-890.
- Okeniyi, Joshua Olusegun. *C10H18N2Na2O10 inhibition and adsorption mechanism on concrete steel-reinforcement corrosion in corrosive environments*. Ota, 2014.
- Onuegbu, T , O, E ,T Umoh, and C , N Ehiedu. "Emilia Sonchifolia Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild." *Journal of Natural Sciences Research* 3, no. 9 (2013).
- Ormellese, M, E ,A Pérez, G Raffaini, F Ganazzoli, and L Lazzari. "Inhibition Mechanism in Concrete by Organic Substances: An Experimental and Theoretical Study." *Journal of Materials Science and Engineering* 4 (2010): 66-77.
- Ormellese, M, L Lazzari, S Goidanich, G Fumagalli, and A Brenna. "A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete ." *corrosion science* 51 (2009): 2959-2968.
- Pathak, R ,K, and P Mishra. "Drugs as Corrosion Inhibitors." *International Journal of Science and Research (IJSR)* 5, no. 4 (2015): 671-677.
- Saadoune, S. *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels :application à la corrosion des aciers de construction*. setif: Universite Ferhat Abbas-Setif, Magister, 2010.

- Said, M. *Etude du pouvoir inhibiteur des amines sur la corrosion d'un acier en milieu acide*. Constantine: Université de Mentouri Constantine faculté des science, Magister, 2009.
- Sail, L, F Ghomari, A Khelidj, A Bezzar, and O Benali. "La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier ." *Lebanese Science Journal* 14, no. 1 (2013).
- Salghi, R, et al. "Carob seed oil: an efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid." *International Journal of Industrial Chemistry* 3, no. 25 (2012): 9.
- Singh, A, K, S Mohapatra, and B Pani. "Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study." *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2016: 288–297.
- Taché, G, et al. *Réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion*. 2003.
- Tarek, A. "Oil recovery mechanism and the material balance equation." In *Reservoir engineering handbook*, 726. Butterworth-Heinemann, 1946.
- Tebbji, K, N ,Tounsi ,A Faska, H Oudda, M Benkaddou, and B. Hammouti R. "The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid." *Chinese Academy of Sciences* 106 (2007): 260–267.
- ugi, B ,U. "alkaloid and non Alkaloid extracts salanum melongena leaves as green corrosion inhibitor on carbon steel in alkaline medium." *fountain journal of natural and applied sciences* 3, no. 1 (2014): 1-9.
- Verma, D, K, and F. Khan. "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Extract of Bryophyllum Pinnatum Leaves in Acidic Solution." *Chemistry and Materials Research* 7, no. 5 (2015).
- Vivaliya, K. *Influence de la temperature sur la corrosion electrochimique des aciers*. Thiès: Ecole polytechnique de Thiès ,Master, 1988.
- Vololonirina, O ,M. *Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé*. toulouse: Université Toulouse 3 Paul Sabatier, thèse de doctorat , 2011.
- Wan Nik, W ,B, O Sulaiman, and S ,G Eng Giap. "Evaluation of inhibitive action of sodium benzoate on corrosion behaviour of AA6063 in seawater." *International journal of technologie* 1 (2010): 20-28.
- Xianghong, L, D Shuduan, and H Fu. "Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H2SO4 solutions by bamboo leaf extract." *corrosion science* 62 (2012): 163-175.
- Zarrouki, M. *Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide :Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif*. Saint-Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990.
- Zhao, J, and G Chen. *The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO2-saturated brine solution*. Vol. 69 . Elsevier, 2012.
- Zohdy, K, M. "Surface Protection of Carbon Steel in Acidic Solution Using Ethylenediaminetetraacetic Disodium Salt." 10 (2015): 414 - 431.

ANNEXES

Inhibiteur	Concentrations Mol/l	Photo des pièces	Concentrations Mol/l	Photo des pièces
EDTA 25°C	0,00		0,10	
	0,03		0,15	
	0,075		0,20	

Inhibiteur	Concentrations Mol/l	Photo des pièces	Concentrations Mol/l	Photo des pièces
EDTA 35°C	0,00		0,10	
	0,03		0,15	
	0,075		0,20	

Inhibiteur	Concentrations Mol/l	Photo des pièces	Concentrations Mol/l	Photo des pièces
EDTA 45 °C	0,00		0,10	
	0,03		0,15	
	0,075		0,20	



Inhibiteur	Concentrations Mol/l	Photo des pièces	Concentrations Mol/l	Photo des pièces
Benzoate de sodium 25 °C	0,00		0,10	
	0,01		0,15	
	0,05		0,20	

Inhibiteur	Concentrations Mol/l	Photo des pièces	Concentrations Mol/l	Photo des pièces
Benzoate de sodium 35 °C	0,00		0,10	
	0,01		0,15	
	0,05		0,20	

Inhibiteur	Concentrations Mol/l	Photo des pièces	Concentrations Mol/l	Photo des pièces
Benzoate de sodium 45° C	0,00		0,10	
	0,01		0,15	
	0,05		0,20	

Inhibiteur	Concentrations mg/l	Photo des pièces	Concentrations mg/l	Photo des pièces
Extrait de peau grenade 25° C	0,00		0,20	
	2,00		0,10	
	1,00		0,05	
	0,50			

Inhibiteur	Concentrations mg/l	Photo des pièces	Concentrations mg/l	Photo des pièces
Extrait de peau grenade 35° C	0,00		0,20	
	2,00		0,10	
	1,00		0,05	
	0,50			