

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



THÈSE DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE LMD

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Physique des Matériaux

Présentée par :

M^r Nacer HECHICHE

Sujet :

Inhibition de la corrosion de l'aluminium pur et de ses alliages. Approche expérimentale : étude du comportement électrochimique en milieu acide et chloruré en présence d'un inhibiteur vert.

Devant le jury d'examen composé de :

Mme. Lamia MEZEGHRANE	Professeur	UMMTO	Présidente
Mr. Abdelaziz KADRI	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M. François-Xavier PERRIN	Professeur	Toulon, France	Co- Rapporteur
Mme. Baya MELLIL	Professeure	UMMTO	Examinatrice
Mme. Farida KELLOU	Professeure	USTHB	Examinatrice

Année universitaire : 2022/2023

« Je suis reconnaissant envers ceux qui m'ont dit 'non' ; grâce à eux, je l'ai fait moi-même »

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

C'est avec un réel plaisir et un grand enthousiasme que je me suis livré à la rédaction de cette page. Pour moi ce n'est pas le point final de la rédaction, cette page représente une méditation sur une période de vie riche en événements scientifiques et culturels.

Cette thèse a été entamée au sein du laboratoire (LPMC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et achevée au sein du laboratoire(MAPIEM) de l'Université de Toulon en France, sans oublier mon rapide passage au sein du laboratoire (LACReSNE) de l'Université de Carthage en Tunisie. J'aimerais via ces quelques lignes remercier les personnes qui ont contribué au bon déroulement et à l'élaboration de cette thèse.

*D'emblée, je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **KADRI Abdelaziz** pour m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir accueilli au sein de son équipe, ainsi que pour son encadrement durant la période de ma thèse, je lui suis très reconnaissant pour la liberté qu'il m'a laissée dans mon travail, pour ses conseils pertinents qui m'ont servi à bien mener cette thèse.*

*Mes grands remerciements également à Mme **MOUHELLEBI Dalila**, professeure à l'Université de Tizi-Ouzou, pour sa grande contribution et sa disponibilité pour la réalisation de cette thèse.*

*Je tiens aussi à remercier monsieur **Perrin François-Xavier**, Professeur à l'Université de Toulon pour avoir accepté de prendre en charge le Co-encadrement de mes travaux de recherche au sein du laboratoire MAPIEM, sans oublier de lui adresser ma gratitude pour l'attention, les conseils, les encouragements et surtout la patience dont il a fait preuve à mon égard tout au long de mes travaux.*

J'exprime mes sincères remerciements à:

*Mme **Mezeghrane Lamia**, Présidente de jury, Professeur à l'UMMTO, pour le grand honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

Madame **MELLIL BAYA**, Professeure à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Madame **KELLOU Farida**, Professeure à l'USTHB d'avoir accepté d'honorer par sa présence à cette soutenance, d'examiner le contenu de cette thèse et l'enrichir par leurs remarques pertinentes et constructives.

Je remercie vivement, le Professeur **CULIOLI GERALD**, Professeur à l'Université de Toulon-sud d'avoir contribué à la réalisation des analyses des extraits et l'interprétation des résultats LC-SM, ainsi que pour sa grande générosité et pour ses encouragements illimités.

Je suis très reconnaissante envers monsieur **FAHS Armand** responsable des analyses microscopiques au laboratoire(MAPIEM) de l'université Toulon-Sud, de m'avoir initié au MEB et à la spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie, ainsi que pour son aide et sa présence quotidienne.

J'exprime aussi mes sincères remerciements envers mes collègues du MAPIEM, ISIS, YACOB, NADJA, MANAR, NATHAN, ALEXENDRE, YNES et ISABELA pour les bons moments passés ensemble.

Mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire LACReSNE de l'Université de Carthage, et spécialement à NAFATI Mahmoud, Nesrine, Olfa et Saber.

Un clin d'œil spécial pour Monsieur **MARZOUK Tahar**, ingénieur au laboratoire LPCM qui, par son dynamisme, sa bonne humeur et son soutien quotidien m'a beaucoup aidé dans la réalisation de cette thèse.

A tous les autres membres du LPCM, BOUDINAR SALEM, OULEMAS CYLIA, je leur adresse mes remerciements les plus sincères pour leur disponibilité, leurs conseils, les discussions scientifiques ou non, et surtout pour les bons moments passés en leur compagnie.

Je remercie Ould LAMARA Kamilia, collègue au premier jour, amie le jour suivant et ma femme à présent pour son soutien inconditionnel.

Je remercie infiniment **mes parents** ainsi que mes sœurs : **Souhila, wissem et feriel** et leurs petites familles pour tout l'amour et l'affection qu'ils m'ont apportés. Jamais votre soutien ne m'a fait défaut. Je vous serais à jamais reconnaissant d'avoir cru en moi

et de m'avoir offert tout ce dont j'avais besoin pour en arriver là. Cette thèse est le résultat de toutes ces années d'efforts que nous avons fournis conjointement.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Ma famille

Ma femme

Ma belle famille

LISTE DES ABREVIATIONS

Unités

cm	Centimètre
°C	degrés Celsius
eV	Électron-volt
g/L	gramme/ Litre
J	Joule
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
kV	Kilovolt
µm	Micromètre
m	Mètre
mm	Millimètre
µL	Microlitre
Mpa	Mégapascal
nm	Nanomètre
V/ECS Volt	Volts /Electrode au calomel saturée

Autres

AHA	<i>Artemisia Herba Alba</i>
AFM	Atomic Force Microscope
CG-SM	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
CG	Chromatographie en phase Gazeuse
CL-SM	Chromatographie Liquide couplée à la spectrométrie de masse
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EAAHA	Extrait aqueux d' <i>Artemisia Herba Alba</i>

LISTE DES ABREVIATIONS

HEAHA	Huile essentielle d' <i>Artemisia Herba Alba</i>
MEB	Microscope Electronique à Balayage
pH	Potentiel Hydrogène
ppm	Partie par million
SRXDE	Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie
θ	Taux de recouvrement

Chapitre I : Etude Bibliographique.

Tableau I.1 : Résumé de quelques travaux réalisés sur l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages **21**

Tableau I.2 : Résumé de quelques travaux réalisés sur l'utilisation des huiles de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages **23**

Chapitre III : Partie I.

Tableau III.1 : Temps de rétention et composés volatile de *l'artemisia herba alba*..... **64**

Tableau III.2 : Paramètres de perte de masse après 2h d'immersion à 303 K..... **67**

Tableau III.3 : Vitesse de corrosion de l'aluminium entre 303 K et 333 K en l'absence et en présence de l'HEAHA après 2h d'immersion..... **70**

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de l'aluminium dans HCl 1 mol/L en présence et en absence de l'HEAHA **73**

Tableau III.5 : Paramètres électriques et efficacité inhibitrice du fit des résultats de la figure (8a)..... **78**

Chapitre III : Partie II.

Tableau III.6 : Résultats de l'analyse LC-SM de l'extrait aqueux de l'AHA..... **84**

Tableau III.7 : Paramètres calculés de la figure III.11 **90**

Tableau III.8 : Paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation (Fig. III.12) pour AA2024 en absence et en présence d'extrait d' AHA après 2h d'immersion dans du HCl molaire à 298 K..... **91**

Tableau III.9 : Paramètres électriques obtenus après fit avec le circuit équivalent (fig.III.15) des courbes de la SIE (fig.III.14) **95**

Tableau III.10 : Paramètres cinétiques calculés à partir des mesures de perte de poids pour AA2024 en absence et en présence d'extrait d' AHA après 2h d'immersion dans du HCl molaire à 298K **96**

Tableau III.11 : Paramètres cinétiques calculés à partir des résultats de perte de masse de l' AA2024 en l'absence et en présence de l'extrait AHA après 2 h d'immersion dans HCl molaire à 298 K..... **99**

Chapitre IV : Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L.

Tableau IV.1 : Paramètres électriques de l'AA2024 dans NaCl 0.05 mol/L sans inhibiteur après 1h et 24h	110
Tableau IV.2 : Paramètres électriques de l'AA2024 dans NaCl 0.05 mol/L en présence des extraits d'AHA après 1h	110
Tableau IV.3 : Paramètres électriques de l'AA2024 dans NaCl 0.05 mol/L en présence des extraits d'AHA après 24h	111
Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques 1h d'immersion	114
Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques après 24h d'immersion	114
Tableau IV.6 : Paramètres électriques de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence des extraits d'AHA à différents temps d'immersion.....	118
Tableau IV.7 : Résultats EDX site 1x100 avant et après 30 min dans NaCl 0.05 mol/L.....	122
Tableau IV.8 : Résultats EDX site 1x500 avant et après 30 min NaCl 0.05 mol/L.....	122
Tableau IV.9 : Résultats EDX (zone x) particule Attaquée (agrandissement cadres images (e) (avant) et (f) (après 30min)	122
Tableau IV.10 : Analyse EDX site2 x 100 avant et après 30 min NaCl 0.05mol/L (image a' et b')	123
Tableau IV.11 : Analyse EDX site3 x 100 avant et après 30 min NaCl 0.05 (image a'' et b'' de la figure IV.11).....	125
Tableau IV.12 : Résultats EDX site 1x100 avant et après 24h dans NaCl 0.05 M (images (a) et (b) figure IV.13).....	127
Tableau IV.13 : EDX site 1x500 avant et après 24h dans NaCl 0.05mol/L (images (c) et (d) figure IV.13).....	128
Tableau IV.14 : Analyse EDX de site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05M +1g/l Ext Aq (images (a) et (b) figure IV.16)	130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.15 : Analyse <i>EDX</i> de site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05M +1g/l Ext Aq (images (c) et (d) figure IV.16)	131
Tableau IV.16 : Analyse <i>EDX</i> site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05M +1g/L Ext MeOH (images (a) et (b) figureIV.18)	133
Tableau IV.17 : Analyse <i>EDX</i> site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05M +1g/L Ext MeOH (images (c) et (d) figure IV.18)	133
Tableau IV.18 : Analyse du dépôt image (D) figure IV.20.....	135
TableauIV. 19 : Analyse <i>EDX</i> site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (a) et (b) figure IV.22).....	137
TableauIV. 20 : Analyse <i>EDX</i> site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (c) et (d) figure IV.22).....	137
Tableau IV.21 : Analyse <i>EDX</i> du dépôt image de la figure IV.24B.....	138
Tableau IV.22 : Analyse <i>EDX</i> site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (a) et (b) figure IV.25)	140
Tableau IV.23 : Analyse <i>EDX</i> site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (c) et (d) figure IV.25).....	141

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Etude bibliographique.

Figure I.1 : Micrographie MEB et spectroscopie EDS, montrant les différentes particules grossières de l'alliage 2024 et leur composition chimique5

Figure I.2: Diagramme **Potentiel - pH** du système **Al - H₂O** à **25°C**6

Figure I.3 : Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'aluminium8

Figure I.4 : Image **MEB** de la phase **Al₂CuMg** et de la crevasse périphérique formée durant l'immersion dans une solution de **NaCl (pH = 4)**.....10

Figure I.5 : Diagrammes d'Evans indiquant l'influence de l'inhibiteur sur le potentiel de corrosion du matériau18

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales.

Figure II.1 : Suivi du potentiel-schéma.....34

Figure II.2 : Première méthode de stern, A. détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique; B. Lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition36

Figure II.3 : Tracé de la courbe **I = f(E)** pour la détermination de la résistance de polarisation **R_p**.....38

Figure II.4 : Schéma de l'excitation sinusoïdale du potentiel39

Figure II.5 : Schéma d'une fonction de transfert40

Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b) avec **HF** : Haute Fréquence; **BF** : Basse Fréquence42

Figure II.7 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion)43

Figure II.8 : Déphasage (n) observé dans le plan de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques44

Figure II.9 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).....45

Figure II.10 : Photographie du microscope électronique à balayage (Zeiss Supra 40 VP)46

LISTE DES FIGURES

Figure II.11 : <i>Artemisia herba alba</i> dans son milieu naturel à la fin de la saison de fleuraison.	47
Figure II.12 : Chromatogramme d'un mélange d'alcane.....	48
Figure II.13 : Schéma d'un chromatographe.....	50
Figure II.14 : Extraction par hydrodistillation.....	53
Figure II.15 : Protocole d'extraction de l'extrait aqueux de l'AHA	54
Figure II.16 : Protocole d'extraction avec méthanol.....	55
Figure II.17 : Protocole de fractionnement de l'extrait au méthanol	56
Figure II.18 : Séparation de phase aqueuse et phase acétate d'éthyle de l'extrait MeOH.....	58

Chapitre III : Partie I.

Figure III.1 : Composés majoritaires identifiés dans l' <i>Artemisia herba alba</i>	67
Figure III.2 : Tracé de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour HEAHA sur Al pendant 2 h dans HCl 1 mol/L à 303 K	69
Figure III.3 : Tracé d'Arrhenius en milieu HCl 1 mol.L⁻¹ avec ou sans 3g/L d' HEAHA ...	71
Figure. III.4 : Imageries au MEB de la surface de l'aluminium à 303 K ; (a) surface polie, après 2h d'immersion (b) : HCl 1 mol/L (c): HCl 1 mol/L + 1g/L d'AHAEO (d) : HCl 1 mol/L + 3 g/L d'HEAHA	72
Figure III.5 : Courbe de polarisation potentiodynamiques de l'Aluminium après 1h d'immersion dans HCl 1 mol.L⁻¹ en présence et en absence de AHAEO	73
Figure III.6 : Diagrammes d'impédance, enregistrés au potentiel de corrosion après 1h d'immersion, d'une électrode de Al dans HCl 1mol.L⁻¹ en présence et en absence de l'HEAHA à 303K . (a) : plan de Nyquist (b) : module de bode (c) : phase de bode	76
Figure III.7 : Circuit électrique équivalent utilisé pour le fit des diagrammes d'impédance enregistrés	77
Figure III.8 : Tracés en barres (histogramme) de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration obtenue par la méthode de perte de masse, de la PPD et de la SIE	79

Chapitre III : Partie II.

Figure III.9 : Spectre Infrarouge de l'extrait aqueux lyophilisé83

Figure III.10 : variation du potentiel libre en fonction du temps du système AA 2024 dans HCl molaire en présence et en absence de l'extrait AHA87

Figure III.11 : Courbes des résistances de polarisation pour AA2024 dans HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait AHA89

Figure III.12 : Courbes de Tafel du système 2024 dans HCl en présence et en absence de l'extrait AHA90

Figure III.13 : Courbes de Nyquist de AA2024 après 2h d'immersion dans une solution acide HCl molaire sans et avec différentes concentrations d'extraits d'AHA.....93

Figure III.14 : Graphiques de Bode (module et angle de phase) (b, c) de AA2024 après 2h d'immersion dans une solution acide HCl molaire sans et avec différentes concentrations d'extraits d'AHA94

Figure III.15 : Circuit électrique équivalent94

Figure III.16 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'AA2024 dans HCl 1mol/L98

Figure III.17 : Imagerie MEB de la surface de l'AA2024; (a) Avant immersion; (b) après 2h d'immersion dans HCl 1mol/L; (c) après 2h d'immersion dans HCl 1 mol/L + 0.3 g/L EAAHA ; (d) après 2h d'immersion dans HCl 1 mol/L + 0.6 g/L EAAHA..... 101

Chapitre IV : Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L.

Figure IV.1 : (a) diagramme de phase (b) module de bode après 1h d'immersion de l'AA2024 dans NaCl mol/L sans et avec les extraits d'AHA..... 107

Figure IV.2 : (a) diagramme de phase (b) module de bode après 24h d'immersion de l'AA2024 dans NaCl 0.05 mol/L sans et avec les extraits d'AHA 108

Figure IV.3 : Circuit électrique équivalent des systèmes (a) sans (b) avec inhibiteur 109

Figure IV.4 : Courbes de Tafel après (a) 1h (b) 24h d'immersion de l'AA2024 dans NaCl 0.05mol/L en présence des différents extraits..... 113

LISTE DES FIGURES

Figure IV.5 : Tracés de Nyquist de la corrosion de l'alliage d'aluminium **2024 – T3** dans **NaCl 0.05 mol/L** en l'absence et en présence des inhibiteurs à différents temps d'immersion (a) **NaCl 0.05mol/L** ; (b) **NaCl 0.05mol/L+ Ext Aq AHA** ; (c) **NaCl 0.05mol/L+ Frct Aq AHA** ; (d) **NaCl 0.05mol/L+ Frct AcOEt** ; (e) **NaCl 0.05mol/L+ Ext MeOH AHA**.....**115**

Figure IV.6 : tracés de magnitude et angle de phase du diagramme de Bode de la corrosion de l'alliage d'aluminium **2024 – T3** dans **NaCl 0.05 mol/L** en l'absence et en présence des inhibiteurs à différents temps d'immersion (a) **NaCl 0.05mol/L** ; (b) **NaCl 0.05mol/L+ Ext Aq AHA** ; (c) **NaCl 0.05mol/L+ Frct Aq AHA** ; (d) **NaCl 0.05mol/L+ Frct AcOEt** ; (e) **NaCl 0.05mol/L+ Ext MeOH AHA**.....**117**

Figure IV.7 : (a) site 1 x 100 avant immersion; (b) site 1x100 après 30 min d'immersion **NaCl 0.05 mol/L** ; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site 1 x 500 après immersion 30 min (blanc); (e) (phase 2) du site 1 avant immersion; (phase 2) du site 1 après immersion 30 min dans le blanc **120**

Figure IV.8 : Spectres *EDX* des images a—f site 1 x100 et site 1 x500 + spectre phase 2 avant et après immersion 30 min dans **NaCl 0.05 mol/L** **121**

Figure IV.9 : (a') site 2x100 avant immersion; (b') site 2x100 après 30 min dans **NaCl 0.05 mol/L** ; (c') site 2 x 500 avant immersion; (d') site 2 x 500 Ap 30min dans **NaCl 0.05 M** .. **123**

Figure IV. 10 : Spectre *EDX*- images a' et b' site 2 x100 **124**

Figure IV.11 : (a'') site 3x100 avant immersion; (b'') site 3x100 après 30 min dans **NaCl 0.05**; (c'') site 3 x 500 avant immersion; (d'') site 3 x 500 Ap 30 min dans **NaCl 0.05 mol/L** **124**

Figure IV.12 : Spectres *EDX* Images a" et b" site 3 x100 **125**

Figure IV.13 : (a) site 1 x 100 avant immersion ; (b) site 1x100 après 24h dans **NaCl 0.05 mol/L**; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site 1 x 500 après (sans inhibiteur 24h) **126**

Figure IV.14 : *EDX* images a et b site 1x100 (blanc 24h) **127**

Figure IV.15 : *EDX*- images c et d site 1x500 (blanc 24h) **127**

Figure IV.16 : (a) site 1 x 100 avant immersion; (b) site 1x100 après 24h dans **NaCl 0.05 mol/L + 1g/L Ext Aq**; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site 1 x 500 après 24h dans **NaCl**

LISTE DES FIGURES

0.05 M + 1g/L Ext Aq; (e) agrandissement de la zone du site 1 (flèche fig.d); (f) spectre EDX de la particule de la fig (e)	129
Figure IV.17 : Spectres <i>EDX</i> site 1 x100 et site 1 x 500 (images a, b, c et d) (ext aq 24h)	130
Figure IV.18 : (a) site 1 x 100 avant immersion; (b) site 1x100 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L Ext MeOH; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site1 x 500 après 24h dans NaCl 0.05 M + 1g/L Ext MeOH	132
Figure IV.19 : Spectres <i>EDX</i> -site 1 ×100 et ×500-images a,b,c et d (ext MeOH 24h).....	133
Figure IV.20 : (A) site 1x 100 avant immersion ; (B) zone cadrée du site 1 x 500; (C) site 1 x 100 après 24h dans NaCl 0.05 M + 1g/L Ext MeOH; (D) zone cadrée du site 1 x 500 après 24h dans NaCl 0.05 M + 1g/L Ext MeOH.....	134
Figure IV.21 : Spectre <i>EDX</i> de la figure IV.20d.....	135
Figure IV.22 : (a) site 1x 100 avant immersion ; (b) site 1 x 100 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'Extrait MeOH; (c) site 1x500 avant immersion ; (d) site 1 x 100 après 24h d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'Extrait MeOH	136
Figure IV.23: Spectres <i>EDX</i> -site 1 × 100 et × 500-images a,b,c et d (fraction aqueuse de l'extrait MeOH 24h)	136
Figure IV.24 : (A) zone cadrée de la figure IV.22b avant immersion ; (B) zone cadrée la figure IV.22b après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L de la fraction aqueuse de l'Ext MeOH ; (C) image B après lavage au méthanol	138
Figure IV.25 : (a) site 1x 100 avant immersion ; (b) site 1 x 100 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'Extrait MeOH; (c) site 1x500 avant immersion ; (d) site 1 x 100 après 24h d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction Acétate d'éthyle de l'Extrait MeOH	139
Figure IV.26 : Spectres <i>EDX</i> -site 1 × 100 et × 500-images a,b,c et d figure IV.25 (fraction Acétate d'éthyle de l'extrait MeOH 24h)	140

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction générale.....	1
I. L'aluminium et ses alliages.....	4
I.1 Introduction.....	4
II. Alliage d'aluminium 2024.....	4
III. Généralités sur la corrosion de l'aluminium.....	6
III.1. Corrosion en solution aqueuse.....	6
III.2. Corrosion par piqûre	7
III.3. Corrosion galvanique	9
IV. Protection contre la corrosion.....	10
V. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	11
V.1. Généralités.....	11
V.2. Classification des inhibiteurs.....	12
V.2.1. Selon leurs compositions chimiques.....	13
V.2.1.1. Inhibiteurs organiques	13
V.2.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	13
V.2.2. Selon leur mode d'action.....	14
V.2.2.1. Mécanistique.....	14
Molécule d'adsorption à la surface métallique	14
V.2.2.2. Morphologique.....	15
Blocage non réactif de la surface.....	15
Les inhibiteurs passivants	16
V.2.3. Selon la nature électrochimique du processus.....	17
a) Inhibiteurs anodiques ou passivants	17
b) Les inhibiteurs cathodiques.....	17
c) Inhibiteurs mixte.....	17

V.3. Utilisation industrielle des inhibiteurs de corrosion	18
V.4. Alternative des inhibiteurs verts	18
VI. Inhibition de la corrosion de l'aluminium par les plantes	19
VI.1. Extraits de plantes.....	19
VI.2. Les huiles naturelles comme inhibiteurs de corrosion.....	22
REFERENCES	26

Chapitre II : Techniques et conditions expérimentales

I. Méthodes d'étude de la Corrosion.....	33
I.1. Méthode gravimétrique (perte de masse)	33
II. Techniques électrochimiques	33
II.1. Potentiel à circuit ouvert (PCO).....	33
II.2. Courbes de polarisation	34
II.2.1. Méthodes de Stern.....	35
a) Première méthode	35
b) La seconde méthode.....	37
II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	39
II.3.1. Principe de la méthode	39
a) Représentation des données.....	41
b) Utilisation des circuits électriques équivalents	42
c) Application de la SIE aux inhibiteurs de corrosion	44
III. Microscopie électronique à balayage.....	45
IV. Matériel végétal	47
IV.1. Artemisia Herba Alba	47
IV.2. Choix de la plante	47
a) Huile essentielle de la plante	48
b) Polyphénols	48

V. Techniques d'analyse chromatographique	48
V.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	48
a) Identification des composés.....	50
b) Indice de rétention IR.....	51
V.2. Spectroscopie de masse.....	51
VI. Conditions expérimentales	52
VI.1. Matériels	52
VI.2. Extraction de l'huile essentielle	52
a) Préparation de la plante	52
b) Hydrodistillation	52
c) Mode opératoire	53
d) Calcul du rendement	53
VI.3. Préparation des extraits.....	54
VI.3.1. Extrait aqueux.....	54
a) Mode opératoire	54
b) Calcul du rendement	54
VI.3.2. Extrait méthanol (MeOH)	55
a) Mode opératoire	55
b) Calcul du rendement de l'extrait MeOH	56
VI.3.3. Fractionnement de l'extrait au méthanol	56
a) Mode opératoire.....	56
b) Calcul du rendement des fractions	57
Rendement de la fraction AcOEt	57
Rendement de la fraction aqueuse	57
VI.4. Méthode de la perte de masse	58
VI.5. Mesures électrochimiques.....	59
REFERENCES.....	61

Chapitre III Partie I : Résultat de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide**HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba.**

I.	Analyse de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba	64
II.	Mesures gravimétriques	67
II.1.	Influence de la concentration de l'inhibiteur	67
II.2.	Isotherme d'adsorption.....	68
II.3.	Effet de la température	70
III.	Analyses morphologiques	71
IV.	Caractérisation électrochimique	72
IV.1.	Polarisation potentiodynamique (PPD)	72
IV.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	75
V.	Conclusion	80
	REFERENCES	81

Chapitre III Partie II : Résultats de l'étude de l'alliage d'aluminium 2024**dans le milieu acide chlorhydrique molaire en présence de l'extrait aqueux****d'Artemisia Herba Alba.**

I.	Préparation de l'inhibiteur	83
I.1.	Récolte et identification d'Artemisia Herba Alba.....	83
I.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de l'extrait (lyophilisé)	83
I.3.	Analyse de l'extrait aqueux par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse (CL-SM)	83
II.	Résultats électrochimiques	87
II.1.	Potentiel à Circuit Ouvert.....	87
II.2.	Polarisation potentiodynamique linéaire	88
II.2.1.	Résistance de polarisation	88
II.2.2.	Courbes de Tafel	90

II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	92
III. Etude gravimétrique	96
III.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur	96
III.2. Isotherme d'adsorption	97
IV. Effet de synergie d'addition des ions KI.....	98
V. Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)	99
VI. Conclusion	101
REFERENCES	103

Chapitre IV : Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L.

I. Etude électrochimique	107
I.1. Résultats de la SIE du système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence 1g/L des différents extrait de AHA après 1h et 24h d'immersion	107
I.2. Polarisation potentiodynamique après 1h et 24h	112
I.3. EFFET DU TEMPS D'IMMERSION (SIE)	114
III. Etude morphologique et microstructurale	119
III.1. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L (sans inhibiteur)	119
a) Période d'immersion de 30min.....	119
b) Période d'immersion de 24h	126
III.2. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1 g/L de l'extrait aqueux (24h).....	128
III.3. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1 g/L de l'extrait MeOH (24h).....	131
III.4. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1 g/L de la fraction aqueuse (24h).....	135

II.5. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1 g/L de la fraction acétate d'éthyle AcOEt (24h)	139
IV. Conclusion	141
REFERENCE	143
Conclusion générale	145

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est la détérioration d'un métal causée par l'action chimique ou électrochimique d'un environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte de multiples domaines et notamment dans l'industrie : arrêts de production, remplacement de pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec des retombées économiques parfois lourdes.

Divers traitements anticorrosion déjà connus sont appliqués aux installations et équipements industriels sensibles à la corrosion. Néanmoins, la combinaison de différents métaux (ferreux et non ferreux) et la prohibition de l'utilisation d'inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) rendent la mise en œuvre de traitements anticorrosion performants compliquée et motivent donc la recherche de nouvelles techniques de protection.

En termes de protection, les inhibiteurs de corrosion occupent une place importante dans la protection contre la corrosion des métaux. Un inhibiteur est une substance chimique qui, lorsqu'il est ajouté à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminue ou empêche la réaction du métal avec son environnement. Il est employé soit pour une protection permanente de la pièce (dans ce cas, une surveillance rigoureuse de l'installation s'impose), soit pour une protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage, nettoyage) [1]. Les inhibiteurs étudiés dans cette thèse font partie de cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs ont l'originalité d'être l'unique moyen d'intervention du milieu corrosif, ce qui en fait une voie facile et peu coûteuse de lutte contre la corrosion, à condition que le ou les produits utilisés soient de coût modéré. Les innombrables études consacrées à ces composés au cours des dernières années ont conduit à la proposition de produits ou de mixtures de produits spécifiques correspondant à des systèmes de corrosion donnés (métal/milieu corrosif). Cependant, chaque cas de corrosion reste un cas particulier et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation et leur toxicité, afin de pouvoir les exploiter avec une réserve de sécurité suffisante.

Les nouvelles directives mondiales concernant les déchets industriels étant de plus en plus strictes en termes d'écologie, le développement d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient une préoccupation majeure. Les recherches actuelles sont de plus en

plus axées sur le développement de molécules organiques non toxiques et stables à haute température.

L'utilisation d'extraits de plantes, comme moyen de protection contre la corrosion, est une thématique de recherche en plein essor vu le nombre annuel de publications dans ce domaine. En effet, on énumère de nombreuses familles de composés organiques naturels rentrant dans la composition chimique des extraits naturels (flavonoïdes, tanins, alcaloïdes, ...) « Verts », aisément disponibles et renouvelables.

Les tests menés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont jusqu'à présent donné des résultats prometteurs. La pertinence de ce champ de recherche est essentiellement due au fait que les produits naturels peuvent remplacer les molécules organiques toxiques actuelles, condamnées par les directives européennes comme écologiquement inacceptables [2].

Les solutions acides sont couramment utilisées dans l'industrie, les domaines d'application principaux étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc.). L'agressivité de ces solutions acides nécessite l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, incontournables pour contenir l'attaque des matériaux métalliques.

C'est dans ce contexte que l'un des axes de recherche de l'équipe d'électrochimie du laboratoire *LPCM* est basé sur l'étude des inhibiteurs de corrosion « verts », principalement issus de la biomasse pouvant avoir un potentiel inhibiteur vis-à-vis de la corrosion des alliages métalliques, en particulier l'acier et l'aluminium.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'extraction des composés volatiles (huile essentielle) de l'*Artemisia Herba Alba*. Nous avons par la suite effectué une étude électrochimique afin de tester les molécules issues de l'huile essentielle en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'aluminium en milieu acide HCl 1 mol/L. L'objectif est de trouver un inhibiteur à la fois biodégradable et respectueux de l'environnement pouvant diminuer d'une manière temporaire la corrosion de l'aluminium à condition qu'il ait une efficacité inhibitrice aussi élevée que celles des substances citées dans la littérature.

Nous nous sommes intéressés par la suite à l'extraction des composés non volatils de l'*Artemisia Herba Alba* (polyphénols, flavonoïdes, coumarines, tanins...) et aux tests de leur

pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 en milieu acide HCl 1 mol/L et en milieu neutre $NaCl$ 0.05 mol/L .

L'autre objectif de cette thèse est de valoriser cette plante riche de sa biodiversité et très abondante en Algérie.

Ce travail sera présenté comme suit :

Le premier chapitre est consacré aux rappels sur les caractéristiques de l'aluminium et son alliage au cuivre ainsi qu'aux principaux types de corrosion auxquels ils sont sujets, suivis d'une présentation détaillée sur les inhibiteurs de corrosion. Ce chapitre sera clôturé par une revue bibliographique sur l'utilisation des extraits de plante pour la protection contre la corrosion des matériaux.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales et les méthodes de caractérisation utilisées tout au long de cette thèse.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus et contient deux parties : la première concerne l'identification des molécules de l'huile essentielle de l'*Artemisia Herba alba* et son application pour la protection contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide chlorhydrique 1 mol/L .

La deuxième partie traite l'extraction aqueuse des molécules non volatiles de l'*Artemisia Herba Alba* et l'identification de ces dernières. Ensuite, l'activité inhibitrice de l'extrait aqueux vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 en milieu acide HCl 1 mol/L , a été évaluée via des techniques électrochimiques et non électrochimique.

Le quatrième chapitre concerne les résultats de l'extraction des molécules de la plante *Artemisia Herba Alba* par différents solvants et de l'étude d'inhibition de la corrosion de l'AA2024 – T3 dans le milieu $NaCl$ 0.05 mol/L en présence des différents extraits

Une conclusion générale portera sur une lecture attentive à l'essentiel des résultats obtenus, et proposera des perspectives générales.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. L'aluminium et ses alliages

I.1 Introduction

L'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé dans l'industrie des matériaux métallique; sa production ne représente que 2% de celle des aciers. Il doit cette place à l'ensemble des propriétés qu'il possède [3], tels que :

- Faible densité.
- Très bonnes conduction thermique et électrique.
- Bonne résistance à la corrosion.
- Bonne aptitude aux traitements de surface.
- Facilité de mise en œuvre et de recyclage.

Même si l'aluminium est un métal possédant une bonne résistance à la corrosion générale, ses faibles propriétés mécaniques, telles que la limite d'élasticité ($Rp0.2 = 10$ à 20 MPa) et résistance à la rupture ($Rm = 70$ à 80 MPa) limitent son utilisation dans l'industrie où les propriétés mécaniques sont un critère essentiel dans le choix d'un matériau. L'ajout d'éléments d'alliage combiné à des traitements thermiques appropriés permet de renforcer considérablement les propriétés mécaniques de l'aluminium tout en préservant sa faible densité initiale. Les alliages sont classés en fonction de leur principal élément d'alliage et sont regroupés en sept familles.

- Série 1000 : aucun élément d'addition.
- Série 2000 : cuivre.
- Série 3000 : manganèse.
- Série 4000 : silicium.
- Série 5000 : magnésium.
- Série 6000 : magnésium + silicium.
- Série 7000 : zinc + magnésium.
- Série 8000 : divers.

II. Alliage d'aluminium 2024

L'alliage d'aluminium 2024 (AA2024) est probablement l'alliage le plus connu de la famille de la série 2000, il est très utilisé dans la construction aéronautique ; ses principaux éléments d'alliage sont le cuivre (4%) et le magnésium (1.5%). Les autres éléments tels que le fer, le manganèse, le silicium ou le zinc sont présents en faible quantité. Il s'agit d'un alliage à

durcissement structural. Les propriétés mécaniques de cet alliage sont fonction du traitement thermique, généralement effectué à la fin du cycle de transformation [4]. Ce traitement conduit à la formation de précipités appelés précipités durcissant. Les précipités formés sont localisés au sein de la matrice et aux joints de grains du matériau. On peut distinguer deux classes de particules en fonction de leur mode de formation:

- Les particules intermétalliques grossières (jusqu'à 30 μm).
- Les particules dispersoïdes (dispersives) : 20 nm à 500 nm (zones Guignier-Preston).

Le durcissement structural engendre une hétérogénéité de la microstructure. La caractérisation microstructurale de l'alliage 2024 a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs [5-8]. Différentes phases dans l'alliage et leur composition ont été caractérisées par analyse dispersive en énergie (EDS). La micrographie montre que certaines particules ont une forme arrondie et régulière avec une taille de 1 μm à 30 μm .

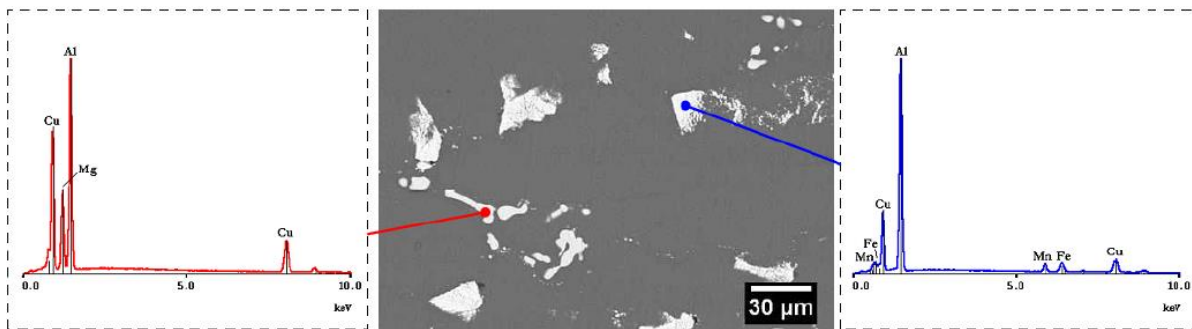


Figure I.1 : Micrographie MEB et spectroscopie EDS, montrant les différentes particules grossières de l'alliage 2024 et leur composition chimique [6].

Le spectre EDS de ces particules révèle que les éléments d'alliage tels que Cu , Al , Mg sont importants dans leur composition, et ces particules correspondent à la phase S (Al_2CuMg). Les autres particules ont une forme plus irrégulière et peuvent atteindre 40 μm . Elles contiennent principalement Al , Cu , Fe et Mn dans leur composition. Par ailleurs, Prioto [9] a observé, par microscope électronique en transmission, la présence de dispersoïdes sous forme de plaquettes ou baguettes dont la taille varie de quelques nm à 200 nm . L'analyse EDS de ses derniers montre la composition : 84 % Al , 8 % Cu et 7 % Mn avec des traces de Mg et Fe . Ces précipités, de formule $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$, sont connus dans la littérature [10].

III. Généralités sur la corrosion de l'aluminium

III.1. Corrosion en solution aqueuse

La source du développement de l'aluminium dans plusieurs secteurs industriels (automobiles, architectures, aéronautique, emballage...) est en rapport direct avec les avantages qu'il offre en termes de légèreté et sa bonne résistance à la corrosion généralisée en milieu aqueux. Le diagramme d'équilibre *potentiel* – *pH* du système $Al - H_2O$ à $25^\circ C$ (Figure I.1) renseigne sur l'état de l'aluminium pur dans l'eau en fonction du *pH* et du potentiel.

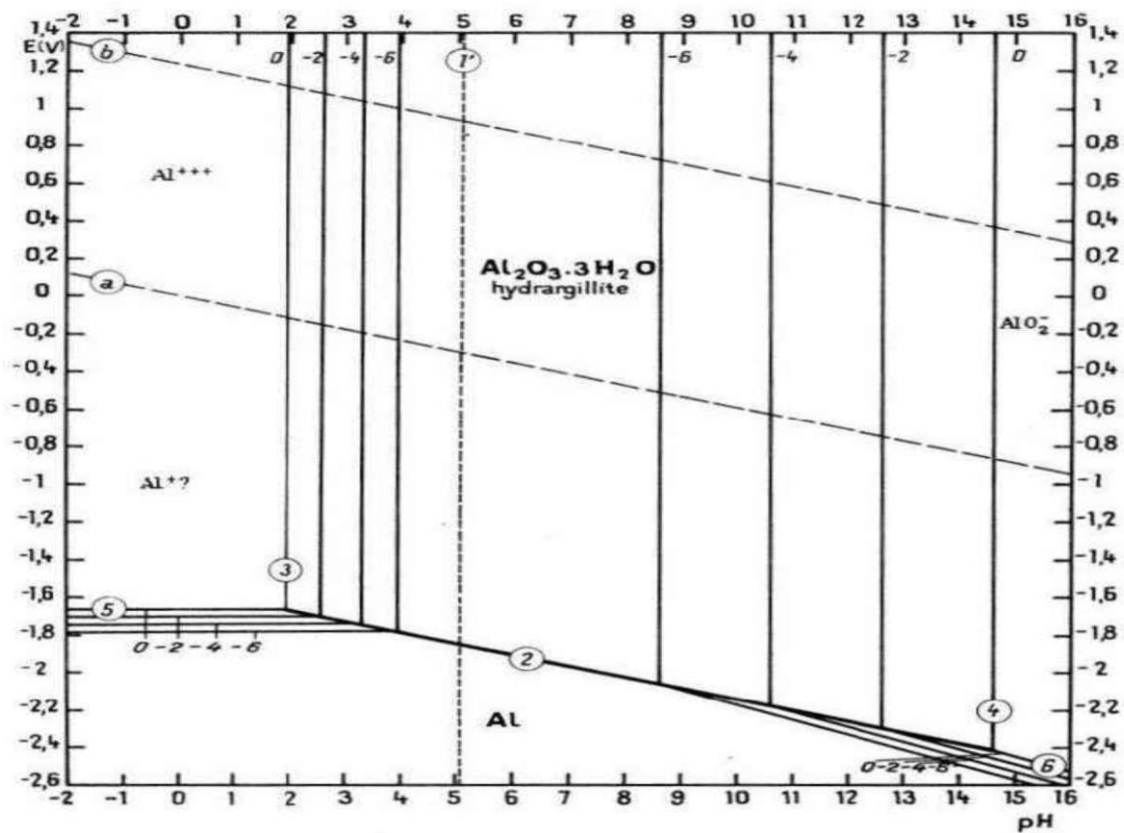


Figure I.2 : Diagramme Potentiel – pH du système $Al - H_2O$ à $25^\circ C$ [11].

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau. Il ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Trois situations peuvent se produire selon le *pH* du milieu :

1. $pH < 4$, l'acidité de la solution favorise le processus de dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction (I.1).



2. $pH > 8$, le processus de dissolution de Al sous forme de AlO_2^- se produit selon la réaction (I.2) [11] :



Dans les deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux de dihydrogène [11]. Pour des pH proches de la neutralité, l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde d'alumine (Al_2O_3), de l'ordre de quelques nm d'épaisseur. Cette couche lui confère un caractère passif qui est à l'origine de sa bonne tenue à la corrosion généralisée. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, le pH du milieu et la température). En effet, exposée à l'air, l'alumine est amorphe et n'est pas hydratée. En revanche, lorsqu'il est en contact d'un environnement aqueux, elle peut se présenter sous deux formes:

- La böehmite liée à une molécule d'eau (Al_2O_3, H_2O ou $AlO(OH)$), l'hydrargillite.
- La bayérite toutes deux combinées à trois molécules d'eau ($Al_2O_3, 3H_2O$). Ces dernières se forment par vieillissement de la böehmite au contact de l'eau et constituent les films les plus stables en solution aqueuse [11].

III.2. Corrosion par piqûre

L'aluminium, comme tout autre métal recouvert d'un film passif, est sujet à la corrosion par piqûres. Cette forme de corrosion, localisée, se caractérise par la formation de cavités de forme irrégulière à la surface du métal. Elle se produit lorsque le matériau est en contact avec un milieu aqueux contenant des ions halogénures. Les solutions contenant des ions Cl^- (faible diamètre, caractère polaire) demeurent les plus agressives vis-à-vis de l'aluminium. Le processus de corrosion par piqûres est un phénomène très complexe ; son mécanisme n'est pas encore totalement élucidé. Ce qui est bien connu, ce sont les conditions dans lesquelles la corrosion par piqûres est initiée et se propage. Ce phénomène de corrosion peut être décomposé en deux étapes essentielles; en l'occurrence, l'initiation de la piqûre et sa propagation.

Durant la première étape, les ions chlorure (Cl^-) s'adsorbent sur le film d'oxyde, suivie par une rupture de ce dernier dans les zones fragiles avec la formation de microfissure. Le facteur important qui contrôle l'adsorption d'espèces agressives reste le pH correspondant au potentiel de charge nulle qui, dans le cas de la couche d'oxyde d'aluminium, est de 9.5 [12,13]. En dessous de cette valeur (pH neutre), la charge globale de la surface devient majoritairement positive et l'adsorption des ions Cl^- est ainsi favorisée par une plus forte attraction électrostatique.

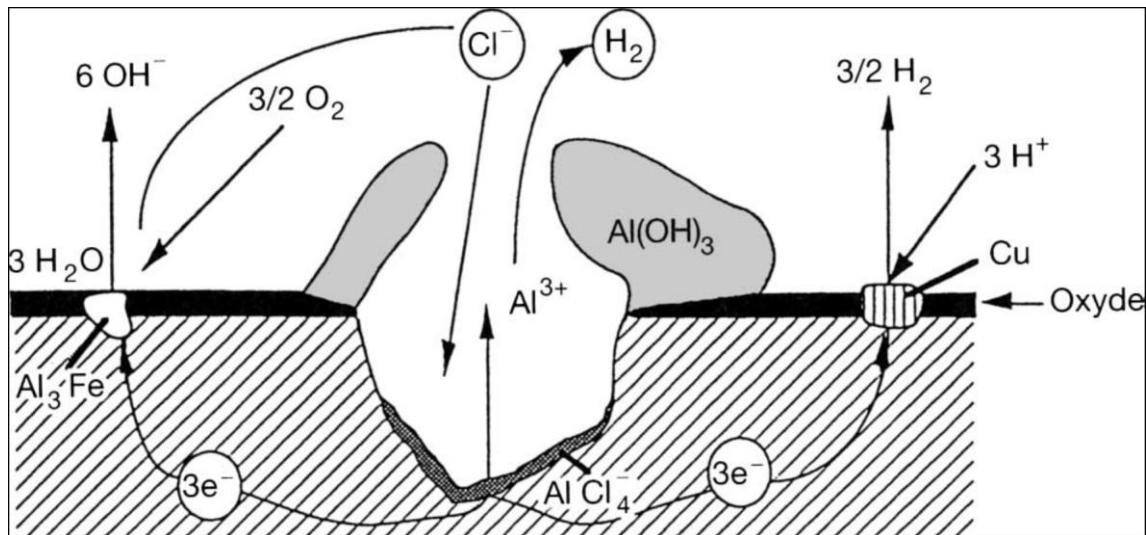
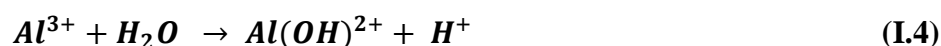


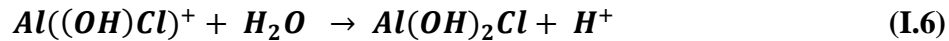
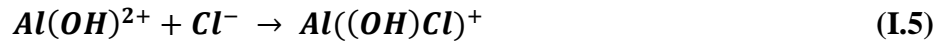
Figure I.3 : Mécanisme de la corrosion par piqûres de l'aluminium [3].

Sur les nombreuses piqûres qui sont initiées, seule une infime minorité va se répandre et donner des piqûres stables. Par ailleurs, les piqûres métastables sont très petites et se repassivent dans les secondes qui suivent leur formation [14]. La susceptibilité de croissance d'une piqûre nécessite des conditions de sa propagation (acidité et concentration du milieu en Cl^-). La propagation des piqûres stables suit une série de réactions électrochimiques avec deux parties : l'intérieur de la cavité constitue la zone anodique, l'extérieur de la cavité étant la zone cathodique. Au fond de la cavité, l'aluminium s'oxyde selon la réaction I.3 [3]; les ions Al^{3+} ainsi formés subissent, au contact de H_2O , une réaction d'hydrolyse selon la réaction I.4, soit :



La formation des ions Al^{3+} par la dissolution de l'aluminium, engendre un champ électrique qui déplace les ions Cl^- vers la cavité de la piqûre pour neutraliser chimiquement la solution. La présence d'un grand nombre d'ions Cl^- dans la zone anodique de la piqûre favorise

la réaction avec l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction (I.5) engendrant ainsi l'acidification du milieu ce qui provoque l'auto-propagation des piqûres selon la réaction I.6 :



A la surface de la piqûre, la réaction cathodique principale est, en milieu neutre, la réduction de l'oxygène dissous selon la réaction I.7 :



Le pH augmente à la surface de la piqûre; ce qui conduit à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. L'accumulation de produits de corrosion au-dessus de la piqûre bloque progressivement l'entrée de cette dernière, entravant ainsi les échanges ioniques, notamment ceux dans lesquels interviennent les ions Cl^- . Cela peut conduire au ralentissement, voire à l'arrêt total de la propagation de la piqûre dans certains cas [3].

III.3. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique se produit lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. L'alliage d'aluminium 2024 qui est constitué de nombreuses particules intermétalliques comme Al_2CuMg est concerné par cette forme particulière de corrosion. En effet, certains auteurs ont mesuré les potentiels de corrosion de différentes particules intermétalliques (isolées de la matrice) afin de définir les relations régissant les couplages galvaniques dans cet alliage. Ainsi, le potentiel de corrosion des particules de type Al_2CuMg se situe -0.94 et $-0,88 V/ECS$ dans une solution contenant des ions Cl^- [15-18]. Pour une même concentration d'ions chlorure, le potentiel de corrosion de la matrice en aluminium est généralement plus élevé, avec une valeur de $-0.85 V/ECS$ [18] ou $-0,82 V/ECS$ [17]. Par conséquent, la différence de potentiel entre la matrice et les particules d' Al_2CuMg entraîne un couplage galvanique local où la particule d' Al_2CuMg constitue l'anode et la matrice la cathode. Ce comportement a été vérifié par plusieurs auteurs dans des milieux neutres ou acides contenant des ions chlorure [7, 8, 18]. La dissolution forte et préférentielle du magnésium et de l'aluminium de la particule entraîne un enrichissement en cuivre de cette dernière. Au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente, l'enrichissement en cuivre de la particule conduit à une augmentation de son potentiel de corrosion qui devient alors supérieur à celui de la matrice [18]. Le couplage est

ainsi inversé: les particules résiduelles deviennent des sites cathodiques et la matrice adjacente devient anodique.

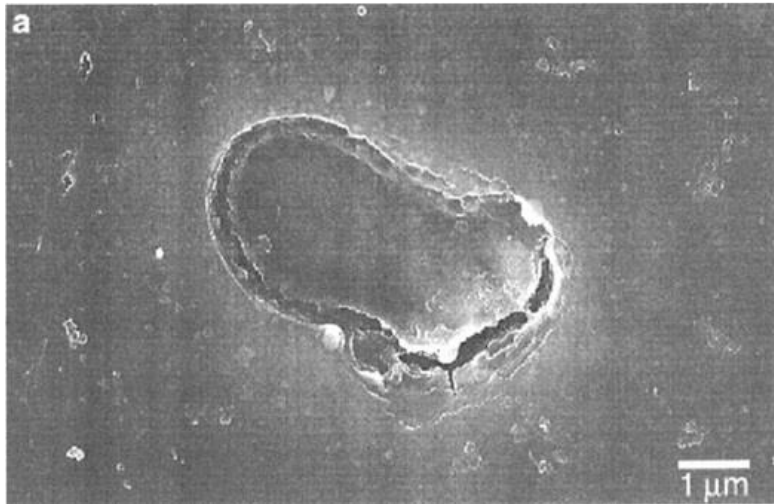


Figure I.4 : Image MEB de la phase Al_2CuMg et de la crevasse périphérique formée durant l'immersion dans une solution de $NaCl$ ($pH = 4$) [19].

Le comportement électrochimique des particules intermétalliques $Al - Cu - Mn - Fe$ présente beaucoup moins d'intérêt que celui des phases Al_2CuMg . Toutefois, il est indiqué, dans la littérature, que ce type de particules possède un potentiel électrochimique plus élevé que celui de la matrice. De ce fait, elles réagiront comme cathode, alors que la matrice adjacente sera l'anode, menant à sa dissolution préférentielle à l'interface particule/matrice [19].

IV. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion est l'ensemble des mesures qui peuvent être prises pour protéger les matériaux métalliques de l'action destructrice de l'environnement. La protection la plus immédiate consiste à choisir des métaux ou des alliages résistants aux milieux agressifs [20]. Dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être envisagée afin d'éviter de nombreux problèmes et de garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les réglementations en matière de protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur usage.

Il existe plusieurs techniques de protection que l'on peut classer comme suit:

- Prévention par l'adaptation de la forme des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.

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

V. Protection par les inhibiteurs de corrosion

V.1. Généralités

L'inhibition, d'une manière générale, traduit le ralentissement des processus de corrosion qui ont tendance à se produire à la surface d'un matériau au contact d'un environnement humide. On peut distinguer deux types d'inhibition : l'inhibition d'interface et l'inhibition d'interphase. L'inhibition d'interface suppose une forte interaction entre le métal corrosif et l'inhibiteur. L'inhibiteur est dans ce cas adsorbé en fonction du potentiel. La couche barrière ainsi formée peut affecter les réactions de corrosion de différentes manières; elles peuvent être mises en évidence par l'efficacité de l'inhibiteur.

Sur le plan fondamental, de nombreux travaux sur les inhibiteurs de corrosion et les facteurs influençant leur efficacité ont été publiés au cours des 50 dernières années. La mise au point des techniques modernes d'analyse de surface a permis d'étudier la nature et la composition des films d'inhibiteurs de corrosion sur les surfaces métalliques [21].

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, la diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu corrosif.

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

- Soit comme protection permanente; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion; une surveillance de l'installation s'impose [22].
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans

ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Il peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface telle que peinture, graisse, huile, etc.

Pour une bonne protection, un inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Être stable aux températures d'utilisation, en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- Être efficace à faible concentration.

Comme les normes de toxicité deviennent de plus en plus strictes, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important. Cependant, le choix des substances inhibitrices à des fins pratiques reste principalement fondé sur la connaissance de leur mode d'action.

V.2. Classification des inhibiteurs

Nombreuses substances ont une action inhibitrice qui se distinguent selon:

- Leur composition chimique:
 - Inhibiteurs organiques.
 - Inhibiteurs inorganiques.
- Leurs modes d'action:
 - Mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
 - Morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

Le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques de *pH* du milieu :

- Selon la nature électrochimique du processus:
 - Inhibiteurs cathodiques.
 - Inhibiteurs anodiques.

- Inhibiteurs mixtes.

V.2.1. Selon leurs compositions chimiques

V.2.1.1. Inhibiteurs organiques

Il existe de nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium. Leur efficacité est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après l'adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des hétéroatomes (N, O, S, P).

De plus, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...). Parmi les composés organiques les plus connus pour leurs efficacités inhibitrices on peut citer:

- Hétérocycles insaturés à cinq et six éléments: Benzotriazole, l'indole, 8-hydroxyquinoléine, 2-mercapto-benzothiazole [23, 24].
- Base de schiff composés issus de la réaction d'une amine primaire et d'un aldéhyde ou d'une cétone [25].
- Carboxylate COO^- acétate (CH_3COO^-), benzoate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) et thioglycolate ($\text{HSCH}_2\text{COO}^-$) [26].

V.2.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

En général, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des environnements presque neutres ou alcalins. Selon qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces; ils sont classés en inhibiteurs non passivant ou passivant. Les premiers agissent plutôt par la formation d'un composé protecteur, précipité sur la surface tandis que les seconds agissent en contribuant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. Il faut noter que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur structure. Les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates sont les inhibiteurs minéraux les plus importants. A l'heure actuelle, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [20].

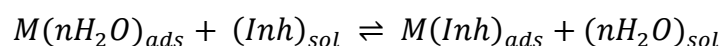
V.2.2. Selon leur mode d'action

V.2.2.1. Mécanistique

❖ *Molécule d'adsorption à la surface métallique*

On peut admettre, d'une manière générale, que l'inhibition de la corrosion est due à l'adsorption de la molécule d'inhibiteur à l'interface métal-solution, qui s'accompagne d'une modification de la différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution en raison de la distribution non uniforme des charges électriques à l'interface. Partant du fait que l'interface métal-électrolyte est caractérisée par une double couche électrique.

L'adsorption des inhibiteurs peut également être caractérisée par les variations du potentiel zêta [27, 28]. Le potentiel zêta est le potentiel nécessaire pour provoquer un mouvement électrocinétique dans l'électrolyte et est considéré comme étant juste à l'extérieur du plan externe de Helmholtz [29]. La chute de potentiel totale ne change pas lorsqu'on ajoute un électrolyte indifférent. Cependant, l'épaisseur de la double couche diminue car un nombre équivalent de charges de signe opposé est toujours nécessaire pour compenser les ions déterminant le potentiel. Par conséquent, la distribution du potentiel est modifiée et le potentiel zêta est réduit. L'interaction des ions ou des molécules polaires neutres avec la double couche électrique affecte sa structure ainsi que ses propriétés. Lorsqu'un inhibiteur (Inh) s'approche et s'adsorbe à l'interface métal-solution selon la réaction :



Il faut noter que lors du processus d'adsorption de l'inhibiteur, les molécules de l'inhibiteur déplacent n molécules d'eau initialement adsorbées à la surface du métal. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal se produit en fait parce que l'énergie d'interaction entre le métal et l'inhibiteur est plus favorable comparée à celle existant entre le métal et les molécules de solvant.

La liaison entre la surface métallique et l'espèce adsorbée peut être essentiellement électrostatique ou chimique. Il faut également ajouter la possibilité de liaison par l'intermédiaire des électrons de la molécule inhibitrice ainsi que la formation possible de complexes organométalliques de surface. L'adsorption physique préserve l'identité des molécules adsorbées.

On distingue ici trois types de liaisons:

- Les liaisons de Van der Waals (toujours présentes).

- Les liaisons polaires (en fonction des charges de surface et de l'inhibiteur).
- Les liaisons hydrogène (établies entre un donneur et un accepteur de liaisons hydrogène, uniquement N, O, P porteurs de doublets libres [30]).

En revanche, la chimisorption résulte de la mise en commun d'électrons entre la surface du métal et la molécule d'inhibiteur (un centre actif tel que les atomes de N, S, P, O) et des liaisons chimiques covalentes très fortes sont ainsi formées. L'inhibiteur se comporte comme un donneur d'électrons pour l'atome du métal à la surface.

V.2.2.2. Morphologique

❖ *Blocage non réactif de la surface*

Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une partie de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modification de l'énergie d'activation de ces réactions [22]. Ce qui revient à réduire la surface de réaction correspondante. C'est un recouvrement purement géométrique (neutre), sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Le taux de recouvrement θ ($0 \leq \theta \leq 1$) est alors:

$$\theta = \frac{\gamma}{\gamma_s} \quad (\text{I.8})$$

Où γ représente le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice, et γ_s le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).

Dans d'autres cas, l'effet de blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques selon:

$$\theta = \frac{\gamma}{\gamma_{a,s}} \quad (\text{I.9})$$

avec $\gamma_{a,s} < \gamma_s$

Pour calculer le taux de recouvrement θ , nous utilisons les pentes de Tafel. Le rapprochement des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence d'inhibiteur est une indication du blocage de la surface non réactive et permet l'accès à θ . À partir des valeurs de θ , il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques qui caractérisent l'interaction métal-inhibiteur.

❖ *Les inhibiteurs passivants*

Les inhibiteurs de type passivant sont des agents oxydants. Toutefois, les agents oxydants ne sont pas tous des inhibiteurs. Un inhibiteur passivant agit en générant un courant local qui polarise anodiquement un métal dans la région du potentiel passif et fournit ainsi les moyens d'obtenir un potentiel mixte noble. Ce mécanisme est indépendant du fait que la passivité soit causée principalement par des oxydes ou des films adsorbés [31]. On peut citer trois principaux facteurs qui déterminent si un système peut présenter une passivité:

1. Le potentiel réversible du système redox créé par l'inhibiteur oxydant.
2. Les paramètres électrochimiques de réduction de l'inhibiteur à la surface du métal (courant d'échange, pente de Tafel et courant limite de diffusion.
3. Le courant anodique critique et le potentiel de Flade du métal [32].

Si l'oxygène est présent dans le système, certains produits chimiques peuvent fonctionner en modifiant sa cinétique de réduction. Il est également démontré que la quantité d'inhibiteur associée à la surface n'est pas nécessairement liée à l'adsorption.

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules inhibitrices. Cette inhibition est également appelée inhibition "interphase". Ils sont également intégrés dans les couches barrières et ces molécules conduisent ainsi à des réseaux homogènes et denses avec une faible porosité et une bonne stabilité [33]. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants:

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène,
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, $C_6H_5COO^-$) nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions sont consommés lentement ; il est donc nécessaire de vérifier, périodiquement, la concentration du circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur de passivation, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, est fonction, en fait, de nombreux paramètres tels que la température, le *pH*, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou de réducteurs comme S^{2-} .

V.2.3. Selon la nature électrochimique du processus

❖ *Inhibiteurs anodiques ou passivants*

Le principe d'action de ces espèces consiste à porter le potentiel de corrosion du matériau à une valeur pour laquelle il y'a formation d'un film protecteur à la surface de ce dernier. Bien que les inhibiteurs anodiques soient très efficaces et sont souvent utilisés, ils ont généralement une propriété non souhaitable. En effet, si la teneur en inhibiteur est/ou baisse progressivement, la surface métallique n'est plus totalement couverte et agira donc comme une anode. Ce qui engendre une combinaison dangereuse, en l'occurrence, une anode de petite surface avec une cathode de grande surface; un processus de corrosion par piqûres y résultera. Dans ce cas, l'inhibiteur, à défaut de protection, provoque plutôt la dégradation de la surface. C'est pourquoi les inhibiteurs anodiques sont souvent qualifiés de dangereux. A l'exception de l'ion benzoate car une très faible concentration de cet inhibiteur ne provoque qu'une corrosion généralisée [22].

❖ *Les inhibiteurs cathodiques*

Les inhibiteurs cathodiques agissent généralement sur la réaction cathodiques en provoquant la diminution de sa vitesse et donc le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Il s'agit généralement de cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique où ils précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes formant ainsi, des films adhérents et compacts.

Ces substances sont souvent utilisées dans les milieux très acides, on peut distinguer trois catégories:

- Les poisons cathodiques (gênent la réaction de décharge du proton).
- Les précipités cathodiques (l'ajustement du pH est nécessaire pour empêcher la précipitation de sels non adhérents donc pas protecteurs).
- Les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (hydrazine, sulfites).

❖ *Inhibiteurs mixte*

Les inhibiteurs mixtes appelés aussi inhibiteurs filmant à cause de la formation d'un film à la fois sur les surfaces anodiques et cathodique du métal, diminuant ainsi les vitesses des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [34].

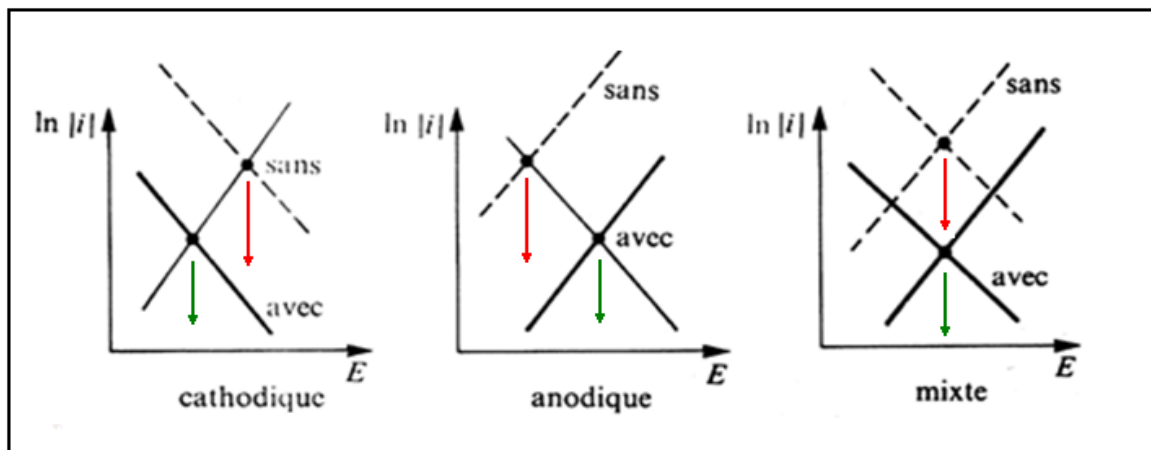


Figure I.5 : Diagrammes d'Evans indiquant l'influence de l'inhibiteur sur le potentiel de corrosion du matériau [34].

V.3. Utilisation industrielle des inhibiteurs

Théoriquement, l'utilisation des inhibiteurs peut être envisagée dans la plupart des cas de corrosion (sauf avec comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle de l'incorporation d'additifs), Ces substances occupent une place importante dans plusieurs domaines d'applications industriels :

- Traitement des eaux (eaux de chaudières, eaux sanitaires, eaux de procédés industriels...etc.)
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des pièces métalliques.
- L'industrie pétrolière : forage, extraction, raffinage, stockage et le transport ; à toutes les étapes de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans cette industrie est primordiale pour la protection des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le nettoyage des installations, le décapage acide ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

V.4. Alternative des inhibiteurs verts

L'aluminium est un métal largement utilisé dans diverses industries comme les machines, les cuves de réaction, les tuyaux et les batteries chimiques. L'utilisation extensive de l'aluminium est basée sur le fait que, contrairement à la plupart des métaux, il résiste à la corrosion en raison de la présence d'une couche d'oxyde en surface [35]. Cependant, lorsque

l'aluminium est exposé à des environnements corrosifs tels que des solutions acides ou basiques, la couche d'oxyde protectrice se dissout, entraînant sa corrosion rapide. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion synthétiques, pour lutter contre la corrosion de l'aluminium, est la mesure la plus courante. La majorité de ces composés sont malheureusement à la fois coûteux et toxiques pour les êtres vivants. Ces conséquences ont mené à l'utilisation de produits naturels, respectueux de l'environnement et inoffensifs, comme agents anticorrosion [36-40].

Les extraits de plantes sont devenus une source importante, facilement disponible et renouvelable pour une large gamme d'inhibiteurs. Ils sont riches en substances possédant une très grande efficacité d'inhibition.

VI. Inhibition de la corrosion de l'aluminium par les plantes

L'utilisation des substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930, lorsque des extraits de plantes (tiges, feuilles et graines séchées) de chélidoine et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage au H₂SO₄ [41].

Plusieurs groupes de composés naturels (extraits de plantes) ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs potentiels de la corrosion des matériaux en aluminium. Les principaux constituants des extraits de plantes ont été signalés comme étant une grande variété de composés organiques, notamment des polyphénols, des terpènes, des acides carboxyliques et des alcaloïdes. Ainsi, la plupart de ces composés contiennent des atomes de P, N, S, O et des liaisons multiples dans leur structure, qui servent de centres de liaison pour leur adsorption sur la surface des matériaux. Les gommes et les huiles naturelles sont deux autres groupes d'inhibiteurs de corrosion verts obtenus à partir de plantes [42].

VI.1. Extraits de plantes

Les phytocomposés et les extraits à base de plantes ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la protection durable des matériaux. L'évaluation de certains extraits de plantes et la corrélation entre le profil de l'extrait et l'effet d'inhibition de la corrosion doivent être axées sur le contenu phénolique total. Les polyphénols contiennent de multiples fonctionnalités phénoliques aux structures et propriétés chimiques diverses. Comme il est généralement connu que le rendement d'une extraction chimique dépend du type de solvant avec des polarités variables, du temps d'extraction et de la température, du rapport masse/solvant ainsi que de la composition chimique et des propriétés physiques. Une grande attention est accordée au choix du solvant organique le plus approprié.

Les extraits testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion ont été obtenus à partir de différentes parties des plantes, notamment les feuilles, l'écorce de la tige et de la racine, les fruits et la peau des fruits, les graines, les fleurs, les coques et les noix.

La plupart des extraits ont été utilisés pour protéger principalement l'aluminium pur et les alliages d'aluminium de la série 1xxx dans des solutions acides. Seules quelques études ont rapporté l'efficacité de l'inhibition des extraits dans des solutions contenant des chlorures ou même dans du biodiesel.

Najnji et al. [43] ont étudié l'efficacité d'inhibition de l'extrait des noix de cajou (*Anacardium occidentale*) dans l'acétone comme inhibiteur de corrosion pour l'alliage d'aluminium AA1060 dans des solutions de *HCl* 0.1, 0.5 et 2.0 mol/L à 30 – 50°C. Il a été signalé que l'efficacité d'inhibition augmentait avec la concentration de l'extrait dans les solutions de *HCl* 0.5 et 2.0 mol/L, tandis que dans la solution de *HCl* 0.1 mol/L, une diminution de l'efficacité d'inhibition a été observée avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. Par ailleurs, Loto et Popoola [44] ont étudié l'efficacité d'inhibition des extraits éthanoliques de feuilles et des fruits de *cola acuminata* et de feuilles de *Nicotiana* sur la corrosion des alliages d'aluminium 2S en milieu acide sulfurique (0.5 et 1 mol/L) à température ambiante. Les auteurs n'ont signalé aucune évolution claire de l'efficacité de l'inhibition aux différentes concentrations testées. Dans certains cas, certaines concentrations ont même favorisé la corrosion.

Jain et al. [45] ont étudié l'efficacité des extraits de graines, de feuilles et d'écorce de *Ficus virens* dans le méthanol dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans des solutions *HCl* 0.1 – 4.0 N et de *H₂SO₄* 0.1 – 4.0 N à 25°C. Les auteurs ont montré que les extraits protégeaient mieux l'aluminium dans *HCl* que dans *H₂SO₄*. Un dérivé méthoxyd'alstonine (11-mithoxy tetrahydroalstonine) nommé aricine est signalé comme étant le principal composant de *Ficus virens*.

Singh et al. [46] ont utilisé la *berbérine* (5,6-dihydro-9,10-diméthoxybenzo[g]-1,3-benzodioxolo[5,6-a]quinolizinium), un composé obtenu à partir de l'extraction de racines séchées de *Coptischinensis* dans de l'éthanol, comme inhibiteur de la corrosion de l'aluminium AA7075 dans une solution de *NaCl* 3.5 % à 25 – 60 °C. Sur la base des mesures de PDP, ils ont conclu que l'extrait agissait comme un inhibiteur de type mixte.

Plusieurs autres extraits de plantes différentes telles que *Gossipiumhirsutum* [47, 48], *Phyllanthus amarus* [49, 50], *Terminaliaarjuna* (TA) *Moringaoleifera* (MO), et

Mangifera indica (MI) [51], *Piper longum* [52], *Cannabis sativa* (CS), *Rauwolfia serpentina* (RS), *Cymbopogon citratus* (CC), *Annona squamosa* (AS) et *Adhatodavatica* (AV) [53] ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces dans la solution de *NaOH*.

Le tableau I.1 suivant regroupe quelques exemples des résultats obtenus de l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages dans différents milieux.

Tableau I.1 : Résumé de quelques travaux réalisés sur l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages.

Inhibiteurs	méthodes	Système électrochimique	Type d'isotherme	Résultats	Références
<i>Sansevieria trifasciata</i>	Technique gazométrique	<i>Al / HCl 2mol/L KOH 2mol/L</i>	Isotherme d'adsorption de Freundlich	Adsorption du <i>S. trifasciata</i> sur la surface d'Al : mécanisme de physisorption. La présence d'ions halogénures augmente significativement le %IE. Le phénomène suit l'ordre : <i>KCl < KBr < KI</i>	[54]
<i>Jasminum nudiflorum Lindl.</i>	PM, PPD, SIE, MEB	<i>Al / HCl 1mol/L</i>	Isotherme de Langmuir, inhibiteur cathodique	L'extrait a montré un %IE optimal de 93.6% à une concentration de 1 g/L.	[55]
<i>Thymus algeriensis</i>	Perte de masse et SIE	AA2024 <i>HCl 1mol/L</i>	Isotherme de Langmuir	Il a montré un %IE optimal de 78.7% à une concentration de 0.75g/L. La présence d'ions iodure a augmenté de façon synergique l'EI%	[56]
<i>Cocos nucifera</i>	Perte de masse	<i>Al / HCl 0.5 mol/L</i>	Isotherme d'adsorption de Langmuir	<i>C. nucifera</i> a montré un %IE optimal de 93% à une concentration	[57]

				de 7.5% V/V physiosorption spontanée.	
<i>Terminalia arjuna</i> / <i>Mangifera indica</i> et <i>Moringa oleifera</i>	Perte de masse / PPD/ MEB / AFM	<i>Al / NaOH</i> <i>1 mol/L</i>	Isotherme d'adsorption de Langmuir / inhibiteurs mixtes	Parmi les extraits étudiés, la <i>Moringa oleifera</i> a montré la plus grande efficacité maximale de 85.3% à une concentration de 0.6g/L. Les analyses SEM et AFM ont montré la formation de films protecteurs par les extraits.	[51]
<i>Vernonia Amygdalina</i>	Perte de masse	<i>Al / HCl</i> 1mol/ <i>L</i>	Isotherme d'adsorption de Langmuir	L'augmentation de la température de la solution diminue l'IE%. <i>V. Amygdalina</i> a montré un maximum de 91% à 0.09 m/v concentration	[58]
<i>Maesobatrachia barteri</i>	Perte de masse	<i>Al/ HCl</i> 0.5 et <i>2 mol/L</i>	Isotherme d'adsorption de Freundlich	M. Barteri a montré une efficacité optimale de 49.30% à 0.5g/L	[59]
<i>Pamplemousse</i>	Perte de masse	<i>Al/H₂SO₄</i> <i>0.5 mol/L</i>	Isotherme d'adsorption de Langmuir	Les extraits d'écorce de fruit à pain révèlent une efficacité maximale de 85.3 % pour une concentration de 145 ppm.	[60]

VI.2. Les huiles naturelles comme inhibiteurs de corrosion

Les huiles essentielles, communément appelées huiles volatiles ou étherées, sont des liquides hydrophobes concentrés contenant des hydrocarbures monoterpènes et sesquiterpènes et des composés oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, acides, phénols, oxydes, lactones, éthers et

esters), qui sont responsables des odeurs et des saveurs caractéristiques. La présence des composants précédemment cités combinée à leur faible toxicité et à leur grande disponibilité font que les huiles essentielles peuvent être utilisées comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux dans divers environnements. Cependant, seul un nombre limité d'huiles a été testé comme inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium et ses alliages. La majorité des études ont été réalisées dans des solutions acides. Fayomi et Popoola [61] ont rapporté l'efficacité de l'inhibition de l'huile d'*Elaeis guineensis* dans la corrosion de l'alliage AA6063 dans une solution de NaCl à 3.5%, tandis que les huiles de *Lavandulaangustifolia L.* et *Laurusnobilis L.* ont inhibé la corrosion de l'aluminium et de l'alliage AA5754, respectivement, dans des solutions de NaCl à 3%.

Halambek et al. [62] ont étudié l'efficacité de l'huile essentielle d'*Ocimum basilicum L.* dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium à 99.85% dans une solution de HCl 0.5 mol/L à 30 – 85°C. Les résultats obtenus indiquent que le linalool est le principal composant de l'huile, suivi par de plus petites quantités d'eugénol, de 1,8-cinéole et de géraniol. Halambek et Berkovic [63] ont étudié l'efficacité de l'huile d'*Anethumgraveolens L.* dans l'inhibition de la corrosion de l'aluminium 99.85 % dans une solution de HCl 1 mol/L à 25 – 75 °C (cette limite supérieure de température pourrait également contribuer à la dégradation de ces composés). Les auteurs ont signalé que les principaux composants de l'huile sont la carvone et le limonène. Halambek et al. [64] ont étudié l'efficacité de l'huile de *Lavandulaangustifolia L.* dans l'inhibition de la corrosion de Al – 3Mg (95.5 % Al) dans une solution de NaCl à 3 % à 25 – 6° C. Les auteurs ont signalé que le linalool et l'acétate de linalyle sont les principaux composants de l'huile de *Lavandulaangustifolia L.* Dans ces trois études, les auteurs ont signalé que l'efficacité de l'inhibition des huiles respectives diminuait avec l'augmentation de la température. Ce qui pourrait être lié à la décomposition. Halambek et al. [64] ont attribué ce comportement à la désorption des molécules inhibitrices avec l'augmentation de la température.

Le tableau I.2 suivant regroupe quelques exemples d'huiles essentielles utilisées pour la protection de l'aluminium et ses alliages.

Tableau I.2: Résumé de quelques travaux réalisés sur l'utilisation des huiles de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium et de ses alliages.

Matériaux	Inhibiteur	Concentration d'inhibiteur	Milieu	η (%)	Méthodes et conditions	Réf
99.01%	<i>Arachis hypogeaenatural</i> oil	20– 100 vol%	HCl 2mol/L	3.01 – 45.97	Perte de masse 12-24h à 25°C	[65]
99.01%	<i>Arachis hypogeaenatural</i> oil	20– 100 vol%	HNO3 2mol/L	28.29 – 92.37	Perte de masse 12-24h à 25°C	[65]
99.01%	<i>Arachis hypogeaenatural</i> oil	20 vol%	HNO3 2mol/L	78.28	Perte de masse 36h à 25°C	[65]
99.01%	<i>Arachis hypogeaenatural</i> oil	20– 100 vol%	HCl 2mol/L	83.48 – 95.57	PPD à 25°C	[65]
99.01%	<i>Arachis hypogeaenatural</i> oil	20– 100 vol%	HNO3 2mol/L	88.55 – 99.94	PPD à 25°C	[65]
99.85%	Solution éthanolique d'huile de laurier	9– 45 mg/L	1% CH3COOH	20.7 – 76.8	PPD et Rp à 25°C	[66]
AA5754	Solution éthanolique d'huile de laurier	9– 45 mg/L	1% CH3COOH	46.6 – 84.4	PPD et Rp à 25°C	[66]
AA6063	<i>Elaeis guineensis</i> oil	5%	NaCl 3.5%	64 – 77	Perte de masse 48-216h	[61]
AA6063	<i>Elaeis guineensis</i> oil	15%	NaCl 3.5%	39 – 98	Perte de masse 48-216h	[61]
AA6063	<i>Elaeis guineensis</i> oil	5%	NaCl 3.5%	65	PPD à 30°C	[61]
AA6063	<i>Elaeis guineensis</i> oil	15%	NaCl 3.5%	72	PPD à 30°C	[61]
99.85%	<i>Ocimum basilicum</i> L. dans l'éthanol	0.2– 5.7 g/L	HCl 0.5mol/L	41.09 – 90.01	Perte de masse, PPD, SIE à 30°C	[62]
99.01%	L'huile de <i>Ricinuscommunis</i>	20– 100 vol%	H3PO4 2mol/L	18.75 – 82.35	Perte de masse 12-36h à 25°C	[67]

99.01%	L'huile de Ricinuscommunis	20- 100 vol%	H3PO4 2mol/L	94.84 – 99.99	PPD et Rp à 25°C	[67]
99.01%	L'huile de Ricinuscommunis	20- 100 vol%	HCl 2 mol/L	95.81 – 99.59	PPD et Rp à 25°C	[67]
99.85%	L'huile d'Anethumgraveolens L.	20- 30 ppm	HCl 1mol/L	76.7 – 98	Perte de masse 3h, PPD et SIE à 25°C	[63]
Al – 3Mg	Lavandulaangustifolia L. oil	1.0- 20ppm	NaCl 3%	73.31 – 99.84	Perte de masse 4h, PPD et Rp à 25°C	[64]
95.5%	Lavandulaangustifolia L. oil					
99.86%	Laurus nobilis L. oil	10- 50 ppm	NaCl 3%	49.9 – 91.3	Perte de masse 4h, PPD et Rp à 25°C	[68]
AA5754	Laurus nobilis L. oil	10- 50 ppm	NaCl 3%	41.9 – 84.3	Perte de masse 4h, PPD et Rp à 25°C	[68]

η a été calculé sur la base des valeurs de la vitesse de corrosion, du courant de corrosion, de la densité de courant de corrosion ou de la résistance de la solution à blanc et des échantillons protégés.

Références bibliographiques

Références

- [1] M. Faustin, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de doctorat, Université des Antilles-Guyane, 2013.
- [2] P. B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review, *Mater. Lett.*, 62 (1) (2008) 113-116.
- [3] C. Vargel, Corrosion of Aluminium, *Elsevier*, Kidlington, Oxford OX5 1GB UK, page 9.
- [4] B. Dubost, P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, *Techniques de l'Ingénieur. Matériaux métalliques*, MB3 M240 (1991) M240.1-M240.24.
- [5] C. Baret-Blanc, Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997.
- [6] G. Boisier, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : application aux couches d'anodisation colmatées. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [7] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media, *Corros. Sci.*, 41 (3) (1998) 421-438.
- [8] R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. Mckenzie et G. L. Zender. Local dissolution phenomena associated with s phase (Al₂CuMg) particles in aluminium alloy 2024-T3, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2621-2628.
- [9] W. Prieto. Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7531 en milieu neutre de sulfate de sodium. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [10] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media, *Corros. Sci.*, 41 (3) (1998) 421-438.
- [11] M. Pourbaix, Atlas des équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars et Cie Ed. Paris 1963.

- [12] P. Natishan, E. McCafferty, G. Hubler, Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminium, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 321-327.
- [13] E. McCafferty, The electrode kinetics of pit initiation on aluminium, *Corros. Sci.*, 37 (1995) 481-492.
- [14] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corros. Sci.*, 41 (9) (1999) 1743–1767.
- [15] R.G. Buchheit, A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminium alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3994-3996.
- [16] T. Suter, R. C. Alkire, Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B36-B42.
- [17] N. Birbilis, R. G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B140-B151.
- [18] J. Li, Z. Ziqiao, J. Na, T. Chengyu, Localized corrosion mechanism of 2XXX-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ'(Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1, *Mater. Chem. Phys.*, 91 (2005) 325-329.
- [19] A. S. Nguyen, Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale: application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2016.
- [20] F. Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Doctoral dissertation, INSA de Lyon et université din Pitești. Facultatea de Litere (Romania), 2011.
- [21] V. S. Sastri, Green corrosion inhibitors, John Wiley & Sons, Inc, (2011).
- [22] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, M160 (1990) M160.1-M160.14.
- [23] A. El-Shafei, S. Abd El-Maksoud, A. Fouda, The role of indole and its derivatives in the pitting corrosion of Al in neutral chloride solution, *Corros. Sci.*, 46 (3) (2004) 579–590.

- [24] M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Poznyak, M. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corros. Sci.*, 47 (12) (2005) 3368–3383.
- [25] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shabani, B. Aligholipour, D. Seifzadeh, The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 4039–4047.
- [26] I. Raspini, Influence of sodium salts of organic acids as additives on localized corrosion of aluminum and its alloys, *Corros. Sci.*, 49 (1993) 821–828.
- [27] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *J. Control. Releas.*, 235 (2016) 337–351.
- [28] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Academic Press limited second Ed. (1986).
- [29] A. J. Bard AJ, R. F. Faulkner, *Electrochemical methods*, 2nd ed. John Wiley, New York, (2000).
- [30] K. Khaled, M. M. Al-qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution, Chemical, electrochemical and theoretical studies, *M. Chem. and Phy.*, 113 (1) (2009) 150-158.
- [31] M. Stern, The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors, *J. Electrochem. Soc.*, 105 (11) (1958) 638.
- [32] P. Lorbeer, W. J. Lorenz, A critical consideration of the flade potential, *Corros. Sci.*, 21 (1) (1981) 79-86.
- [33] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques, Thèse génie des matériaux, INSA de LYON, France 2005.
- [34] D. Landolt, traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces, Ed presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (1993), page 188-200.
- [35] C. Verma, P. Singh, I. Bahadur, E. Ebenso, M. Quraishi, Electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical investigation of 2-aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for aluminum in 0.5 M NaOH, *J. Mol. Liq.*, 209 (2015) 767-778.

- [36] M. Bethencourt, F. Botana, J. Calvino, M. Marcos, M. Rodriguez-Chacon, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corros. Sci.*, 40 (11) (1998) 1803–1819.
- [37] M. A. Arenas, A. Conde, J. J. Damborenea, Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinplate, *Corros. Sci.*, 44 (3) (2002) 511-520.
- [38] J. Sinko, Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 42 (2001) 267-282.
- [39] E. Cano, P. pinilla, J. P. Polo, J. M. Bastidas, Copper corrosion inhibition by fast green, fuchsin acid and basic compounds in citric acid solution, *Mater. Corros.*, 54 (2003) 222-228.
- [40] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0,5 M deaerated sulphuric acid, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 387-403.
- [41] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Revue: Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *J. Mater. Environ. Sci.*, 4 (6) (2013) 855-866.
- [42] K. Xhanari, M. Finšgar, M. K. Hrnčič, U. Maver, Ž. Knez, B. Seiti, Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review, *RSC advances.*, 7 (44) (2017) 27299-27330.
- [43] N. J. N. Nnaji, N. O. Obi-Egbedi, C. O. B. Okoye, Cashew nut testa tannin: assessing its effects on the corrosion of aluminium in HCl, *Port. Electrochim. Acta.*, 32 (2014) 157–182.
- [44] C. A. Loto, A. P. I. Popoola, Plants extracts corrosion inhibition of aluminium alloy in H₂SO₄, *Can. J. Pure Appl. Sci.*, 6 (2012) 1973–1980.
- [45] T. Jain, R. Chowdhary, S.P. Mathur, Electrochemical behavior of aluminum in acidic medium, *Mater. Corros.*, 57 (2006) 422–426.
- [46] A. Singh, Y. Lin, W. Liu, S. Yu, J. Pan, C. Ren, D. Kuanhai, Plant derived cationic dye as an effective corrosion inhibitor for 7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (2014) 4276–4285.

- [47] O. K. Abiola, J. Otaigbe, O. Kio, *Gossipium hirsutum* L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution, *Corros Sci.*, 51 (2009) 1879-1881.
- [48] O. K. Abiola, E. Odin, D. Olowoyo, T. Adeloye, *Gossipium hirsutum* L. extract as green corrosion inhibitor for aluminum in HCl solution, *Bulletin of the Chem. Soc. Ethiop.*, 25 (2011) 475-480.
- [49] O. K. Abiola, J. Otaigbe, The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution, *Corros Sci.*, 51 (2009) 2790-2793.
- [50] O. Abiola, A. Aliyu, A. Phillips, A. Ogunsipe, The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in HCl solution, *J. Mater. Env. Sci.*, 4 (2013) 370-373.
- [51] N. Chaubey, V. K. Singh, M. Quraishi, Corrosion inhibition performance of different bark extracts on aluminium in alkaline solution, *J. Asso. Arab. Univ. Bas. App. Sci.*, 22 (2017) 38-44.
- [52] A. Singh, I. Ahamad, M.A. Quraishi, *Piper longum* extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution, *Arab. J. Chem.*, 9 (2016) S1584-S1589.
- [53] N. Chaubey, D. K. Yadav, V. K. Singh, M. Quraishi, A comparative study of leaves extracts for corrosion inhibition effect on aluminium alloy in alkaline medium, *Ain Shams Eng. J.*, 8 (2017) 673-682.
- [54] E. E. Oguzie, Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1527-1539.
- [55] S. Deng, X. Li, Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.*, 64 (2012) 253-262.
- [56] A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, R. Mehdaoui, *Thymus algeriensis* extract as a new eco-friendly corrosion inhibitor for 2024 aluminium alloy in 1 M HCl medium, *J. Mol. Liq.*, 214 (2016) 293-297.
- [57] O. K. Abiola, Y. Tobun, *Cocos nucifera* L. water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution, *Chin. Chem. Lett.*, 21 (2010) 1449-1452.

- [58] K. Ajanaku, C. Ajanaku, A. Akinsiku, A. Falomo, A. Edobor-Osoh, M. John, Eco-friendly Impact of *Vernonia amygdalina* as corrosion inhibitor on aluminium in acidic media, *Chem. J.*, 2 (2012) 153-157.
- [59] O. Abakedi, I. Moses, Aluminium corrosion inhibition by *Maesobatrya barteri* root extract in hydrochloric acid solution, *Am. Chem. Sci. J.*, 10 (2016) 1-10.
- [60] P. Ejikeme, S. Umana, M. Menkiti, O. Onukwuli, Inhibition of Mild Steel and Aluminium Corrosion in 1M H₂SO₄ by Leaves Extract of *African Breadfruit*, *Int. J. Mat. Chem.*, 5 (2015) 14-23.
- [61] O. S. I. Fayomi, A. P. I. Popoola, The Inhibitory Effect and Adsorption Mechanism of Roasted *Elaeis guineensis* as Green Inhibitor on the Corrosion Process of Extruded AA6063 Al-Mg-Si Alloy in Simulated Solution, *Silicon.*, 6 (2014) 137–143.
- [62] J. Halambek, A. Žutinić, K. Berković, *Ocimum basilicum* L. oil as corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 11201–11214.
- [63] J. Halambek, K. Berkovic, Inhibitive action of *Anethum graveolens* L. oil on aluminium corrosion in acidic media, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8356–8368.
- [64] J. Halambek, K. Berkovi, J. Vorkapić-Furać, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3978–3983.
- [65] A. P. I. Popoola, O. S. I. Fayomi, M. Abdulwahab, Degradation behaviour of aluminium in 2M HCl/HNO₃ in the presence of *arachis hypogaea* natural oil, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 5817–5827.
- [66] J. Halambek, M. C. Bubalo, I. R. Redovnikovic, K. Berkovic, Corrosion behaviour of aluminium and AA5754 alloy in 1% acetic acid solution in presence of laurel oil, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (10) (2014) 5496–5506.
- [67] M. Abdulwahab, A. P. I. Popola, O. S. I. Fayomi, Inhibitive effect by *Ricinus communis* on the HCl/H₃PO₄ acid corrosion of aluminium alloy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 11706–11717.

- [68] J. Halambek, K. Berkovic, J. Vorkapic-Furac, Laurus nobilis L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, *Mater. Chem. Phys.*, 137 (2013) 788–795.

Chapitre II

Techniques et conditions expérimentales

I. Méthodes d'étude de la Corrosion

I.1. Méthode gravimétrique (perte de masse)

La mesure de la perte de poids permet d'avoir une approche sur le comportement du matériau étudié lorsqu'il est mis au contact de l'environnement corrosif. Cette méthode présente l'avantage d'une mise en œuvre facile. Son principe est basé sur le calcul de la perte de poids ΔP concéder par un échantillon de surface S , pendant une durée d'immersion t dans la solution corrosive maintenue à une température constante T . La vitesse de corrosion V peut être estimée selon:

$$V = \frac{\Delta P}{St} \quad (\text{II.1})$$

Où V représente la vitesse de corrosion ($mg \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$), S est la surface de l'échantillon (cm^2), t , la durée d'immersion (heures) et ΔP est la perte de masse (mg).

L'efficacité inhibitrice est exprimée selon:

$$\eta(\%) = \frac{(W - W_{inh})}{W} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où W et W_{inh} représentent les pertes de poids sans et avec inhibiteur respectivement.

II. Techniques électrochimiques

II.1. Potentiel à circuit ouvert (PCO)

Connu également sous le nom de potentiel spontané, potentiel de repos ou potentiel libre, le potentiel à circuit ouvert (PCO) est la grandeur électrochimique la plus instantanément mesurable. Cette technique simple dont le but est d'enregistrer la variation temporelle du potentiel de l'éprouvette métallique lorsqu'elle est au contact du milieu corrosif. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence. Dans notre cas, deux électrodes de référence ont été utilisées (l'électrode d'argent/chlorure d'argent ($Ag/AgCl/Cl^-$), et l'électrode au calomel saturée (ECS)). Cette grandeur nous renseigne sur la nature des processus se produisant à l'interface métal / solution (corrosion, passivation, ...).

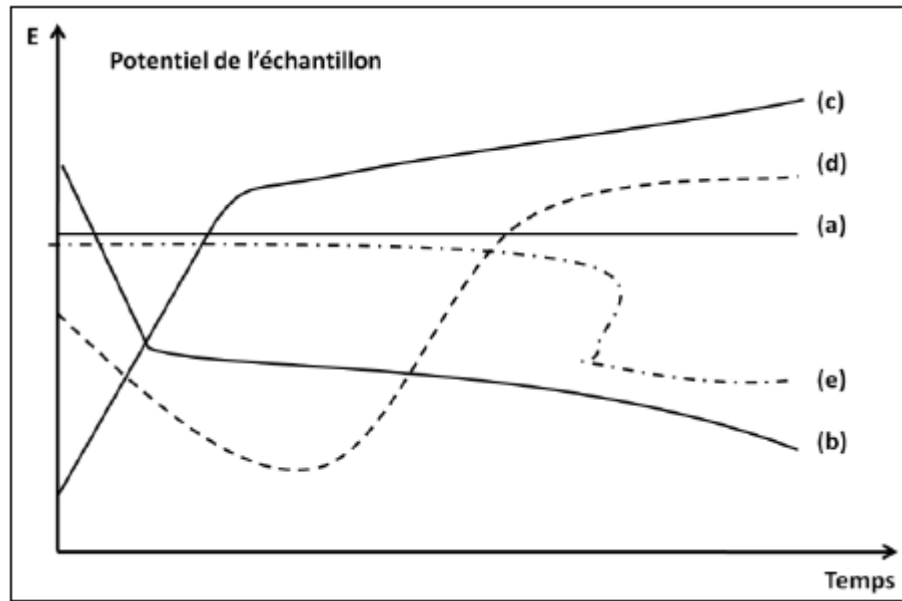


Figure II.1 : Suivi du potentiel-schéma [1].

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement, (Figure II.1) où :

- Le potentiel est constant, l'interface ne change pas au cours du temps (a).
- Le potentiel évolue vers des valeurs négatives, le matériau devient de plus en plus actif (attaque continue du métal) (b).
- Le potentiel augmente, la matière devient passive, phénomène de passivation (c).
- Une étape de corrosion marquée peut précéder la passivation (d).
- Une chute brutale du potentiel peut survenir après une certaine période de stabilité du système métal/milieu (e).

Cette mesure permet également d'avoir un aperçu sur le temps d'immersion nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire pour effectuer des mesures électrochimiques avec une certaine rigueur (polarisation linéaire, mesures d'impédance électrochimique). La mesure du potentiel à circuit ouvert ou le potentiel de corrosion, E_{corr} , ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.2. Courbes de polarisation Potentiodynamique

La présente méthode consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes voltampérométriques ou potentiodynamiques, ou encore de polarisation, sont utilisées pour caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, pour appréhender la formation éventuelle du film d'inhibiteur. En effet,

la présence du film formé peut être caractérisée sur ces courbes par l'invariance du courant sur une large gamme de surtension appliquée [2]. La forme des courbes de polarisation obtenues est fonction des processus physico-chimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe dépend de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé : linéaire ($i = f(E)$) ou semi-logarithmique $\log i = f(E)$ [3].

Comme la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, les courbes de polarisation peuvent être utilisées pour mesurer, avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (mm/an) [4]. La détermination de V_{corr} n'a de sens que dans les cas de corrosion uniforme ou encore dans le cas de la corrosion galvanique si la mesure ou l'estimation des surfaces anodiques est possible.

La valeur du courant de corrosion (I_{corr}) a été déterminée pour la première fois dans les publications originales de Stern et *al.* [5], qui ont donné leurs noms à deux méthodes. Toutes deux reposent sur une forme analytique de la relation élémentaire $I = f(E)$: la loi de Tafel [6]. Elles sont basées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox en cinétique électrochimique. Le potentiel d'équilibre correspond au potentiel de corrosion et le courant d'échange correspond au courant de corrosion.

II.2.1. Méthodes de Stern

- **Première méthode**

C'est une méthode d'extrapolation, elle est principalement fondée sur l'hypothèse de l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes cathodique et anodique ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (limitation du processus cathodique par la diffusion de l'oxygène dissous). Le type Tafélien est rencontré le plus souvent dans les processus cathodiques. La Figure II.2 présente le principe de cette méthode.

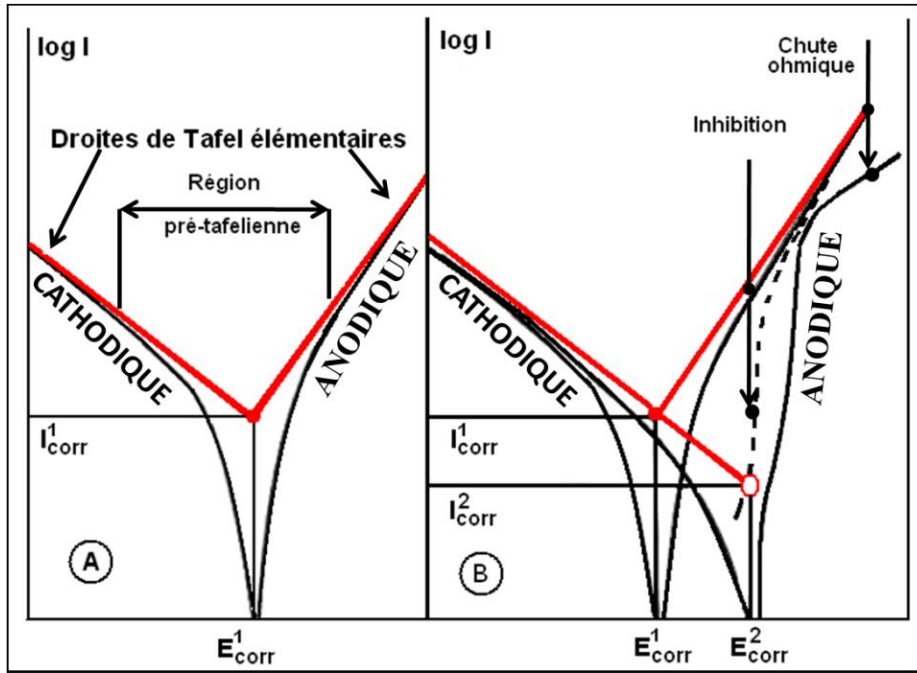


Figure II.2 : Première méthode de stern, A : Détermination du courant de corrosion par extrapolation des branches anodique et cathodique; B : lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition [3].

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer:

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp \left(\frac{2.303}{b_a} \eta \right) - \exp \left(\frac{2.303}{b_c} \eta \right) \right) \quad (\text{II.3})$$

Où I_a et I_c représentent les densités de courant partiel anodique et cathodique, I_{corr} la densité de courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.4})$$

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha) n F} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

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

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieure à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. On obtient, après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{branche anodique} \quad (\text{II.6})$$

$$\log I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{branche cathodique} \quad (\text{II.7})$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit la densité de courant de corrosion I_{corr} .

Au potentiel de corrosion ($\eta = 0$), la vitesse de corrosion (V_{corr}) peut s'exprimer en fonction du courant de corrosion (I_{corr}) selon:

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFS} \quad (\text{II.8})$$

Où S représente la surface de l'échantillon.

- **La seconde méthode**

Connue également sous le nom de polarisation linéaire ou résistance de polarisation linéaire R_p . Cette seconde méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule grandeur mesurée, R_p , à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV de part et d'autre de $E_{I=0} = E_{corr}$ [3]. La pente est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion, elle est homogène, en dimension, à une résistance [7].

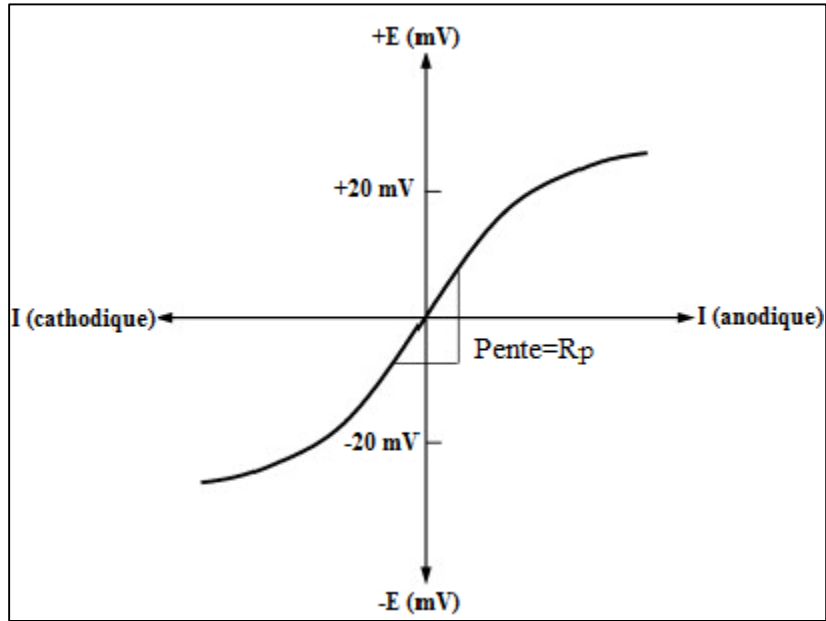


Figure II.3 : Tracé de la courbe $I = f(E)$ pour la détermination de la résistance de polarisation R_p .

A partir de la loi de Tafel entre les composantes anodique et cathodique du courant et la tension E , traduisant le rôle déterminant du transfert de charge, peut aisément être établie la relation, dite de "Stern et Geary":

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (\text{ohm.cm}^2) \quad (\text{II.9})$$

Où β_a et β_c sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{Et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) zF} \quad (\text{II.10})$$

Où T représente la température en Kelvin, $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$ (constante des gaz parfaits), α le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$), F la constante de Faraday, 96500 C/mol , z la valence du métal. Si β_a et β_c sont connus, ou s'ils peuvent être estimés, les calculs de i_{corr} et donc de V_{corr} sont alors possibles [3].

Cette méthode est peu destructive et elle permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. L'interprétation de ces mesures est très souvent délicate, du fait d'une part de la détermination des coefficients de Tafel β_a et β_c , et d'autre part, parce que son application est limitée principalement au mécanisme d'activation [8]. Pour un ΔE fixé, plus Δi est grand plus R_p est petit. Une faible valeur de R_p correspond donc à une forte vitesse de

corrosion et inversement. Il faut toutefois veiller, pour les études de longues durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation...) soient maintenues constantes.

II.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (*SIE*) est une technique d'analyse très utile pour caractériser le comportement électrochimique d'une électrode au contact d'un environnement corrosif. La caractérisation de l'électrode comprend la détermination des paramètres tels que la résistance de polarisation R_p , la vitesse de corrosion V_{corr} et le mécanisme du processus électrochimique [9-12].

II.3.1. Principe de la méthode

Son principe consiste à surimposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à analyser la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse enregistrée est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut-être imposé et le potentiel est enregistré (Figure II.4) [13].

Le système électrochimique réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure II.5).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$$

$Y(\omega)$ et $X(\omega)$ sont respectivement les transformés de Fourier de $y(t)$ et $x(t)$.

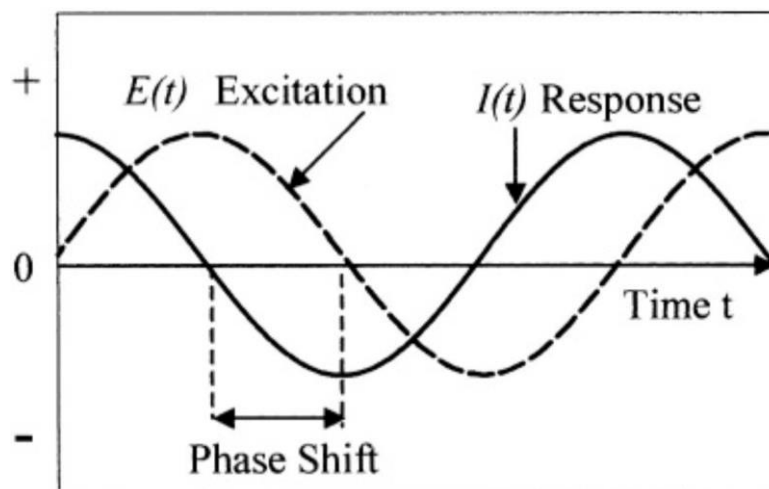


Figure II.4 : Schéma de l'excitation sinusoïdale du potentiel [13].

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.11 :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.11})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (fréquence angulaire en Hz) et f la fréquence (Hz).

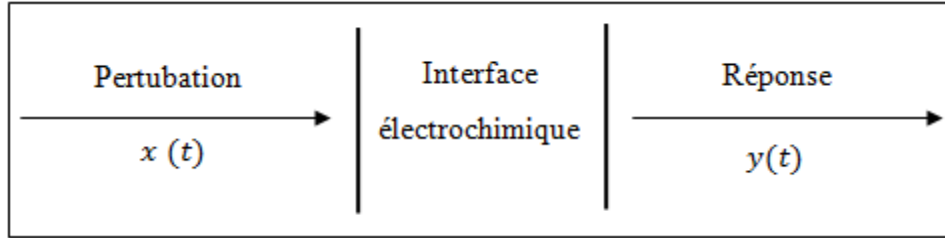


Figure II.5 : Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Soit :

$$\mathbf{I}(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II.12})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |\mathbf{Z}| \exp(j\phi) \quad (\text{II.13})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|\mathbf{Z}|$ et sa phase ϕ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_{Re}(\omega) + j \mathbf{Z}_{Im}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{II.14})$$

Le module s'exprime selon :

$$|\mathbf{Z}| = (\mathbf{Z}_{Re}^2 + \mathbf{Z}_{Im}^2)^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

Et la phase :

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\mathbf{Z}_{Im}}{\mathbf{Z}_{Re}}\right) \quad (\text{II.16})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres: les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences.

Dans le domaine d'études de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (*SIE*) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [14].

❖ Représentation des données

Il existe généralement deux plans de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (Figure II.6). Il ya la représentation en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist avec $Z_{Re}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{Im}(\omega)$ en ordonnée. Pour cette représentation, l'utilisation des repères orthonormés est primordiale, sinon les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être erronée. Dans le plan de Nyquist, on peut visualiser les différentes boucles et droites présentes sur le diagramme mais dans la partie haute fréquence du diagramme les résultats ne sont pas très visibles. Elle permet aussi de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (C_{dc}).

La deuxième représentation des diagrammes d'impédance est le plan de Bode où le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence. Ces deux grandeurs sont représentées dans l'échelle logarithmique. Cette représentation offre une vue complète du domaine de fréquence, tout en étant moins révélatrice de l'identification de certains phénomènes caractéristiques.

Bien que ces deux représentations présentent deux visions différentes pour le même résultat, il n'en demeure pas moins qu'elles sont complémentaires et chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

La résistance de transfert de charge R_{tc} est définie comme le diamètre de la boucle. La résistance de l'électrolyte est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité double couche C_{dc} est déterminé à partir de la relation suivante:

$$C_{dc} = \frac{1}{R_{tc} \times 2\pi f_{max}} \quad (II.17)$$

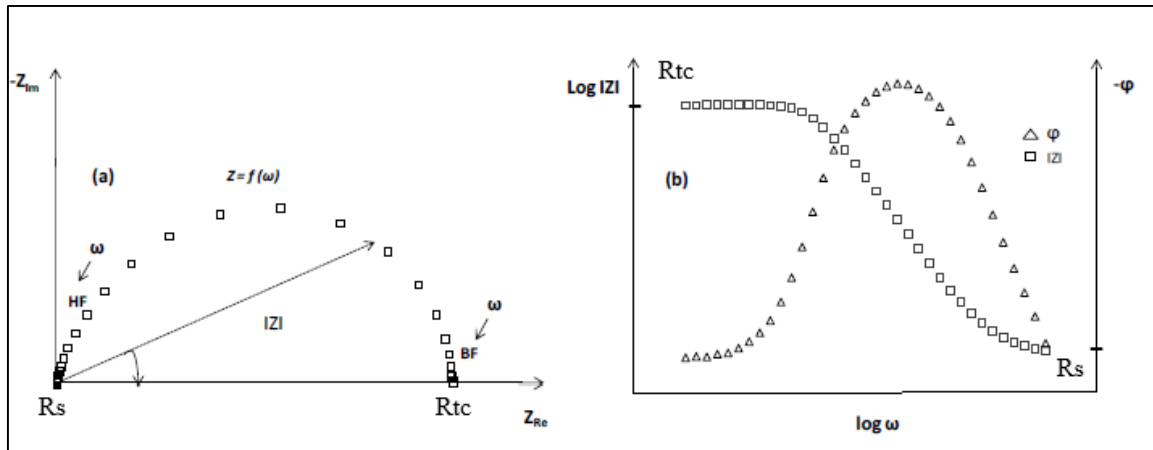


Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique dans les plans de Nyquist (a) et Bode (b) avec HF : Haute Fréquence; BF : Basse Fréquence.

❖ **Utilisation des circuits électriques équivalents**

L'impédance d'un système électrochimique peut être comparée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés en construisant un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, connectés en série ou en parallèle, est représentatif d'un phénomène physique particulier. Ces modélisations sont ensuite utilisées pour ajuster les schémas expérimentaux en vue d'extraire les paramètres indispensables à la compréhension du système étudié. Bien sûr, il s'agit d'une simplification qui suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres alors que ce n'est pas le cas en réalité. Cependant, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle paraît suffisamment faible pour que cette simplification soit considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principales composantes utilisées sont la résistance R, la capacité C et l'inductance L. D'autres composantes sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg liée aux phénomènes de diffusion.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [15,16]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox, en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives, est donc analogue à celui du circuit électrique de la Figure II.7, appelé circuit de Randles généralisé R.

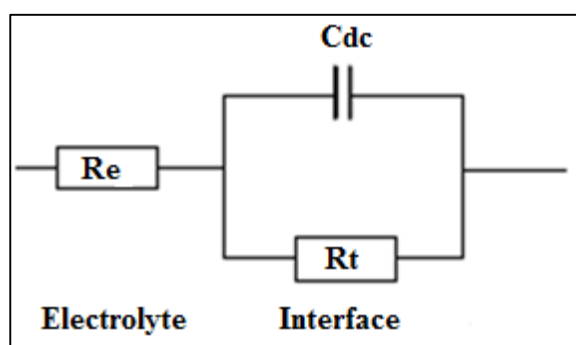


Figure II.7 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la résistance de l'électrolyte (Re) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_{tc} sont introduits en parallèle pour tenir compte du fait qu'à l'interface, l'établissement de la double couche (changement de la distribution des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques) ont lieu simultanément.

Il existe de nombreux autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La façon dont chaque composant est connecté et l'ordre dans lequel il apparaît sont importants, tant pour le calcul de l'impédance que pour la lisibilité du modèle. La logique physique du système doit être respectée: les processus successifs sont connectés en série tandis que les processus simultanés sont connectés en parallèle.

Par rapport aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance fournissent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, car elles permettent de séparer les différents mécanismes impliqués dans le processus d'inhibition. Cependant, leur exploitation est plus délicate car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire d'expliquer les différents phénomènes qui s'y produisent.

❖ Application de la SIE aux inhibiteurs de corrosion

Dans le contexte de l'étude des inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut être utilisée pour déterminer le mode d'action de la molécule ou composé inhibiteur. Cependant, le mécanisme de réaction correspondant au modèle de Randles mentionné ci-dessus ne prend pas en compte les phénomènes de transport de masse ou d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit donc être envisagé.

Dans le cas, par exemple, d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage n par rapport à l'axe des réels (Figure II.8).

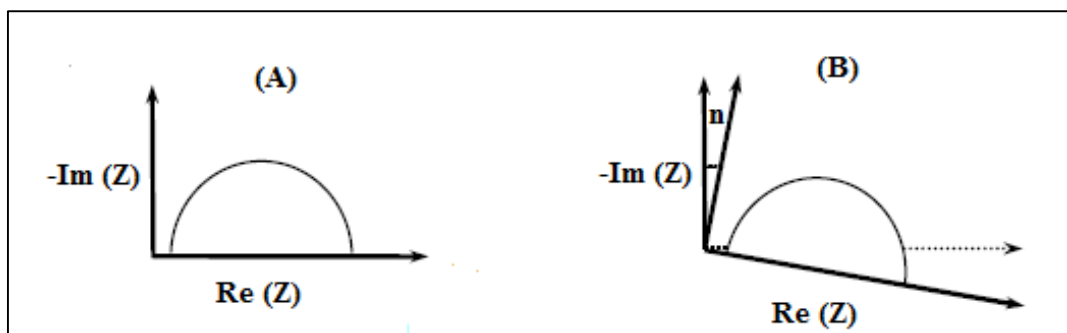


Figure II.8 : Déphasage (n) observé dans le plan de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage n , est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion en fréquence. Cette dispersion serait due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [17-19] comme cela est décrit sur la Figure II. 8.

C'est par un élément à phase constante $CPE (A, n)$ que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad (\text{II.18})$$

Où A est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la Figure II.9

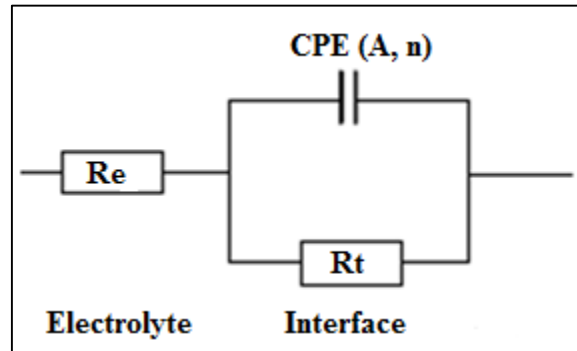


Figure II.9 : Circuit électrique équivalent proposé pour une interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (*CPE*), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (*Re*), et de la résistance de transfert de charge (*R_{tc}*). La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation II.19 suivant :

$$C_{dc} = (AR_{tc}^{1-n})^{1/n} \quad (\text{II.19})$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme de Nyquist, par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive et donc une augmentation de *R_{tc}* conjointement à une diminution de *C_{dc}*.

III. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage *MEB* est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5nm et une grande profondeur de champ.

La *MEB* utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon: émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0.1 à 30 *kV*, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

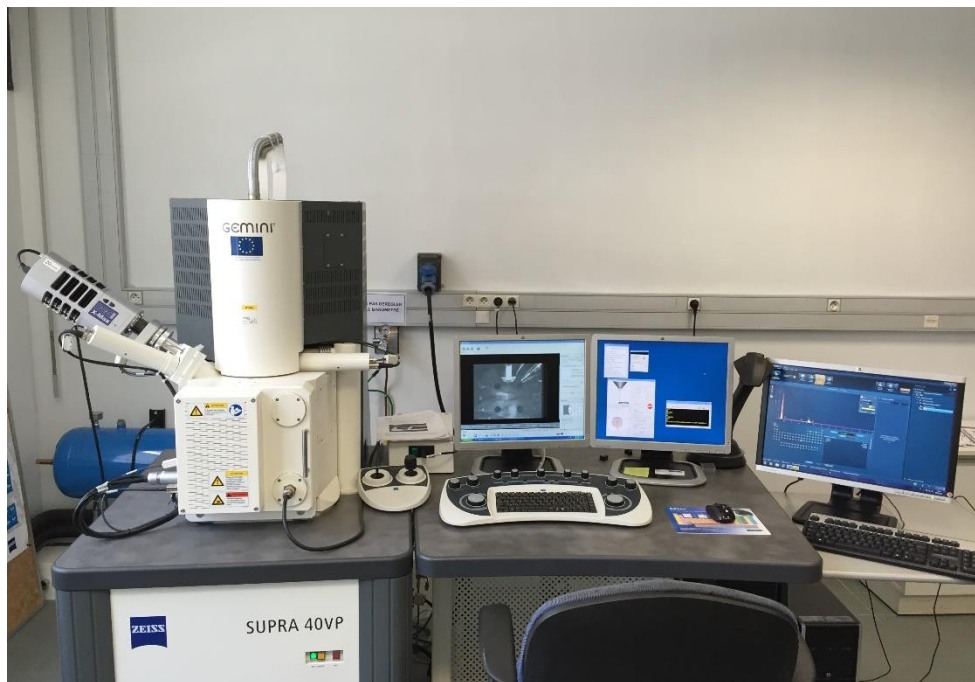


Figure II.10 : Photographie du microscope électronique à balayage (Zeiss Supra 40 VP).

Dans notre cas les échantillons ont été analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (*MEB*) couplé à un détecteur de rayons *X* à dispersion d'énergie (Zeiss Supra 40 VP). Le *MEB – EDX* a été utilisé pour étudier la microstructure et la composition élémentaire de la surface. Les échantillons ont été scannés en électrons rétrodiffusés (*SE*) avec une tension d'accélération de 20 *keV* sur le bord poli de l'échantillon.

IV. Matériel végétal

IV.1. Artemisia Herba Alba

L'*Artemisia Herba-Alba* est une plante herbacée à tiges ligneuses et ramifiées, de 30 à 50 cm, très feuillée avec une souche épaisse. Les feuilles sont petites, sessiles, pubescentes et à aspect argenté. Les fleurs sont groupées en grappes, à capitules très petites (3/1,5mm) et ovoïdes. L'involucre est à bractées imbriquées, les externes orbiculaires et pubescentes. Le réceptacle floral est nu avec 2 à 5 fleurs jaunâtres par capitule toutes hermaphrodites [20].

Cette plante est largement répandue depuis les îles Canaries et le sud-est de l'Espagne jusqu'aux steppes d'Asie centrale (Iran, Turkménistan, Ouzbékistan) et à travers l'Afrique du Nord, l'Arabie et le Proche-Orient. En Afrique du nord, cette espèce couvre d'immenses territoires évalués à plus de dix millions d'hectares, l'*Artemisia herba-alba* est absente des zones littorales nord. Cependant, l'espèce se raréfie dans l'extrême sud [21].

Les feuilles d'*artemisia herba alba* utilisées dans cette étude ont été collectées au printemps (mai 2019) à sidi hadjeres (localité de Msila). Le site de collecte (35°40'24.8 "N 4°04'16.7 "E, 504 m au-dessus de la mer) est caractérisé par un climat semi-aride avec une température moyenne annuelle de 23°C et des précipitations de 18.7 mm.



Figure II.11 : *Artemisia herba alba* dans son milieu naturel à la fin de la saison de fleuraison.

IV.2. Choix de la plante

Les plantes de la famille des *Astéracées*, auquel appartient l'*Artemisia herba-alba*, ont fait l'objet de plusieurs études phytochimiques par intérêt économique surtout pour leurs huiles

essentielles. Les molécules identifiées sont les sesquiterpènes lactones, les coumarines et les hydrocarbures acétyléniques [22].

a) Huile essentielle de la plante

Les huiles essentielles sont constituées de composés légèrement volatiles qui se nomment les monoterpènes (C_{10}).

Les principaux monoterpènes identifiés dans *artemisia herba alba* d'Algérie sont le camphre, les α / β -thuyones, le 1,8-cinéole et les dérivés chrysanthéniques [23-25]. Dans d'autres études, le camphène (3%), le bornéol (3.6%), l'éther de davana (8.8%), la davanone (36.1%) étaient les principaux composants [26]. L'huile essentielle obtenue à partir des parties aériennes de l'*artemisia herba alba* poussant à l'état sauvage à M'sila-Algérie, contiennent du camphre (19.4%), du trans-pinocarveol (16.9%), de la chrysanthénone (15.8%) comme principaux composants [27].

b) Polyphénols

Les tissus végétaux contiennent un grand nombre de substances à fonctions phénols dont les plus importants sont les anthocyanes (pigments rouges et bleus des fleurs et des fruits), les flavones et leurs dérivés (pigments jaunes), les tanins...etc. Bourzeix a classé les constituants phénoliques en différents groupes [28] :

- Les phénols simples.
- Les acides phénols et leurs dérivés.
- Les catéchines et leurs esters galliques.
- Les leucoanthocyanes.
- Les anthocyanes.
- Les flavonols.
- Les tanins et leurs dérivés.

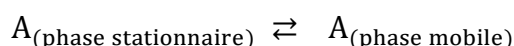
V. Techniques d'analyse chromatographique

V.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation d'un mélange de molécules volatiles, appelées ici « analytes ». Elle est utilisée dans des domaines très variés, tels que la parfumerie, l'œnologie, l'industrie pétrolière, la biologie, la chimie fine et l'industrie des matières plastiques.

La CPG repose sur l'équilibre de partage des analytes entre une phase stationnaire et une phase mobile gazeuse. La séparation des analytes repose sur la différence d'affinité de ces composés pour la phase mobile et pour la phase stationnaire. Le mélange à analyser est vaporisé puis transporté à travers une colonne renfermant une substance liquide ou solide qui constitue la phase stationnaire. Le transport se fait à l'aide d'un gaz inerte, appelé « gaz vecteur », qui constitue la phase mobile.

Le partage est un équilibre dynamique entre l'analyte A dans la phase stationnaire $A_{(phase\ stationnaire)}$ et le même analyte dans la phase mobile $A_{(phase\ mobile)}$:



Le coefficient de partage K est la constante d'équilibre associée à cet équilibre. Plus la molécule a une affinité pour la phase stationnaire, moins elle est entraînée par le gaz vecteur et donc plus elle est retenue sur la colonne. Ainsi, sur la colonne polaire, les analytes apolaires sortent en premier, alors que sur la colonne apolaire, les analytes polaires sortent en premier. Par ailleurs, plus la température est haute, plus on déplace l'équilibre de partage vers $A_{(phase\ mobile)}$, et donc plus l'analyte A est entraîné par le gaz vecteur.

Si les analytes d'un échantillon ont des coefficients de partage différents alors, tous les autres paramètres étant identiques (débit du gaz vecteur, température), leurs durées de parcours dans la colonne seront différentes. Ainsi, les analytes se séparent puis sortent de la colonne les uns après les autres. La durée entre la date d'injection et celle de sortie de colonne d'un analyte A est son « temps de rétention ».

L'analyse conduit à l'obtention d'un chromatogramme, dont un exemple est donné sur la Figure II.12.

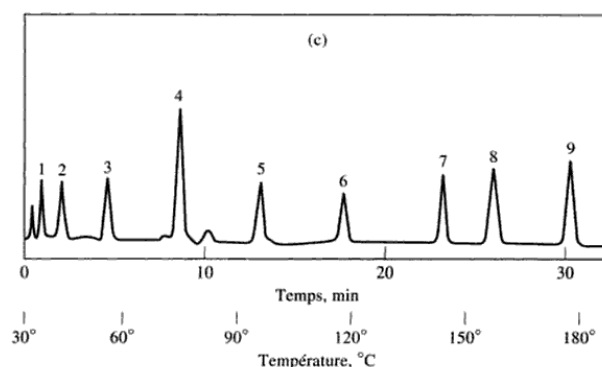


Figure II.12 : Chromatogramme d'un mélange d'alcane.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (*GC*) a été réalisée sur deux colonnes capillaires de polarités différentes : la *HP5 MS apolaire* ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) et la *HP WAX polaire* ($60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.15\text{ }\mu\text{m}$) à l'aide d'un chromatographe (*Hewlett – Packard 6890*) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (*FID*). Le gaz porteur qui est l'hélium (*He*), a un débit de $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $0.9\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivement, dans ces colonnes. La température de l'injecteur et du détecteur est de 250°C . La température de la colonne est réglée à 60°C pendant 8 min jusqu'à 250°C pendant 15 min avec une vitesse de programmation de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le volume injecté est de $0,2\text{ }\mu\text{L}$. Le pourcentage de chaque constituant dans l'essence est calculé en intégrant les surfaces du chromatogramme.

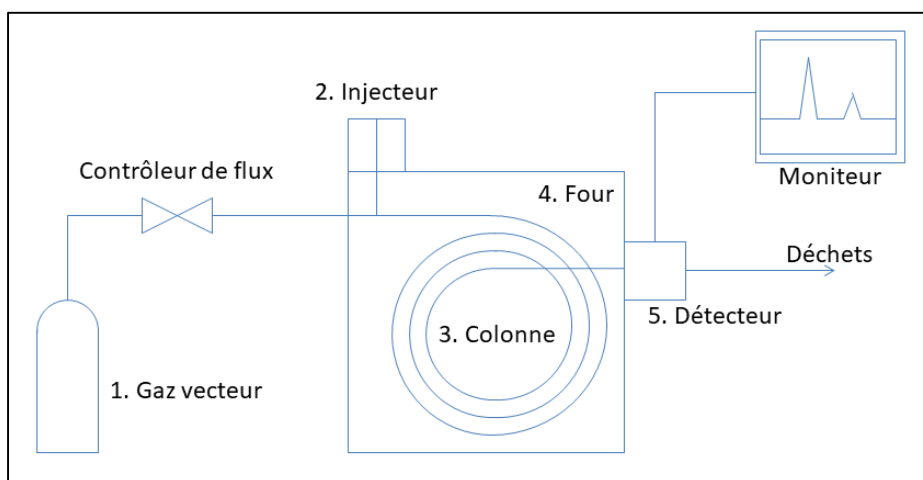


Figure II.13 : Schéma d'un chromatographe.

a) Identification des composés

Les identités des composants séparés sur la colonne non polaire ont été déterminées en faisant matcher leurs données spectrales avec celles détaillées dans les bibliothèques 7N, NIST 02 et NIST 98 de Wiley.

Les résultats ont également été confirmés par la comparaison de leurs indices de rétention RI , par rapport aux n-alcanes $C7 - C28$ analysés par $CG - SM$ dans les mêmes conditions que l'huile. Certaines structures ont été confirmées par les normes authentiques disponibles analysées dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus. La composition en pourcentage des huiles a été calculée par la méthode de normalisation à partir des surfaces des pics CG . L'identification des composants a été réalisée à l'aide d'une bibliothèque d'huiles volatiles couplée avec les indices de rétention des composés volatils; RI_a, RI_p : indices de

réretention apolaire et polaire respectivement, déterminés sur des colonnes capillaires HP5 ; RII : indices de rétention se référant à la bibliothèque d'Adams [29].

b) Indice de rétention IR

L'indice de rétention contribue notablement à l'identification et joue un rôle déterminant dans les cas où les constituants présentent des spectres de masse pratiquement identiques. Il a été introduit par Kovats en 1958 dans des conditions isothermes, puis adapté par Van Den Dool et Kratz pour la programmation de température; il est basé sur le fait que la température de rétention et le temps de rétention varient linéairement avec le nombre de carbone dans une série homologue.

$$I_p(\%) = 100z + 100n \frac{t_r(x) - t_r(z)}{t_r(z+n) - t_r(z)} \quad (\text{II.20})$$

$tR(x)$: temps de rétention du soluté (x) étudié.

$tR(z)$: temps de rétention de l'alcane à (z) atome de carbone qui précède (x).

$tR(z+n)$: temps de rétention de l'alcane (z+n) atome de carbone qui suit (x).

n : différence du nombre d'atome de carbone entre les alcanes ($n=1$ généralement).

V.2. Spectroscopie de masse

De même, la molécule inconnue est dissociée en petits fragments par un bombardement électronique dans une chambre à vide. La masse moléculaire ainsi déterminée, la reconstitution spatiale de la molécule est réalisée par l'étude de ces fragments en se basant sur le rapport (m/z) (masse m sur charge z) [30]. A ces techniques vient s'ajouter l'absorption ultraviolette et l'absorption infrarouge.

Pour l'analyse par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM), le chromatographe (Hewlett-Packard 6890) équipé d'une colonne de silice fondue HP5 MS ($30 m \times 0.32 mm \times 0.25 \mu m$) est couplée à un spectromètre de masse Agilent MSD 5973 à impact électronique (IE). La température et la pression de la source ont été fixées à $230^\circ C$ et $2 \times 10^{-6} Torr$. La tension d'ionisation est de $70 eV$. Les températures de l'injecteur et du détecteur ainsi que la température de la colonne sont identiques à celles utilisées pour la GC seule.

VI. Conditions expérimentales

VI.1. Matériels

Les échantillons d'aluminium de dimensions ($1.5 \times 1.5 \times 0.5 \text{ cm}$) ont été découpés à partir d'une feuille d'aluminium avec la composition chimique suivante (en % massique) : 0.15 *Fe* ; 0.06 *Si* ; 0.002 *Zn* ; 0.004 *Cu* et le reste étant de l'aluminium. La solution agressive ($\text{HCl } 1 \text{ mol. L}^{-1}$) a été préparée à partir de *HCl* de qualité pure fournie par Prolabo Chemical Co et d'eau déionisée. La solution d'essai de l'inhibiteur a été préparée en dissolvant 30% (*V/V*) de l'huile ainsi préparée dans de l'éthanol à 96%. Les concentrations d'inhibiteur, comprises entre 0.5 et 3 *g/L*, ont été obtenues en dissolvant une quantité souhaitée de la solution d'essai d'inhibiteur dans une solution molaire de *HCl*.

VI.2. Extraction de l'huile essentielle

- **Préparation de la plante**

Les fleurs et les feuilles de la partie aérienne de la plante *Artimisia herba-alba* ont été fraîchement récoltées dans la localité de Msila dans l'est Algérie, lavées plusieurs fois sous l'eau courante et rincées à l'eau distillée avant de les laisser sécher à l'air libre dans l'obscurité pendant 21 *jours*.

- **Hydrodistillation**

L'hydrodistillation consiste à immerger directement la matière végétale à traiter dans un alambic rempli d'eau distillée qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité.

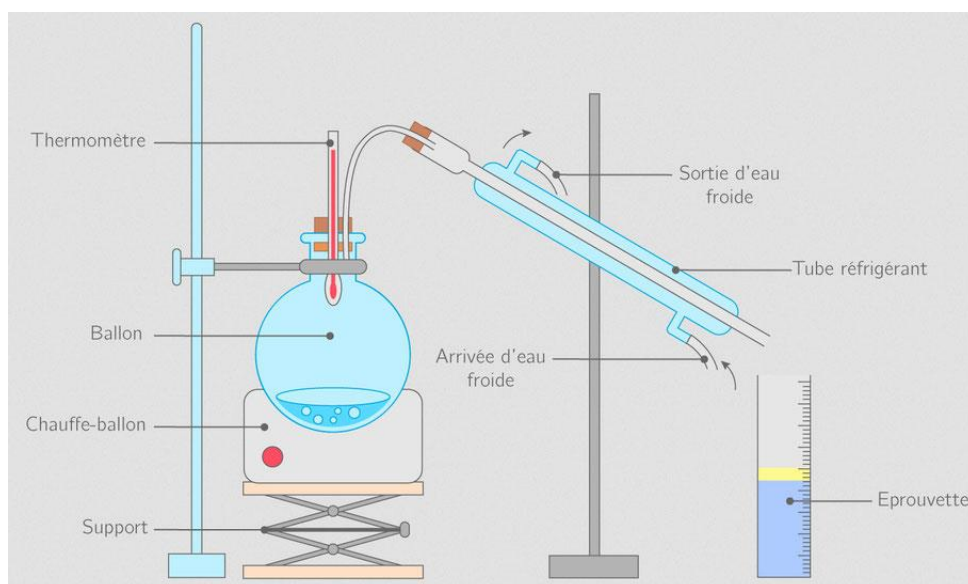


Figure II.14 : Extraction par hydrodistillation.

- **Mode opératoire**

Une masse de (58.62 g) de notre plante *Artemisia herba alba* est introduite dans un ballon en verre de 2000 mL contenant une quantité suffisante d'eau distillée. Le mélange est porté à ébullition à l'aide d'un chauffe ballon. Les vapeurs chargées d'huiles essentielles passent à travers le tube vertical puis dans le réfrigérant où se produit la condensation. Les gouttelettes ainsi produites s'accumulent dans le tube rempli au préalable d'eau distillée. L'extraction dure 4h et l'huile essentielle obtenue dans l'hydrolat est séparée à l'aide d'un tube capillaire de petit diamètre puis séchée au sulfate de sodium anhydre. L'huile est stockée dans un tube à essai à 4°C jusqu'à son utilisation.

- **Calcul du rendement**

Le rendement de l'extraction par hydrodistillation a été calculé à partir de la relation suivante :

$$R\% = (M_h / M_v) \times 100 \quad (\text{II.21})$$

$R\%$: rendement exprimé en (%).

M_h : masse de l'huile essentielle récupérée exprimée en (g).

M_v : masse de la matière végétale de départ exprimée en (g).

VI.3. Préparation des extraits

VI.3.1. Extrait Aqueux

a) Mode opératoire

La plante a d'abord été lavée abondamment à l'eau courante, puis rincée à l'eau distillée avant d'être introduite dans un four à 60°C pour le séchage. Dans un deuxième temps, la plante est réduite en poudre à l'aide d'un broyeur électrique. La lyophilisation s'est faite sous pression réduite à -110°C sur le lyophilisateur (Heto PowderDry LL1500 by THERMO). La figure II. 15 illustre le protocole de l'extraction aqueuse.

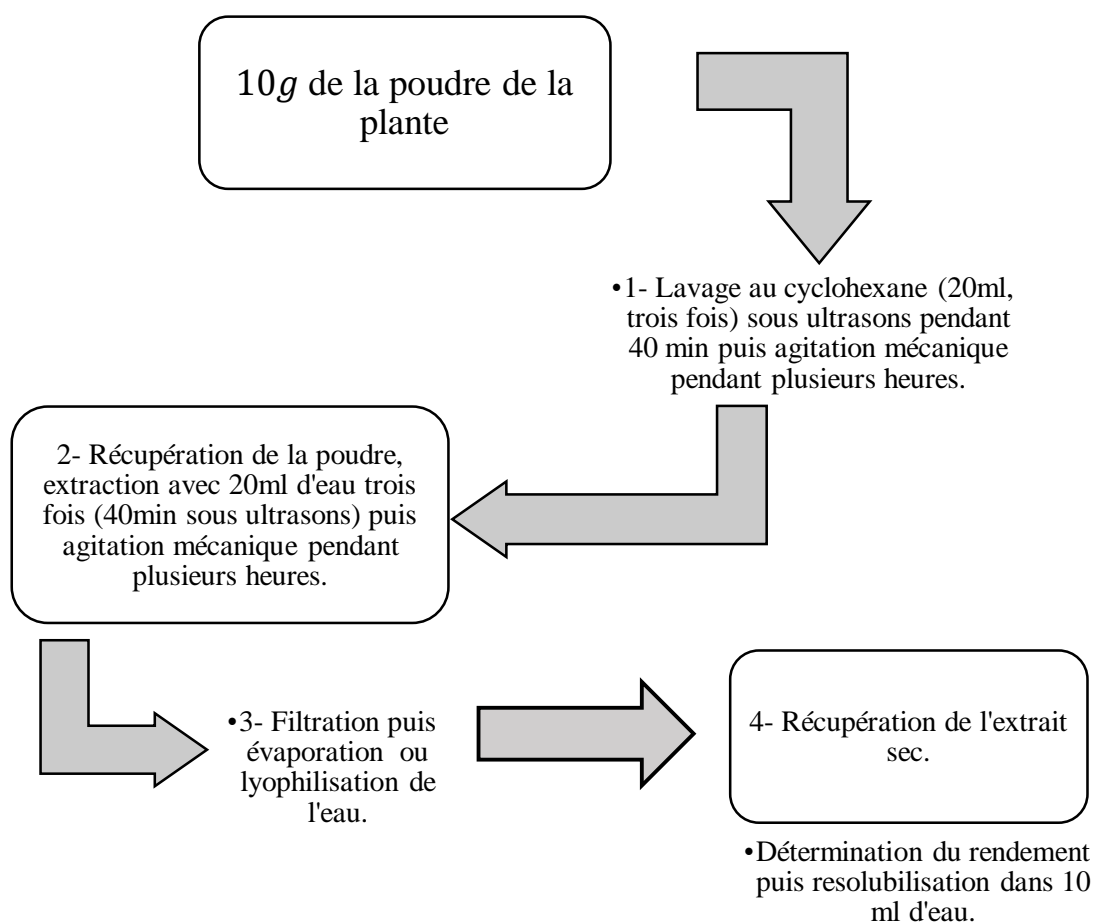


Figure II.15. Protocole d'extraction de l'extrait aqueux de l'AHA.

b) Calcul du rendement de l'extrait aqueux

Le rendement de l'extraction aqueuse a été calculé après lyophilisation de l'eau et en utilisant la relation IV. 1

$$R\% = \left[\frac{m_f}{m_i} \right] \times 100$$

II.22

Où : m_i et m_f représentent la masse initiale de la plante et la masse finale de l'extrait exprimé en gramme (g).

R est le rendement de l'extraction en %.

Raq est le rendement de l'extrait aqueux.

$$Raq = \left[\frac{1.121}{5} \right] \times 100 = 22.42 \%$$

VI.3.2. Extrait au méthanol

a) Mode opératoire

L'extraction au méthanol été réalisée sur la poudre de la plante d'AHA après avoir subie un prétraitement similaire à celui de l'extrait aqueux.

Le protocole de l'extraction au méthanol est détaillé dans la figure II. 16.

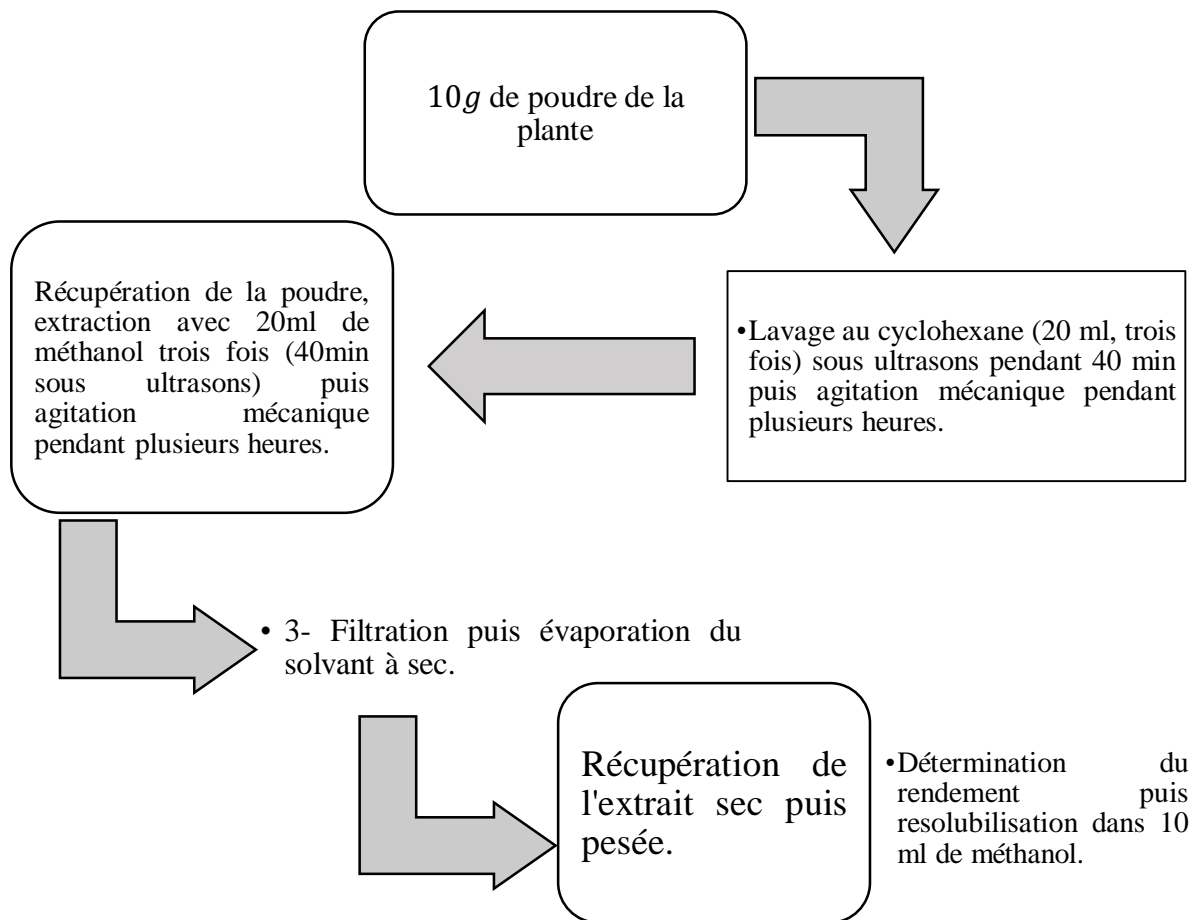


Figure II.16. Protocole d'extraction avec méthanol

b) Calcul du rendement de l'extrait MeOH

Le rendement de l'extraction est calculé à partir de l'équation (II.22), où m_i et m_f sont les masses de la plante initiale et la masse finale de l'extrait.

$$m_i = 5g$$

$$m_f = 1.1596g$$

$$R(MeOH) = (1.1596/5) \times 100 = 23.2\%$$

VI.3.3. Fractionnement de l'extrait au méthanol

a) Mode opératoire

La figure II.17 illustre le protocole utilisé pour l'obtention des fractions aqueuse et acétate d'éthyle de l'extrait méthanol.

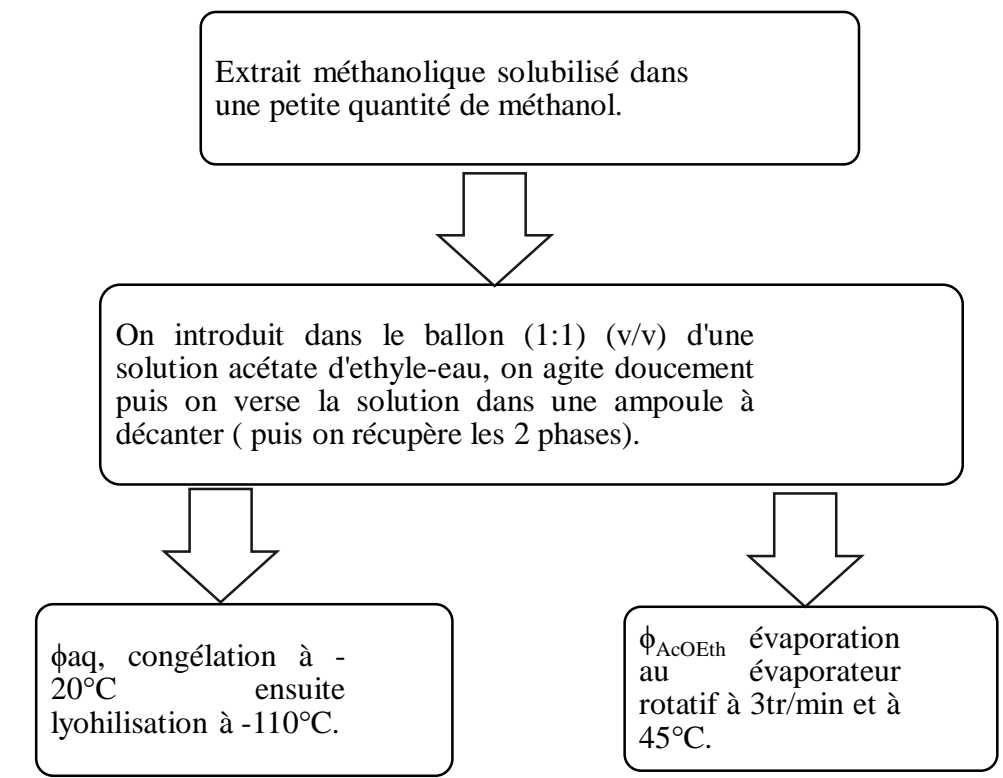


Figure II.17. Protocole de fractionnement de l'extrait au méthanol

La phase acétate d'éthyle apparaît avec une couleur vert foncé et la phase aqueuse avec un vert jaunâtre comme le montre l'image de la figure II. 18.

b) Calcul du rendement des fractions**➤ Rendement de la fraction EtOAc**

$m_{i(MeOH)}$: Masse de l'extrait au méthanol.

$m_{f(AcOEt)}$: Masse de la fraction acétate d'éthyle.

$R_{Fr(AcOEt)}$: Rendement de la fraction AcOEt

$$m_{i(MeOH)} = 1.1596g$$

$$m_{f(AcOEt)} = 0.6390g$$

$$R(frct) = 55.1\%$$

Rendement total de l'extrait MeOH RT = 12.78%.

➤ Rendement de la fraction aqueuse

$R_{Fr(aq)}$: Rendement de la fraction aqueuse.

$m_{f(aq)}$: Masse de la fraction aqueuse.

$$m_{i(MeOH)} = 1.1596g$$

$$m_{f(aq)} = 0.4776g$$

$$R(frct) = 41.2\%$$

Rendement total de l'extrait MeOH RT = 9.552%.

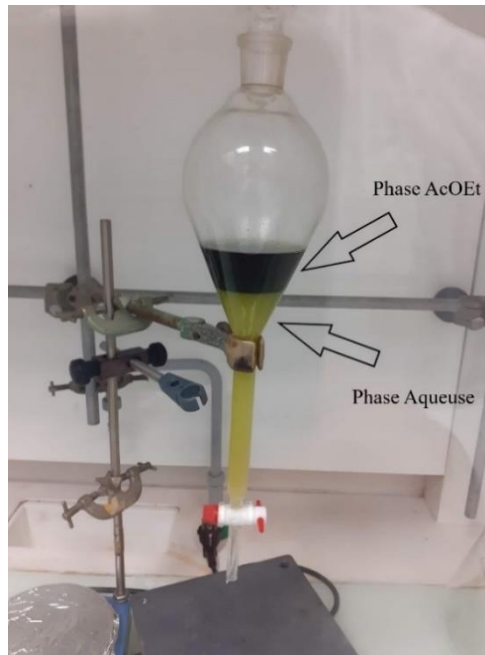


Figure II. 18 : Séparation de phase aqueuse et phase acétate d'éthyle de l'extrait MeOH.

VI.4. Méthode de la perte de masse

Les échantillons d'aluminium ont été polis mécaniquement à l'aide de papier au carbure de silicium (Si-C) jusqu'au grade 1200 sous jet d'eau, puis dégraissés par ultrasons dans de l'éthanol absolu et enfin séchés dans l'acétone à l'air froid. Les échantillons ainsi polis ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de précision ($10^{-4} g$) avant d'être immergés pendant 2h dans un bécher contenant 50 mL de solution naturellement aérée et stagnante avec différentes concentrations d'huile. La température est contrôlée par un thermostat. A la fin de chaque test, les échantillons sont retirés de la solution, lavés et séchés avant d'être pesés à nouveau pour déterminer la perte de masse. Il convient de souligner que les tests ont été effectués trois fois et qu'une bonne reproductibilité est obtenue. La vitesse de corrosion (C_R) ($g.cm^{-2}.s^{-1}$), le recouvrement de surface (θ) et l'efficacité d'inhibition (EI (%)) ont été calculés respectivement à partir des équations (II.23), (II.24) et (II.25).

$$C_R = \Delta m / S.t \quad (II.23)$$

Où Δm est la perte de masse, S est la surface de l'échantillon et t est le temps d'immersion.

$$\theta = (C_R - C_R') / C_R \quad (II.24)$$

C_R et C_R' sont respectivement les vitesses de corrosion de l'aluminium en absence et en présence de l'inhibiteur.

$$EI (\%) = \theta \times 100 \quad (\text{II.25})$$

VI.5. Mesures électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une cellule conventionnelle en verre pyrex à trois électrodes, avec une contre-électrode en platine, une électrode de référence $Ag/AgCl/(3 \text{ mol. } L^{-1})KCl$ et un échantillon d'aluminium comme électrode de travail. L'échantillon a été recouvert d'une résine inerte afin d'obtenir une surface exposée de 1 cm^2 . Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant un dispositif de mesure composé d'un Autolab *PGSTAT* – 30 piloté par le logiciel *GPES et FRA 4.9* (Eco Chemie, Pays-Bas) contrôlé par un *PC*.

Deux tests électrochimiques différents ont été réalisés pour déterminer les caractéristiques de la corrosion. Le test de polarisation potentiodynamique, dans lequel le potentiel de l'électrode de travail a été balayé linéairement de la direction négative à la direction positive dans la plage de $\pm 300 \text{ mV}$ autour de la valeur E_{corr} , à une vitesse de balayage de 1 mV/s et après 1 heure de temps d'immersion. L'efficacité d'inhibition, $EI (\%)$, a également été évaluée par la méthode de polarisation en utilisant l'équation suivante :

$$EI(\%) = [(i_{corr} - i'_{corr}) / i_{corr}] \times 100 \quad (\text{II.26})$$

i_{corr} et i'_{corr} sont les densités de courant sans et avec la présence de l'inhibiteur.

Pour les mesures d'impédance électrochimique, une tension d'amplitude alternative de 10 mV au potentiel de corrosion et une fréquence appliquée allant de 1 kHz à 0.01 Hz ont été utilisées. Pour la modélisation des données *SIE* et la méthode d'ajustement des courbes, le logiciel Equivalent Circuit Software (*Equivrt*) est utilisé. Ce programme est basé sur l'ajustement non linéaire des moindres carrés, ce qui permet de modéliser un comportement électrochimique non idéal. L'efficacité d'inhibition, (EI), a été évaluée à l'aide de l'équation suivante :

$$EI (\%) = [(R_{tc} - R_{tc}') / R_{tc}] \times 100 \quad (\text{II.27})$$

R_{tc} et R_{tc}' sont les résistances de transfert de charge dans les solutions non-inhibée et inhibée respectivement.

La capacité de la double couche C_{dl} a été calculée à partir de l'équation II.28 [31,32]

$$C_{dl} = Q_{dl} \times (2\pi f_{max})^{-1} \quad (\text{II.28})$$

Où Q_{dl} représente le paramètre d'ajustement de l'élément à phase constante (CPE), f_{max} est la fréquence du maximum de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence et n est l'exposant CPE (valeur comprise entre 0 et 1).

Références bibliographiques

Références

- [1] F. Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de Dotorat, INSA de Lyon, Université din Pitești. Faculté de Litere, Romania, 2011.
- [2] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J. P. Millet, B. Normand, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods, *Electrochim Acta.*, 51 (6) (2005) 1076-1084.
- [3] G. Beranger, H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes, *Hermès Science Publication Paris: Lavoisier*, 139-160, ISBN 2-7462-0466-5, 2002.
- [4] B. Assouli, Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin, Thèse de Doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 2002.
- [5] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the Slope of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1) (1957) 559-563.
- [6] M. Keddam, R. Oltra, C. Duret-Thual, Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes, prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-482, ISBN 2-88074-543-8, 2004.
- [7] F. Mansfeld, M. W. Kendig, W. J. Lorenz, Corrosion Inhibition in Neutral Aerated Media, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (2) (1985) 290-296.
- [8] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Elsevier, Kidlington, Oxford OX5 1GB UK, page 9.
- [9] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1986).
- [10] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Publishing Company, New York, (1992).
- [11] E. M. Purcell, Electricity and Magnetism, Berkeley Physics Course, McGraw-Hill Book Company, New York, 2 (1965) 420.
- [12] J. Wang, Analytical Electrochemistry, *Wiley-VCH, Inc.*, (1994) 32.

- [13] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, Kluwer academic publishers, Boston, 412 (2004).
- [14] M. Faustin, Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Thèse de Doctorat, Antilles-Guyane (2013).
- [15] J-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [16] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [17] C. A. Schiller, W. Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochim. Acta.*, 46 (24-25) (2001) 3619-3625.
- [18] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 845.
- [19] L. Messai et D. Belkacemi, Etude phytochimique d'une plante medicinale de l'est Algerien, Thèse de Doctorat, Université de constantine, Algérie 2011.
- [20] M. A. Nabli, Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes, tome I. Ed. MAB 1989, Faculté des sciences de Tunis, 186-188.
- [21] J. A. Da Silva, Mining the essential oils of the Anthemideae, *Afr. j. biotechnol.*, 3 (12) (2004) 706-720.
- [22] G. Vernin, C. Parkanyi, GC/MS analysis of *Artemisia herba-alba* Asso. From Algeria, Nonpolar and polar extracts, *Riv. Ital.*, 32 (2001) 3-16.
- [23] G. Vernin, O. Merad, G. M. Vernin, R. M. Zamkotsian, C. D. Parkanyi, GC/MS analysis of *Artemisia herba-alba* Asso essential oils from Algeria, *Develop. in food Sci.*, 37A (1995) 147-205.
- [24] G. Vernin, L. O. Merad, Mass spectra and Kovats indexes of some new *cis*-chrysanthenyl esters found in the essential oil of *Artemisia herba-alba* from Algeria, *J. Essen. Oil Res.*, 6 (1994) 437-338.

- [25] N. Dahmani-Hamzaoui, A. Baaliouamer, Chemical composition of the Algerian essential oil of *Artemisia herba-alba* native to Djelfa, *Riv. Ital. Eppos.*, 40 (2005) 7-13.
- [26] S. Salido, J. Altarejos, M. Nogueras, A. Sanchez, Chemical composition of essential oil of *Artemisia herba-alba* Asso. ssp. *valentina* (Lam.), Marc, *J. Essen. Oil Res.*, 13 (2001) 221-224.
- [27] T. Dob, T. Benabdelkader, Chemical composition of the essential oil of *Artemisia herba-alba* Asso grown in Algeria, *J. Essen. Oil Res.*, 18 (2006) 685-690.
- [28] M. Bourzeix, Composés phénoliques du raisin et du vin. Bull. de l'O.I.V., 56^{ème} Assemblée générale, Yougoslavie 1976.
- [29] R. P. Adams, Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, No.Ed.4 pp.viii + 804 pp (2007).
- [30] N. Gseyra, Étude phytochimique de deux espèces pastorales: *Artemisia herba asso*. Et *peganum harmala* L. et l'évolution de la toxicité de *Peganum harmala* pendant son cycle phénologique, Thèse de Doctorat, Université de oujda, Maroc, 2006.
- [31] X. Li, S. Deng, and H. Fu, Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 1529.
- [32] L. A. Nnanna, B. N. Onwuagba, I. M. Mejeha, and K. B. Okeoma, Inhibition effects of some plant extracts on the acid corrosion of aluminium alloy, *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, 4 (2010) 011.

Chapitre III

Partie I

Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba.

I. Analyse de l'huile essentielle de l'Artemisia herba alba

Le résultat de l'hydrodistillation a donné un rendement en huile de 0.95 % avec une densité de 0.87. La quantification des composants a été faite par intégration des aires du chromatogramme (*Annexe n°1*) de l'analyse par CG de l'huile essentielle avec les conditions opératoires présentées dans le second chapitre.

Pour le calcul des indices de rétention de chaque composé de l'huile une analyse d'une série d'alcane $C_7 - C_{28}$ a été réalisée dans les mêmes conditions d'analyse de l'huile. Le chromatogramme de l'analyse d'alcane est présenté en (*Annexe n°2*).

Le tableau III.1 regroupe les molécules identifiées dans l'huile essentielle de l'Artemisia herba alba par l'analyse chromatographie en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse.

Tableau III.1 : Temps de rétention et composés volatile de *l'artemisia herba alba*.

<i>Tr</i>	<i>IRa</i>	<i>IRp</i>	<i>Il</i>	%	Composés
	899	1028		0.1	santalinatriène
11. 072	917	1007	921	0.1	Tricyclene
11. 36	920	1027	924	<i>tr</i>	α -thujene
11. 766	927	1022	932	0.4	α pinene
12. 663	941	1061	946	2.0	Camphene
13. 019	948	1120	953	0.1	thuja-2,4(10)-diene
14. 254	966	1116	969	0.1	Sabinene
14. 435	969	1100	974	0.1	β - pinene
14. 738	971	1431	974	0.1	1 octene 3 ol
15. 560	986	1253	-	0.6	1,3,5trimethylbenzene
16. 300	994	1163	1002	0.1	α phellandrene
16. 889	1009	1261		0.1	o-isopropenyl toluene
17. 151	1011	1179	1014	0.1	α -terpinene
17. 536	1015	1315	1021	0.2	1,2,3trimethylbenzene
17. 711	1019	1256	1020	1.3	para cymene
17. 970	1023	1205	1025	<i>tr</i>	β -phellandrene
18. 160	1028	1204	1026	8.0	1,8 cineole
18. 684	1055	1238	1054	0.2	γ -terpinene
22. 228	1066	1469	1065	0.3	cis-sabinene hydrate

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1

mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

23.096	1087	1277	1086	0.1	Terpinolène
23.499	1105	1409	1101	7.8	α -thujone
24.286	1116	1422	1112	6.6	β -thujone
24.927	1127	1505	1124	12.4	Chrysanthenone
25.918	1134	1622	1135	0.6	trans-pinocarveol
26.314	1148	1514	1141	26.2	Camphre
27.212	1160	-	1154	0.2	Sabinaketone
27.590	1166	-	1160	0.3	cis-chrysanthenol
27.754	1169	1675	1165	1.6	Borneol
28.301	1178	-	1172	0.1	cis-pinocamphone
28.564	1181	1589	1174	0.7	terpinen 4-ol
29.036	1185	1566	1181	0.1	thuj-3-en-10-al
29.211	1187	1830	1179	0.2	p-cymen-8-ol
29.537	1192	1672	1186	0.1	α -terpineol
29.846	1199	1774	1195	0.3	Myrtenal
30.779	1205	1683	1204	0.5	Verbenone
32.008	1236	-	1235	0.1	Isobornyl formate
32.883	1243	1770	1238	0.2	cumin aldehyde
33.163	1245	1721	1239	0.2	Carvone
33.407	1249	1713	1244	0.1	Carvotanacetone
33.868	1255	1710	1249		Piperitone
				0.3	
34.352	1266	1605	1261	0.7	cis-chrysanthenyl acetate
35.063	1288	-	1291	0.3	cis-verbinyl acétate
35.383	1290	1611		0.3	Lyratylacetate
35.978	1293	1573	1287	0.6	bornyl acetate
36.485	1294	2078	1289	0.1	cumin alcool
36.934	1296	1617	1289	0.2	sabinyl acétate
37.178	1297	1219	1295	0.1	thujanol acétate
37.796	1301	-	1298	0.2	trans-pinocarvyl acétate
38.432	1343	1226	1346	0.3	α -terpinyl acétate
38.537	1352	-		0.2	Lratylpropionate
39.632	1357	-	1366	0.3	Piperitenoneoxide

*Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1
mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba*

41.754	1366	1476	1374	0.4	α -copaene
43.118	1393	1932	1392	1.3	cis-jasmone
44.458	1416	1594	1408	0.1	cis caryophyllene
45.653	1442	1615	1439	0.1	Aromadendrene
46.073	1460	1672	1452	0.2	α -humulene
46.976	1466	1628	1458	0.1	allo aromadendrene
47.973	1480	1691	1478	0.2	γ -murolene
48.224	1484	-	1484	0.2	D germacrene
48.550	1500	1718	1500	0.2	Bicyclogermacrène
49.063	1501	-	1496	0.1	Viridiflorene
49.393	1503	1706	1500	<i>tr</i>	α -muurolene
50.200	1515	1925	1513	<i>tr</i>	γ -cadinene
50.748	1527	1742	1522	0.2	δ -cadinene
52.141	1563	2020	1602	0.1	Ledol
53.895	1569	2115	1577	0.5	Spathulenol
54.157	1583	1975	1582	0.2	caryophyllene oxide
54.699	1585	2066	1590	0.2	Globulol
57.276	1588	2140	1590	0.1	β -copaen 4- α ol
57.865	1594	2075	1592	0.1	Viridiflorol

R_{Ia} , R_{Ip} : indices de rétention se référant aux colonnes apolaire et polaire, déterminés sur des colonnes capillaires HP5. Tr :trace.

La figure III.1 présente les structures moléculaires de ces composés, dominés par les monoterpènes oxygénés. *HEAHA* contient plusieurs composés organiques de poids moléculaire élevés avec des hétéroatomes dans leurs structures chimiques. Les composés organiques ont des groupes fonctionnels tels que $-OR$, $-C = O$, et un cycle aromatique, qui peuvent s'adsorber sur la surface de l'aluminium grâce à des paires d'électrons non liants provenant des atomes d'oxygène ainsi que des électrons- π présents dans les doubles liaisons ($C = C$), réduisant ainsi la surface disponible pour l'attaque de la solution acide. Cependant, les effets synergiques peuvent jouer un rôle important sur l'efficacité de l'*HEAHA* en tant qu'inhibiteur. Le camphre, l'un des composants principaux, est connu pour sa bonne efficacité d'inhibition de la corrosion dans les solutions acides [5].

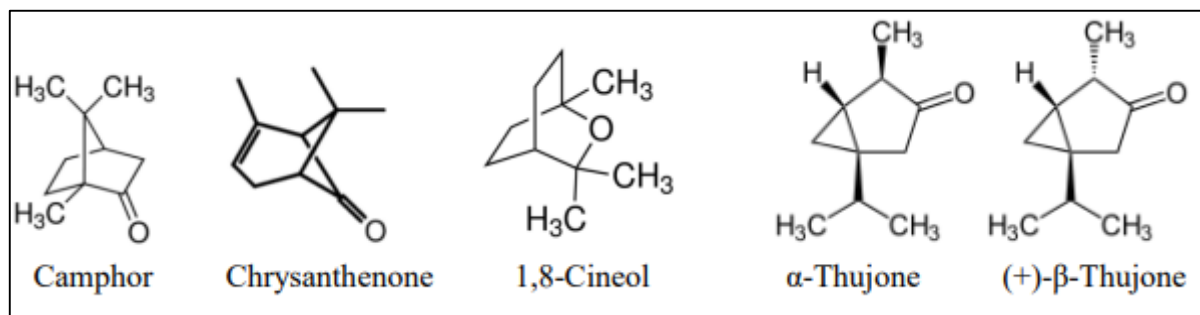


Figure III.1 : Composés majoritaires identifiés dans *l'Artemisia herba alba*.

II. Mesures gravimétriques

II.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

L'effet de la concentration en *HEAHA* sur la corrosion de l'Aluminium dans une solution de *HCl* à 1 mol.L^{-1} a été étudié par des mesures de perte de poids à 303K après *2 heures* d'immersion. Le Tableau III.2 présente les valeurs calculées des vitesses de corrosion, du taux de recouvrement de la surface et l'efficacité de l'inhibition en l'absence et en présence de différentes concentrations d'huile essentielle d'Artemisia, à partir des équations (III.1), (III.2) et (III.3). On note une diminution de la vitesse de corrosion de l'aluminium lorsque la concentration de *HEAHA* augmente. L'effet inhibiteur croît avec la concentration pour atteindre 91.60% à 3 g.L^{-1} .

Tableau III.2 : Paramètres de perte de masse après 2h d'immersion à 303K .

$C_{inh}(\text{g.L}^{-1})$	$C_R (\text{mg.cm}^{-2} . \text{h}^{-1})$	θ	EI (%)
0	6.43		
0.5	3.26	0.49	49.30
1.0	2.1	0.67	67.34
2.0	1.19	0.81	81.49
3.0	0.54	0.92	91.6

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration en huile est probablement due à la formation d'un film d'inhibiteur à l'interface métal/solution. Selon Hmamou et *al.* [6], les composés présents dans l'huile d'Artemisia peuvent s'adsorber à la surface de l'aluminium par une paire d'électrons d'un atome d'oxygène ou par des interactions entre les électrons π d'un noyau aromatique et l'orbitale p vacante de Al.

II.2. Isotherme d'adsorption

Pour établir l'isotherme d'adsorption qui décrit l'adsorption de l'*HEAHA*, le degré de recouvrement de surface (θ) obtenu à partir des données de perte de poids en utilisant (l'Eq. III.1), ont été ajustées aux isothermes d'adsorption de Temkin, Langmuir, Frumkin et Freundlich.

$$\theta = (V_{corr} - V_{corr'}) / V_{corr} \quad \text{(III.1)}$$

Où V_R et V_R' sont les vitesses de corrosion de l'aluminium sans et avec inhibiteur respectivement.

Isotherme de Temkin :

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

Où a est la constante d'interaction entre les particules adsorbées.

Isotherme de Langmuir :

$$C/\theta = (1/K_{ads}) + C \quad \text{(III.3)}$$

Isotherme de Frumkin :

$$\theta/(1 - \theta) \exp(2a\theta) = K_{ads}C \quad \text{(III.4)}$$

Isotherme de Freundlich :

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \alpha \ln C \quad \text{(III.5)}$$

Où α est le degré de non linéarité $0 < \alpha < 1$

$K_{ad}(L/g)$ est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

La meilleure corrélation de nos résultats expérimentaux a été obtenue avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir (III.3). Notons en effet, (Figure III. 2) que le tracé de $\frac{C}{\theta} = f(C)$ est linéaire (la pente et le coefficient de corrélation linéaire (R) sont proches de 1). Le modèle du mécanisme d'adsorption explique l'action inhibitrice de l'*HEAHA* sur la corrosion de l'aluminium en milieu *HCl* (1 mol. L^{-1}). Il se forme, probablement une couche barrière de composés actifs présents dans l'huile à la surface de l'aluminium.

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

La valeur K_{ads} de l'HEAHA à 303 K, déduite du tracé de l'isotherme de Langmuir est de $1.69 L.g^{-1}$. D'autre part, cette valeur de la constante a été utilisée pour calculer l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) des molécules de l'inhibiteur selon:

$$K_{ads} = (1/C_{H_2O}) \exp(-\Delta G^{\circ}_{ads} / RT) \quad (III.6)$$

Où C_{H_2O} représente la concentration des molécules d'eau dans la solution. Il est à noter que l'unité de C_{H_2O} doit être identique à celle de K_{ads} , ce qui implique que l'unité de C_{H_2O} est $g.L^{-1}$ (avec une valeur d'environ 1.0×10^3) [7]. R est la constante molaire universelle des gaz ($8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T, la température est degré K.

Pour des valeurs ΔG°_{ads} allant jusqu'à $-20 kJ.mol^{-1}$ le mécanisme d'adsorption est compatible avec la physisorption, auquel cas l'inhibition résulte d'interactions électrostatiques entre la surface métallique chargée et les molécules chargées de l'inhibiteur, alors que pour celles d'environ $-40 kJ.mol^{-1}$ ou plus sont associés à la chimisorption [8, 9].

Pour une température de 298 K, le calcul de ΔG°_{ads} donne une valeur obtenues est de $-18.71 kJ.mol^{-1}$. Le signe négatif indique que le processus d'adsorption est spontané et la valeur indique que les molécules de l'inhibiteur sont physiquement adsorbées.

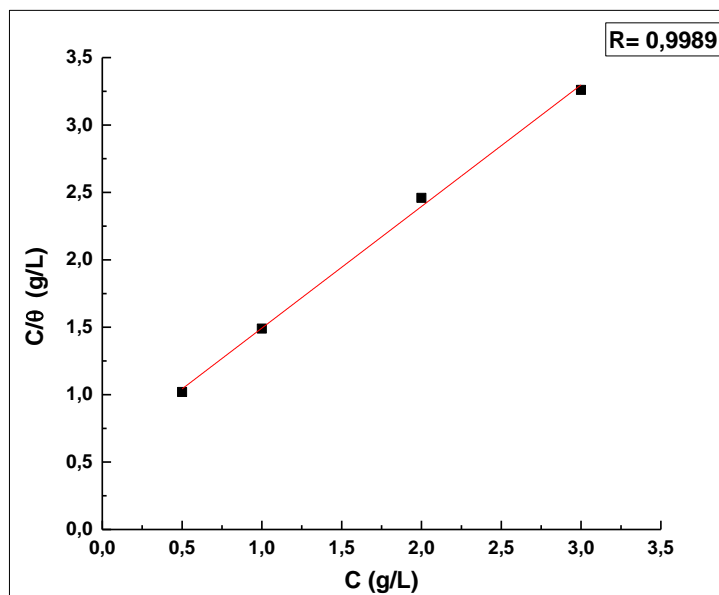


Figure III.2 : Tracé de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour AHAE0 sur Al pendant 2 h dans HCl 1 mol/L à 303 K.

II.3. Effet de la température

Afin d'estimer la stabilité des molécules d'inhibiteur adsorbées, l'influence de la température sur la corrosion de l'aluminium a été étudiée en l'absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur (3 g.L^{-1}) de l' HEAHA entre 303 et 333 K pendant 2 h, en utilisant des mesures de perte de poids (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Vitesse de corrosion de l'aluminium entre 303K et 333K en l'absence et en présence de l'HEAHA après 2h d'immersion.

<i>T</i> (K)	<i>V_{corr}</i> (<i>mg.cm⁻².h⁻¹</i>)	<i>V_{corr}'</i> (<i>mg.cm⁻².h⁻¹</i>)	<i>IE</i> (%)
303	6.43	0.54	91.6
313	9.04	2.01	77.75
323	19.88	5.82	70.72
333	22.49	9.44	58.03

Les résultats reportés dans le Tableau (III.3) indiquent clairement que la température de la solution corrosive affecte l'efficacité de l'inhibiteur. En effet, lorsque la température augmente, l'efficacité d'inhibition diminue ce qui suggère une augmentation de la désorption des molécules d'inhibiteur de la surface de l'aluminium ou bien la dégradation et la décomposition de son contenu organique. La vitesse de corrosion de Al diminue dans le milieu acide en présence de 3 g.L^{-1} de HEAHA par rapport à l'essai à blanc. La valeur de V_{corr} croît avec la température aussi bien en présence qu'en l'absence d'inhibiteur. La dépendance de la température de la vitesse de corrosion a été estimée par l'énergie d'activation apparente, E_a° calculée en utilisant l'équation d'Arrhenius [10].

$$\ln V_{corr} = (-E_a^\circ / 2.303 RT) + \log \lambda \quad \text{(III.7)}$$

Où λ est le facteur de fréquence.

D'après les courbes d'Arrhenius, présentées dans la Figure III.3, la valeur ajustée de l'énergie d'activation obtenue pour la solution acide sans et avec l'inhibiteur, augmente de 37.53 à 80.04 kJ.mol^{-1} , respectivement. Cette augmentation est attribuée, selon certains auteurs [11,12], à la présence d'une énergie barrière plus élevée, pour la réaction de corrosion de l'aluminium, par la formation d'un film d'inhibiteur physiquement adsorbé, qui ralentit le processus de dissolution de l'aluminium.

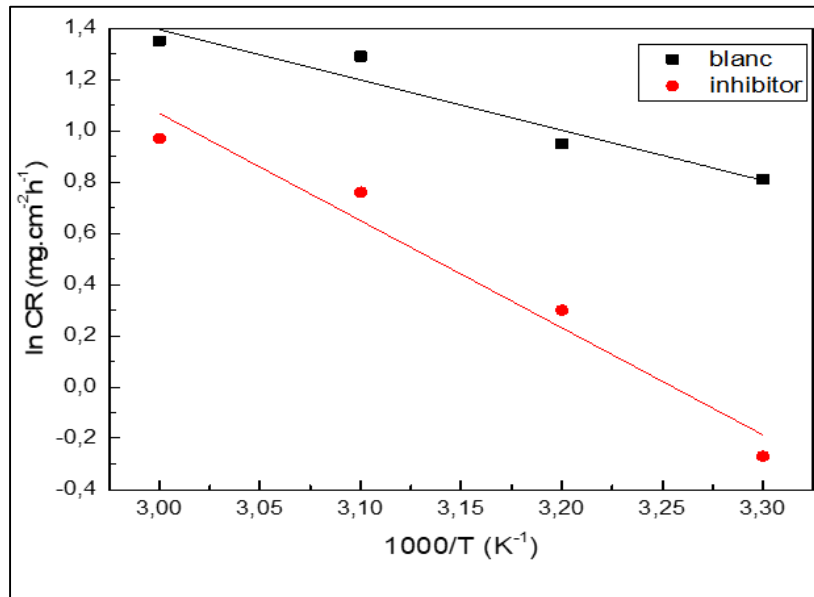


Figure III.3 : Tracé d'Arrhenius de l'aluminium en milieu HCl 1 mol.L⁻¹ avec et sans 3g/L d' HEAHA.

III. Analyses morphologiques

Les paragraphes suivants présentent l'analyse morphologique des électrodes d'aluminium lorsqu'elles sont mises au contact d'une solution molaire d'acide chlorhydrique en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Ainsi la Figure III. 4a présente l'image de la surface de l'éprouvette de Al avant l'immersion dans les solutions corrosives. On peut remarquer la surface métallique uniforme avec quelques rayures de polissage. L'image présentée sur la figure III. 4b met en évidence une attaque sévère de l'électrode de Al après 1h d'immersion dans HCl 1 mol.L⁻¹ sans inhibiteur. De plus, la surface apparaît plutôt rugueuse. En revanche, l'ajout de de 1 et 3 g.L⁻¹ d'HEAHA, à la solution acide se traduit par une diminution de l'intensité de l'attaque. On observe en effet, (Figures III. 4c et III. 4d) que l'attaque de la surface se réduit lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Cela e traduit par une attaque localisée et le nombre de piqures diminue surtout pour la concentration optimale en HEAHA (image III. 4d). Cette analyse de surface révèle en effet que l'ajout de l'inhibiteur protège l'aluminium. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de perte de poids.

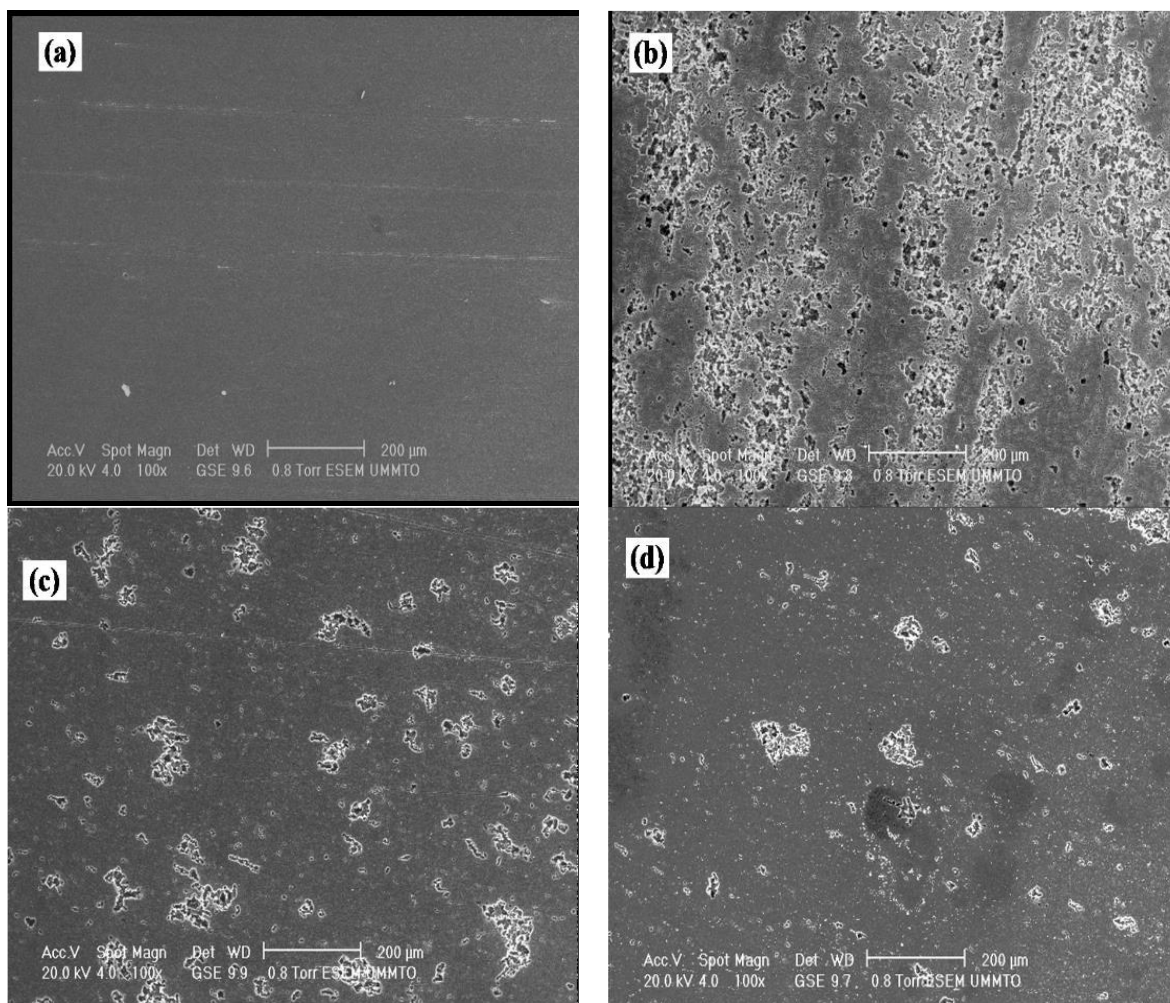


Figure III.4 : Images au MEB de la surface de l'aluminium à 303 K; (a) surface polie. Après 2h d'immersion (b) : HCl 1 mol/L (c): HCl 1 mol/L + 1g/L d'HEAHA (d) : HCl 1 mol/L + 3g/L d'HEAHA.

IV. Caractérisation électrochimique

IV.1. Polarisation potentiodynamique (PPD)

La Figure III. 5 illustre les courbes de polarisation potentiodynamique enregistrées avec une électrode d'Al immergée dans une solution de HCl (1 mol. L^{-1}) à 303 K, en l'absence et en présence de différentes teneurs en HEAHA. Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur HEAHA, Sur ce faisceau de courbes on remarque plutôt un effet sur la courbe cathodique. En effet, on observe une diminution de la densité de courant lorsque la concentration en inhibiteur augmente. En revanche, la portion anodique de la courbe de polarisation, il y'a plutôt une tendance à l'augmentation de la densité de courant lorsque la

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

concentration en inhibiteur augmente. Pour ce qui concerne le potentiel de corrosion, aucun déplacement notable de E_{corr} n'est observé; ce qui peut suggérer un comportement mixte.

En milieu acide concentré, le processus cathodique prédominant reste la décharge des ions H^+ selon :

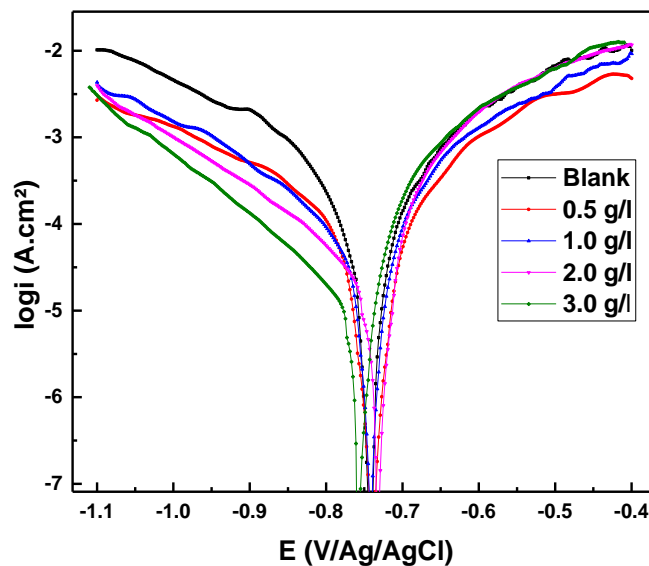
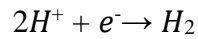
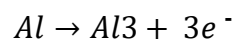


Figure III.5 : Courbe de polarisation potentiodynamiques de l'Aluminium après 1h d'immersion dans $HCl\ 1\ mol.L^{-1}$ en présence et en absence de *HEAHA*.

Sur les branches anodiques des courbes de polarisation, on n'observe pas de région passive. Autrement dit, le processus de dissolution de l'électrode d'aluminium est prédominant en raison notamment de la dissolution du film d'oxyde d'alumine dans le milieu acide chlorhydrique (pH autour de 0). Cette forme correspond à une corrosion uniforme du métal selon:



Suivie de la formation de $AlCl_3$. Il est probable que le phénomène d'adsorption-désorption de l'*HEAHA* à l'interface, soit en compétition avec la dissolution de *Al*, ce qui par conséquence affecte légèrement la vitesse de dissolution anodique de l'*Al*. Les paramètres cinétiques déduits des courbes de polarisation sont regroupés dans le Tableau III.4

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Tafel de l'aluminium dans HCl 1 mol.L⁻¹ en présence et en absence de l'HEAHA.

C_{inh} (g.L ⁻¹)	E_{corr} (mV) /AgAgCl)	$-b_c$ (mV/dec)	b_a (mV/dec)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	θ	IE (%)
0	-740	121	100	112	-	-
0.5	-743	139	91	44	0.61	61
1.0	-745	145	78	41	0.63	63
2.0	-735	150	56	21	0.81	81
3.0	-758	132	55	10	0.92	92

On peut noter un très léger déplacement ($< 20\text{ mV}$) du potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs cathodiques avec l'augmentation de la concentration en HEAHA. Il a été rapporté que, lorsque le déplacement de E_{corr} est supérieur à $\pm 85\text{ mV}$ par rapport à la valeur enregistrée sur l'essai à blanc, l'inhibiteur peut être considéré de type cathodique ou anodique, si le déplacement de E_{corr} est inférieur à $\pm 85\text{ mV}$, l'inhibiteur de corrosion peut être considéré de type mixte [13]. Ce qui indique que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une efficacité cathodique prédominante. De plus, les courbes de Tafel cathodiques apparaissent comme des lignes parallèles avec des valeurs de b_c , relativement égales avec ou sans inhibiteur, suggèrent que l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène, qui se produit généralement par un mécanisme de transfert de charge avec une valeur théorique de b_c égale à -120 mV par décade logarithmique. Ainsi, les inhibiteurs agissent juste en bloquant la surface de l'électrode. Pour la dissolution anodique, la diminution des pentes anodiques de Tafel b_a , avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, suggère que l'inhibiteur a affecté la cinétique du processus anodique et cela est probablement dû à la désorption de l'HEAHA.

Il faut signaler, la diminution de la densité de courant de corrosion, i_{corr} , avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, donne lieu à une efficacité inhibitrice de l'HEAHA sur la corrosion de l'aluminium dans une solution de HCl (1 mol.L⁻¹), qui atteint la valeur maximale de 92.7% à 3 g.L⁻¹.

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

Les résultats présentés ici sont en bon accord avec la diminution de la vitesse de corrosion (C_R) obtenue à partir des mesures de perte de poids.

IV.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Figure III.6 présente les diagrammes d'impédance, dans les plans de Nyquist (Figure III.6a) et de Bode (Figures III.6b,c) enregistrés pour l'électrode d'aluminium au contact d'une solution molaire de HCl en absence et en présence de différentes concentrations d'HEAHA. Les mesures sont effectuées après 1 heure d'immersion au potentiel à circuit ouvert et à 303K.

Dans la gamme de fréquence considérée, on peut remarquer que tous les diagrammes d'impédance présentent globalement les mêmes caractéristiques. Ce qui peut indiquer que le mécanisme du processus de corrosion qui se produit à l'interface n'est pas très influencé par l'évolution de la concentration. Trois constantes de temps peuvent néanmoins être distinguées. En effet, les diagrammes présentés dans le plan de Nyquist (Figure III.6a) exhibent boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences (*HF*) suivie de deux boucles inductives dans le domaine des basses fréquences (*BF*).

Dans le plan de Bode (Figure III.6 b), on peut remarquer une amplitude notable et aplatie de l'impédance et de multiples maxima dans le diagramme d'angle de phase (Figure III.6c). De ce fait, le traitement des données enregistrées impose de considérer plus d'un processus. De plus, la description complète du système impose de considérer plus d'une constante de temps.

Il est également intéressant de noter que l'impédance du système dépend de la concentration en HEAHA. Une augmentation remarquable du module de l'impédance avec la concentration en HEAHA est remarquée. Dans le domaine *HF*, la boucle capacitive peut être liée à la fois au transfert de charge du processus de corrosion et au comportement de la double couche. En revanche, la boucle inductive observée dans le domaine *BF* est habituellement rapportée [15-18] pour Al dans une solution de HCl en présence de composés organiques.

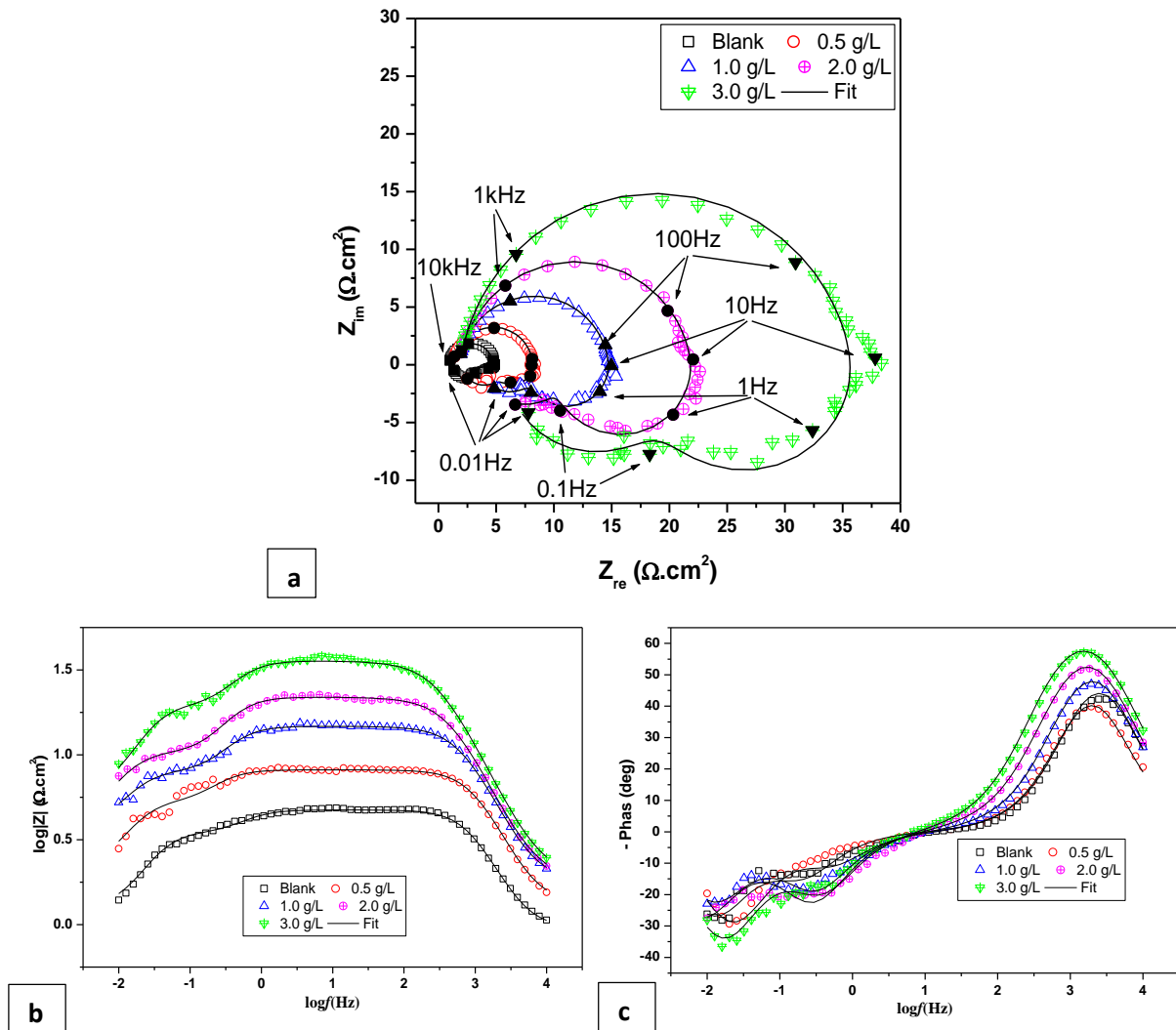


Figure III.6 : Diagrammes d'impédance, enregistrés au potentiel de corrosion après 1h d'immersion, d'une électrode de Al dans HCl 1 mol. L⁻¹ en présence et en absence de l'HEAHA à 303K. (a) : plan de Nyquist (b) : module de bode (c) : phase de bode.

Puisque les mêmes caractéristiques ont été observées pour toutes les électrodes (avec et sans inhibiteur), les boucles inductives peuvent être associées à l'activité électrique de la surface de l'électrode pendant le processus de corrosion (adsorption des ions chlorure, dissolution, propagation des piqûres et évolution de l'hydrogène). En absence de l'inhibiteur (HEAHA) on observe des boucles capacitives et inductives de faibles diamètres, ce qui caractérise un transfert de charge plus élevé et une redissolution plus importante du film de produits de corrosion. Autrement dit, une corrosion par piqûre sévère s'est produite comme déjà mis en évidence par l'analyse de surface (Figure III.4).

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

La taille des boucles capacitives et inductives évolue notablement avec la concentration de l'inhibiteur. Ce qui indique qu'avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, le processus de transfert de charge et le mécanisme de propagation des piqûres sont entravés. Ainsi, compte tenu de l'analyse MEB évoquée plus haut, une bonne corrélation peut être trouvée entre l'amplitude de la boucle inductive et la propagation de la corrosion par piqûre.

Pour évaluer les paramètres cinétiques, un ajustement non linéaire des moindres carrés des spectres d'impédance a été utilisé. Le circuit équivalent a été établi sur la base d'une connaissance générale des événements physiques qui peuvent se produire à l'interface. Le meilleur accord entre les résultats expérimentaux enregistrés et l'ajustement a été obtenu avec un circuit équivalent illustré présenté sur la Figure III.7.

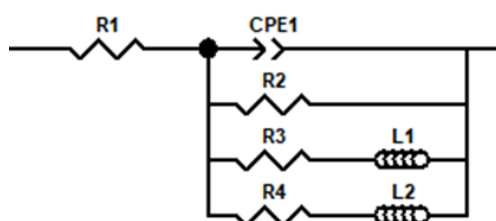


Figure III.7 : Circuit électrique équivalent utilisé pour le fit des diagrammes d'impédance enregistrés.

Les lignes pleines de la Figure III.6, illustrent les résultats de l'ajustement des données expérimentales selon le modèle présenté. Dans ce modèle, ($R1$) représente la résistance de la solution, ($R2$) la résistance de transfert de charge, ($CPE1$) la capacité de la pseudo double couche, ($R_{ind1}, L1$) et ($R_{ind2}, L2$) sont les deux branches caractérisant les boucles inductives. R_{ind1} et $L1$ sont respectivement la résistance inductive et l'inductance. La deuxième branche parallèle du circuit est incluse pour obtenir un ajustement optimal entre l'impédance mesurée et le modèle de simulation. Un élément à phase constante (CPE) a été introduit à la place de la capacité pure pour prendre en compte le comportement non idéal de l'élément capacitif.

L'apparition du CPE est une conséquence de la dispersion des constantes de temps qui peut provenir de différents phénomènes physiques, tels que l'inhomogénéité de la surface de l'aluminium [19]. Les valeurs des paramètres du circuit équivalent obtenues par ajustement sont regroupées dans le Tableau III.5.

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

Tableau III.5 : Paramètres électriques et efficacité inhibitrice déduits après le fit des résultats de la Figure (8a).

<i>Cinh</i>	<i>Rs</i>	<i>Rct</i>	<i>Cdl</i>	<i>n</i>	<i>Rind1</i>	<i>L1</i>	<i>Rind2</i>	<i>L2</i>	<i>EI</i> (%)
($g.L^{-1}$)	($\Omega.cm^2$)	($\Omega.cm^2$)	($\mu F.cm^{-2}$)		($\Omega.cm^2$)	($H.cm^2$)	($\Omega.cm^2$)	($H.cm^2$)	
0	0.96	4.1	48.46	0.817	3.50	3.12	1.3	12.4	-
0.5	1.32	8.3	23.84	0.818	5.25	10.94	2.5	41.1	50.60
1.0	1.78	14.6	18.84	0.824	7.60	9.87	4.9	81.8	71.91
2.0	1.80	21.8	17.86	0.880	11	13.85	6.3	136.2	81.19
3.0	1.86	36	15.56	0.883	19.50	23.12	7.5	122.3	88.61

Comme on peut le constater, les valeurs de R_{tc} augmentent avec l'augmentation de la concentration en HEAHA. Ce changement peut être corrélé à l'augmentation progressive des molécules d'inhibiteur adsorbées et donc à une diminution du nombre de sites actifs nécessaires au processus de corrosion.

Les valeurs de Cdc dans la solution inhibitrice sont faibles (environ $20 \mu F.cm^{-2}$) en dessous de la valeur connue d'une capacité de double couche ($\sim 50 \mu F.cm^{-2}$), ainsi la boucle HF peut être le résultat à la fois d'un transfert de charge et d'un effet film de l'huile essentielle. Cdl diminue avec la concentration de l'huile, ce qui révèle que l'augmentation de la concentration d'HEAHA contribue grandement au blocage du processus de transfert de charge et empêche la destruction de la surface. L'exposant du CPE (n) a augmenté avec la concentration d'HEAHA de 0.817 à 0.883. Il a atteint la valeur maximale à une concentration plus élevée ($3 g.L^{-1}$), suggérant la diminution de l'hétérogénéité de la surface due à la couverture des sites les plus actifs par les molécules adsorbées de l'inhibiteur. Les paramètres $Rind$ et $Lind$ associés aux boucles inductives augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur indiquant que ce dernier inhibe l'absorption de Cl^- et ralentit le processus de corrosion.

Comme indiqué précédemment, le camphre est un composant majeur de l'HEAHA. Cette molécule joue un rôle important dans le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Très récemment, Bourazmi et col. [5] ont montré par des calculs théoriques que la géométrie de cette

Chapitre III Partie I : Résultats de l'étude de l'aluminium dans le milieu acide HCl 1 mol/L en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba

molécule est directement impliquée dans l'activité d'inhibition de la corrosion de l'électrode. En effet, le camphre dans son état fondamental, la nature de ses orbitales moléculaires, *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital) et *LUMO* (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), est responsable de la diminution du nombre de sites actifs nécessaires à la réaction de corrosion. Par conséquent, l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 89 % à 3 g.L^{-1} .

Les résultats obtenus par la *SIE* sont en bon accord avec les mesures de perte de poids et la polarisation potentiodynamique comme le montre la Figure III. 8.

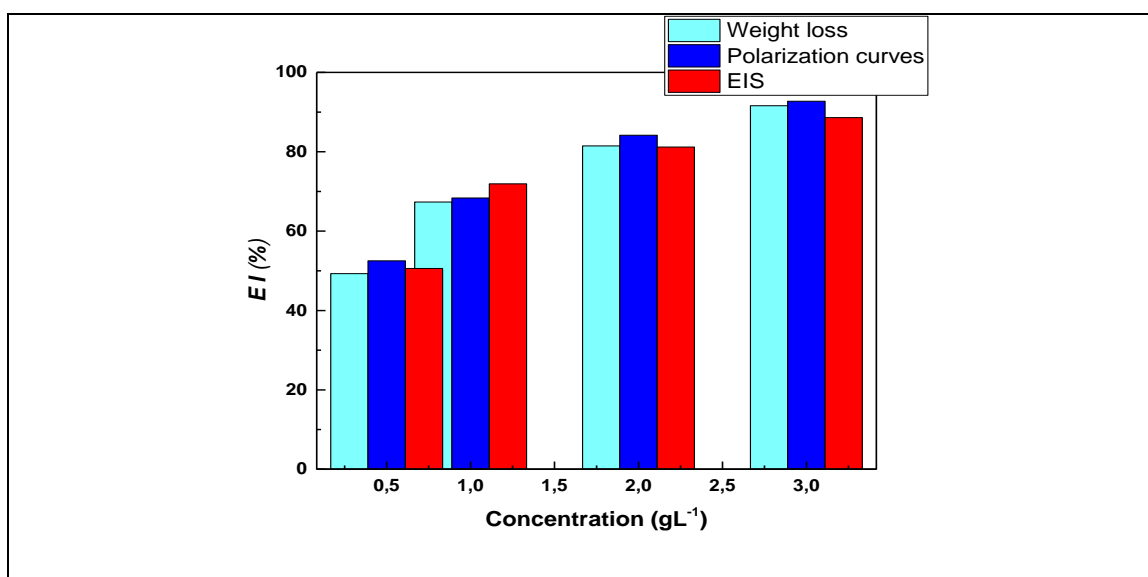


Figure III.8 : Tracés en barres (histogramme) de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration obtenue par la méthode de perte de masse, de la PPD et de la SIE.

V. Conclusion

L'analyse GC-MS révèle les principaux constituants de l'huile d'*Artemisia herba-alba*, à savoir le camphre (26.2%), la chrisanthénone (12.4%), le (1.8-cinéol) 8.00%, l'(α-Thujone) 7.8% et la (β-15 Thujone) (6.6%). Les mesures de perte de masse ont indiqué que l'efficacité d'inhibition (EI %) augmente avec la concentration d' *HEAHA* et diminue avec la température. La valeur maximale de l'efficacité d'inhibition (92.7%) a été atteinte pour une concentration de 3 g.L^{-1} . Les études du processus d'adsorption ont montré un processus d'adsorption de type Langmuir (physisorption), établi par la valeur de l'énergie d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{ads} = -18.71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 303 K) L'augmentation de l'énergie d'activation (Ea°) de la dissolution de Al en présence de *HEAHA* confirme l'aspect physisorption de l'adsorption. L'analyse *MEB* a révélé des améliorations de la surface de l'aluminium en présence de l'inhibiteur ce qui confirment la formation d'une barrière adsorbée et protectrice de molécules *HEAHA*. Les études de polarisation ont montré que l'huile essentielle agit comme un inhibiteur de type mixte sans changer le mécanisme d'évolution de l'hydrogène. Les mesures *SIE* montrent que la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration en inhibiteur et que le processus de transfert de charge et le mécanisme de propagation des piqures sont entravés. L'analyse *MEB* permet une corrélation correcte entre la magnitude de la boucle inductive et la propagation de la corrosion par piquûre. Un bon accord a été obtenu entre les différentes méthodes employées dans cette étude et a montré que l'*Artemisia herba-alba* peut être un bon candidat pour la protection contre la corrosion de l'aluminium en milieu acide chlorhydrique.

Références bibliographiques

Références

- [1] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by *artemisia* oil, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 6212-6217.
- [2] K. Boumhara, H. Harhar, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Zarrouk, Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution by *Artemisia herba-alba* Oil, *J. Bio. Tribo-Corr.*, 5 (2019) 8.
- [3] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J.M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, L. Majidi, Application of essential oil of *artemisia herba alba* as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄, *Surf. Rev. Lett.*, 16 (2009) 49-54.
- [4] N. Dahmani-Hamzaoui, A. Baaliouamer, Volatile constituents of Algerian *Artemisia herba-alba* essential oils, *J. Essent. Oil. Res.*, 27 (2015) 437-446.
- [5] H. Bourazmi, M. Tabyaoui, L. Hattabi, Y. El Aoufir, E. Ebenso, A. Ansari, Camphor as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl solution: electrochemical and quantum chemical investigation, *J. Mater. Environ. Sci.*, 9 (2018) 1058-1074.
- [6] D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, A. El Assyry, Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3 (2015) 2031-2041.
- [7] S. Deng, X. Li, Inhibition by Jasmine nudiflorum Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.*, 64 (2012) 253–262.
- [8] I. M. Mejeha, A.A. Uroh, K.B. Okeoma, G.A. Alozie, The inhibitive effects of *Solanum melongena* L. Leaf extract on the corrosion of aluminium in tetraoxosulphate (VI) acid, *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, 4 (2010) 158-165.
- [9] A. I. Obike, K. J. Uwakwe, M. C. Ebeagwu, P. C. Okafor, E. C. Ogili, Thermodynamic and Kinetic Studies of Powerful Eco Friendly Green Inhibitors; *Costus afer*, *Uvaria chamae* and *Xylopiya aethiopia* for the Control of Mild Steel Corrosion in HCl Solution, *J. Phys Chem. Biophys.*, 8 (2018) 264.
- [10] S. A. Umoren, I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, *Raphia hookeri* gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulfuric acid, *J. mater. Sci.*, 44 (2009) 274-279.

- [11] N. K. Gupta, M. A. Quraishi, P. Singh, V. Srivastava, K. Srivastava, C. Verma, A.K. Mukherjee, Curcumine longa: Green and sustainable corrosion inhibitor for aluminum in HCl medium, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 9 (2017) 245-265.
- [12] L. A. Nnanna, B. N. Onwuagba, I. M. Mejeha, K. B. Okeoma, Inhibition effects of some plant extracts on the acid corrosion of aluminium alloy, *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, 4 (2010) 011-016.
- [13] G. Lyberatos, L. Kobotiatis, Inhibition of aluminum 7075 alloy corrosion by the concerted action of nitrate and oxalate salts, *Corrosion*, 47 (1991) 820-824.
- [14] A. Khadiri, A. Ousslim, K. Bekkouche, A. Aouniti, A. Elidrissi, B. Hammouti, Inhibition effects on the corrosion of mild steel in 1 M HCl by 1, 1'-(2, 2'-(2, 2'-oxybis (ethane-2, 1-diyl) bis (sulfanediyl)) bis (ethane-2, 1-diyl)) diazepam-2-one, *Portug. Electro. Acta.*, 32 (2014) 35-50.
- [15] E. A. Noor, Evaluation of inhibitive action of some quaternary N-heterocyclic compounds on the corrosion of Al–Cu alloy in hydrochloric acid, *Mater. Chem. Phys.*, 114 (2009) 533-541.
- [16] D. G. Ladha, P. M. Wadhvani, M. Y. Lone, P. C. Jha, N. K. Shah, Evaluation of Fennel Seed Extract as a Green Corrosion Inhibitor for Pure Aluminum in Hydrochloric Acid: An Experimental and Computational Approach, *Anal. Bioanal. Electro.*, 7 (2015) 59-74.
- [17] C. M. Brett, On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 203-210.
- [18] S. S. A El Rehim, H. H. Hassan, M. A. Amin, Corrosion inhibition of aluminum by 1, 1 (lauryl amido) propyl ammonium chloride in HCl solution, *Mater. Chem. Phys.*, 70 (2001) 64-72.
- [19] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 2254-2269.

Partie II

*Résultats de l'étude de l'alliage d'aluminium
2024 dans milieu acide chlorhydrique molaire en
présence de l'extrait aqueux d'Artemisia Herba
Alba.*

I. Préparation de l'inhibiteur

I.1. Récolte et identification d'*Artemisia herba alba*

La période et l'endroit de récolte sont cités en détails dans (la section IV.1 du chapitre II). L'identification de la plante a été réalisée à l'université de Msila (Algérie) par le professeur SARRI Djamel. La procédure d'extraction de l'extrait aqueux est détaillée dans le chapitre II.

I.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de l'extrait aqueux (lyophilisé)

Le spectre infrarouge de la poudre obtenue après lyophilisation de l'extrait aqueux d' *AHA* est présenté dans la Figure III.9

L'analyse montre différentes bandes indiquant la présence possible de différents cycles aromatiques, hydroxyle (O – H), éther (C – O – C) et groupes aromatiques, (C – O) éthers et (C = C) double liaison aromatique.

Ces différents groupements fonctionnels identifiés peuvent jouer un rôle important dans le phénomène d'inhibition montré par l'extrait de l'armoise dans les études électrochimiques et gravimétriques.

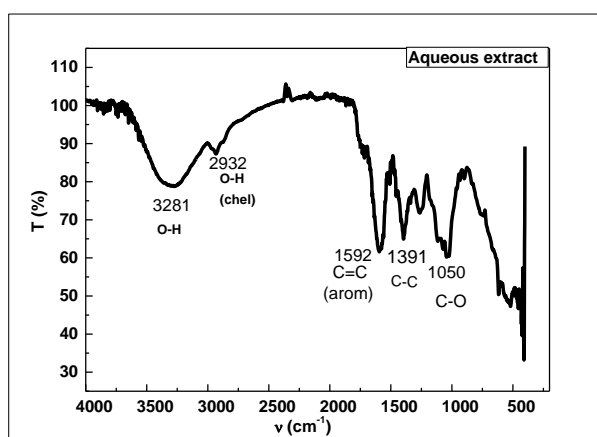


Figure III.9 : Spectre Infrarouge de l'extrait aqueux lyophilisé.

I.3. Analyse de l'extrait aqueux par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CL-SM)

L'analyse phytochimique de *EAAHA* basée sur la *CL – SM* a permis la détection de 80 composés, (Tableau III.6, Informations complémentaires). La plupart de ces composés

étaient des sesquiterpénoïdes, ce qui concorde avec les travaux précédents traitant de cette espèce et décrivant la présence de nombreuses lactones sesquiterpéniques [1]. D'autres terpènes, tels que les monoterpènes et les diterpènes, ont également été détectés, tandis que plusieurs flavonoïdes ont également été inclus dans la composition de EAAHA [2-3]. Le tableau III.6 regroupe l'ensemble des molécules identifiées de l'extrait aqueux à partir du chromatogramme (Annexe n°3).

Tableau III.6 : Résultats de l'analyse LC-SM de l'extrait aqueux de l'AHA.

<i>m/z</i> (+ <i>mode</i>)	<i>RT</i> (min)	<i>Ion formula</i>	<i>Mass error</i> (ppm)	<i>mσa</i>	<i>max</i> (nm)	<i>Putative annotation</i>
156.0423	0.7	C5H6N3O3	-9.6	26.3		-
118.0864	0.72	C5H12NO2	-1.0	8.2	-	Valine
124.0395	0.80	C6H6NO2	-1.9	7.5	-	Nicotinic acid
102.0551	0.80	C4H8NO2	-1.3	3.4	-	-
132.1021	0.85	C6H14NO2	+0.2	7,3	269;	Isoleucine/leucine
127.0503	0.89	C5H7N2O2	+0.8	3,5	270;	Thymine
267.1590	1.65	C15H23O4	+0.5	7,1	-	Sesquiterpene (Deoxyartemisinin or isomer)
137.0597	1.69	C8H9O2	+0.1	3,4	-	4 - Hydroxyacetophenone
167.1066	1.71	C10H15O2	+0,1	16.3	-	Monoterpene
265.1437	1.98	C15H21O4	-1.2	<i>n. d. t</i>	-	Sesquiterpene (Ludovicin B. Barrelin or isomer)
121.0649	2.02	C8H9O	+0.5	13.5		Acetophenone
257.1024	2.26	C12H17O6	-1.6	6.6	255;	-
185.1173	3.43	C10H17O3	-0.6	7.2	261; 294	Monoterpene
225.1097	3.45	C12H17O4	+11.1	19.7	261; 294	-
257.1021	3.62	C12H17O6	-1.0	8.1	319;	-
155.1067	3.77	C9H15O2	-1.4	5.3	301;	-
137.0600	5.07	C8H9O2	-1.1	4.4	278;	-
267.1593	5.22	C15H23O4	-0.8	7.5	277;	Sesquiterpene (Deoxyartemisinin or isomer)
265.1433	5.43	C15H21O4	-0.7	<i>n. d.</i>	275;	Sesquiterpene (Ludovicin B. Barrelin or isomer)
283.1543	5.78	C15H23O5	-0.1	33.8	-	Sesquiterpene (Artemisinin or isomer)
181.0858	6.11	C10H13O3	+0.8	25.8	-	Monoterpene
315.1440	6.46	C15H23O7	-0.4	7.4	289;	Sesquiterpene

Chapitre III Partie II : Résultats de l'étude de l'alliage d'aluminium 202-T3 dans le milieu acide chlorhydrique molaire en présence de l'extrait aqueux d'Artemisia Herba Alba

285.1696	7.38	C15H25O5	+0.1	5.0	–	Sesquiterpene (Dihydroartemisinin or isomer)
227.1277	7.63	C12H19O4	+0.2	15.6		–
135.1168	7.70	C10H15	+0.3	4.7	–	Monoterpene
183.1014	7.81	C10H15O3	+0.7	n.d.	–	Monoterpene
121.1011	7.87	C9H13	–1.9	26.2	–	–
185.1172	8.07	C10H17O3	+0.4	6.8	280;	Monoterpene
181.0859	8.26	C10H13O3	+0.3	10.6	279;	Monoterpene
229.1435	8.40	C12H21O4	–0.5	10.3	–	–
414.2120	8.44	C20H32NO8	+0.7	19.0	–	–
285.1697	8.48	C15H25O5	–0.3	24.2	–	Sesquiterpene (Dihydroartemisinin or isomer)
595.1654	8.53	C27H31O15	+0.5	7.6	273; 335	Flavonoid (Vicenin – 2)
179.1066	8.66	C11H15O2	+0.6	5.1	274; 326	–
193.0500	8.73	C10H9O4	+0.1	6.1	292; 330	Coumarin (Scopoletin)
565.1556	8.79	C26H29O14	–0.8	4.4	273; 329	Flavonoid (Schafotoside /Isoschafotoside)
249.1487	8.83	C15H21O3	–0.7	n.d.	–	–
565.1552	8.91	C26H29O14	–0.1	1.0	274; 330	Flavonoid (Schafotoside /Isoschafotoside)
149.0960	8.92	C10H13O	+0.6	1.4	–	Monoterpene
208.1332	8.94	C12H18NO2	0.0	7.1	–	–
267.1587	9.04	C15H23O4	+1.0	15.6	330;	Sesquiterpene (Deoxyartemisinin)
223.0599	9.14	C11H11O5	+0.4	11.8	330;	Coumarin (Fraxidin /Isofraxidin)
231.1380	9.15	C15H19O2	–0.1	11.2	330;	Sesquiterpene (10 – epi – Gazaniolide or isomer)
163.1117	9.22	C11H15O	+0.3	2.6	275; 328	–
433.1136	9.24	C21H21O10	–1.6	3.3	271; 332	Flavonoid (Vitexin /Isovitexin)
569.3310	9.31	C30H49O10	+1.8	5.2	235;	Sesquiterpene (C15H24O5) (observed as dimer)
285.1694	9.37	C15H25O5	+1.0	9.6	–	Sesquiterpene (Dihydroartemisinin)
265.1434	9.53	C15H21O4	+0.0	n.d.	–	Sesquiterpene (Ludovicin B. Barrelin or isomer)
299.1483	9.62	C15H23O6	+2.1	15.5	–	Sesquiterpene (Hydroxyartemisinin)
799.4637	9.67	C45H67O12	–1.2	65.3	290; 327	Sesquiterpene (C15H22O4) (observed as trimer)
231.1380	9.75	C15H19O2	–0.3	n.d.	322;	Sesquiterpene (10 – epi – Gazaniolide or isomer)
167.1067	9.81	C10H15O2	–0.2	n.d.	248;	Monoterpene
219.1743	9.83	C15H23O	0.0	9.7	–	Sesquiterpene (Artemisinic aldehyde or isomer)

Chapitre III Partie II : Résultats de l'étude de l'alliage d'aluminium 202-T3 dans le milieu acide chlorhydrique molaire en présence de l'extrait aqueux d'Artemisia Herba Alba

265.1436	9.85	C15H2104	-0.6	n. d.	-	Sesquiterpene (Ludovicin B .Barrelin or isomer)
533.3116	9.98	C30H4508	-1.3	6.7	329;	Sesquiterpene (C15H2204) (observed as dimer)
249.1482	10.05	C15H2103	+1.4	28.0	-	Sesquiterpene
267.1589	10.23	C15H2304	+0.6	4.4	290;	Sesquiterpene (Deoxyartemisir
177.0544	10.31	C10H903	+1.4	0.4	280;	Monoterpene
151.1117	10.37	C10H150	-1.3	14.9	-	Monoterpene
251.1642	10.46	C15H2303	0.0	10.3	-	Sesquiterpene (Artabin. Temisin or isomer)
167.0701	10.57	C10H1502	+1.4	17.8	-	Monoterpene
151.1116	10.59	C10H150	+1.2	8.3	-	Monoterpene
447.2381	10.62	C25H3507	-0.7	36.2	-	-
333.2633	10.72	C18H3705	+0.8	5.3	-	-
301.0713	10.79	C16H1306	-0.4	7.8	273; 336	Flavonoid (Cirsiliol. Tectorigenin or isomer)
331.0814	10.85	C17H1507	-0.4	9.7	275; 343	Flavonoid (Jaceosidin. Iristectorigenin or isomer)
247.1324	10.90	C15H1903	+0.9	12.9	278; 338	Sesquiterpene (Santonin .Lumisantonin or isomer)
271.1882	10.97	C15H2704	+8.1	6.3	277; 330	Sesquiterpene
361.0918	11.02	C18H1708	-0.2	7.7	276; 332	Flavonoid (Irigenin or isomer)
251.1641	11.03	C15H2303	+0.3	8.9	-	Sesquiterpene (Artabin. Temisin or isomer)
347.1856	11.14	C20H2705	-0.8	n. d.	-	Diterpene
203.1796	11.18	C15H23	-0.6	3.5	-	Sesquiterpene
135.1166	11.23	C10H15	+4.7	n. d.	-	Monoterpene
345.0974	11.40	C18H1707	-1.6	8.0	276; 336	Flavonoid (Cirsilineol. Eupatilin or isomer)
221.1900	11.49	C15H250	+0.1	7.2	-	Sesquiterpene (Artemisinic alcohol or isomer)
249.1487	11.51	C15H2103	-0.5	n. d.	-	Sesquiterpene (Taurin, Artemoni
375.1078	11.53	C19H1908	-1.0	3.4	277; 325	Flavonoid (Casticin or isomer)
333.2067	11.75	C20H2904	-1.9	n. d.	-	Diterpene
219.1747	11.79	C15H230	2.3	14.6	-	Sesquiterpene (Artemisinic aldehyde or isomer)
233.1543	11.81	C15H2102	-3.1	8.1	272; 333	Sesquiterpene (dihydroartemisinic acid or isomer)

II. Résultats électrochimiques

II.1. Potentiel à Circuit Ouvert

la Figure III.10 montre l'évolution du potentiel de circuit ouvert, PCO , avec le temps d'immersion dans une solution molaire d'acide chlorhydrique avec et sans l'ajout d'extrait AHA à différentes concentrations.

Le PCO évolue continuellement vers des valeurs anodiques, rapidement pendant les 10 premières minutes d'immersion et plus lentement par la suite. La même évolution est observée pour la solution contenant l'extrait d' AHA mais avec un fort déplacement du Potentiel dans la direction cathodique par rapport à la solution blanche. L'évolution du potentiel est différente de celle généralement observée avec l'aluminium pour lequel le changement du PCO vers des valeurs plus négatives est attribué à la dissolution du film d'oxyde préformé à l'air dans la solution HCl [4-6]. L'évolution anodique du potentiel observée avec l' $AA2024$ est donc liée à la microstructure particulière de cet alliage mais pas exclusivement puisque le même type d'évolution a été rapporté pour un alliage $Al 6061$ [7]. Une telle évolution anodique du potentiel est généralement associée à la formation en présence de l'inhibiteur d'un film passif protecteur à la surface de l'alliage [7].

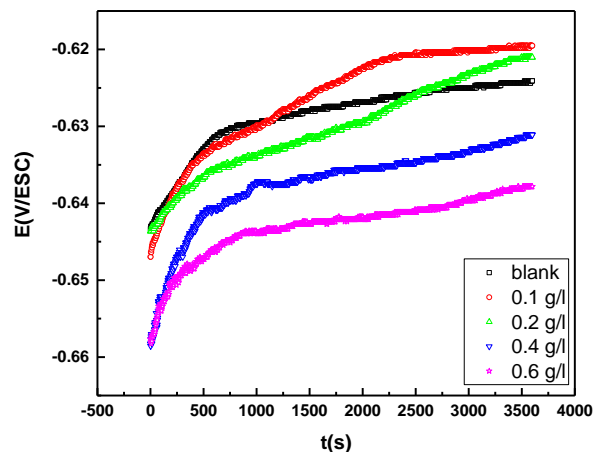


Figure III.10 : Variation du potentiel libre en fonction du temps du système AA2024 dans HCl molaire en présence et en absence de l'extrait AHA .

La question de la présence ou non d'un film d'oxyde pendant la corrosion de l'aluminium ou de ses alliages dans un milieu acide chloré concentré a été peu abordée dans la littérature.

En milieu fortement acide et alcalin (inférieur à pH 4 et supérieur à pH 8,5), la solubilité du film d'oxyde augmente à température ambiante et une forte corrosion est observée [8]. Cabot et col. [9] ont rapporté, à partir de techniques potentiodynamiques et de transitoires galvanostatiques, que la corrosion de l'aluminium dans des solutions concentrées de HCl a lieu par la formation et la dissolution d'un film d'oxohydroxyde défectueux. Des piqûres avec attaque de fissuration intergranulaire ont été observées dans une solution aérée mais aucune piqûre ne s'est développée dans les solutions désaérées [9]. Le déplacement du potentiel vers des valeurs anodiques pourrait avoir une autre explication en relation avec une dissolution sélective des éléments moins nobles de l'alliage et un enrichissement de la surface en cuivre comme cela a été démontré lors de la désoxydation acide de l'AA2024 [10].

II.2. Polarisation potentiodynamique linéaire

II.2.1. Résistance de polarisation

L'analyse des caractéristiques courant-tension ($i - E$) dans la région non-Tafel au voisinage du potentiel de corrosion ($\pm 20mV$) nous permet d'atteindre la résistance de polarisation R_p [11,12]. Les données expérimentales enregistrées pour AA2024 en contact avec du HCl molaire avec et sans AHA , sont données dans la Figure III.11. Notons que la technique de résistance de polarisation décrite à l'origine par Wagner et Traud [13] et Stern et col. [14, 15], est basée sur l'équation suivante :

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \left(\frac{di}{dE} \right)_{E_{corr}} \quad \text{III.9}$$

Où i_{corr} et E_{corr} sont la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion, b_a et b_c correspondent aux pentes de Tafel anodique et cathodique, respectivement. La résistance de polarisation, appelée R_p est la pente d'un tracé potentiel-courant au potentiel de corrosion.

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} \quad \text{III.10}$$

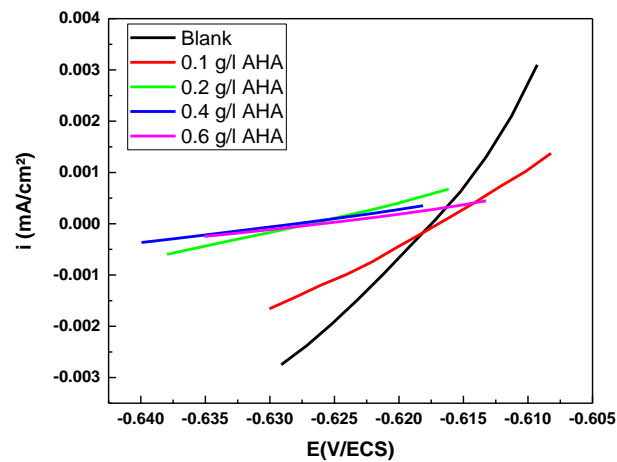


Figure III.11 : Courbes des résistances de polarisation pour AA2024 – T3 dans HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait aqueux AHA.

La résistance de polarisation a été calculée à partir des courbes présentées sur la Figure III.11 en utilisant l'équation (III.10). On peut remarquer que la pente de la courbe ($i - E$) du système AA2024 / HCl 1 mol. L^{-1} est beaucoup plus grande que celles du système AA2024 / HCl 1 mol. L^{-1} en présence de différentes concentrations d'AHA. En d'autres termes, la valeur de la résistance à la polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur.

L'efficacité d'inhibition ($EI \%$) a été déduite en utilisant la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p^0} \times 100 \quad \text{III.11}$$

Où R_p^0 et R_p sont les résistances de polarisation pour les systèmes non inhibés et inhibés, respectivement.

Les différents paramètres, R_p , E_{corr} et EI du système AA2024 / HCl 1 mol. L^{-1} en absence et en présence d' AHA déduits de la Figure III.11, sont reportés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Paramètres calculés de la figure III.11.

C_{AHA} (g/L)	E_{corr} (V/SCE)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI (%)
0	-0.617	5.75	—
0.10193	-0.617	12.82	55.15
0.20387	-0.627	18.04	68.12
0.40774	-0.628	32.14	82.10
0.61161	-0.628	34.56	83.36

II.2.2. Courbes de Tafel

Les courbes de polarisation potentiodynamique de *AHA* dans *HCl* molaire à la température ambiante pour l'AA2024 – T3 en présence de diverses concentrations *AHA*, sont présentées dans la Figure III. 12. La densité de courant de corrosion (i_{corr}) a été déterminée par extrapolation de la droite de Tafel cathodique au potentiel de corrosion étant donné que la courbe de polarisation anodique n'a pas une portion linéaire bien définie [16].

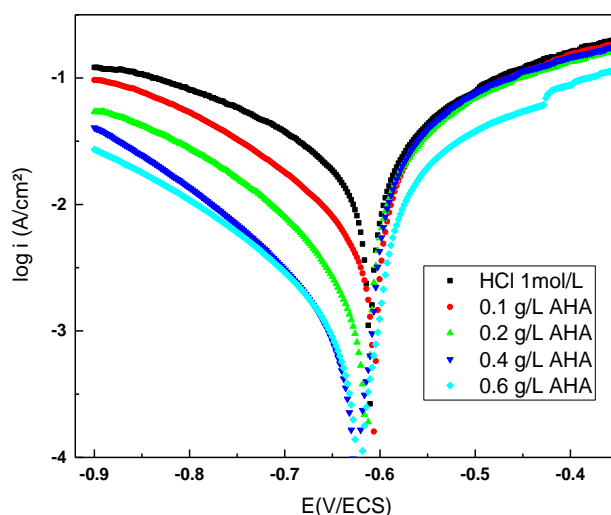


Figure III.12 : Courbes de Tafel du système AA2024 dans *HCl* en présence et en absence de *EAAHA*.

L'efficacité d'inhibition (η_p) a été calculée à différentes concentrations d'extrait d'*AHA* en utilisant l'équation suivante

$$EI (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont le courant de corrosion en l'absence et en présence de l'extrait AHA, respectivement.

Les paramètres de polarisation correspondants comme le potentiel de corrosion E_{corr} , les densités de courant de corrosion i_{corr} , la pente de Tafel cathodique (b_c) et l'efficacité d'inhibition ($EI\%$), sont listés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Paramètres électro-cinétiques déduits des courbes de polarisation (Fig. III.12) pour AA2024 – T3 en absence et en présence de EAAHA après 2h d'immersion dans une solution de HCl molaire à 298 K.

C_{AHA} (g/L)	E_{corr} (V/SCE)	$-b_c$ (mV/dec)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	θ	EI (%)
0	-0.610	300	20	-	-
0.10193	-0.605	211	6.31	0.685	68.5
0.20387	-0.614	184	2.82	0.859	85.9
0.40774	-0.626	196	1.7	0.915	91.5
0.61161	-0.623	205	1.52	0.924	92.4

Les valeurs élevées de densité de courant anodique (des valeurs de densité de courant > 10 mA cm⁻² sont atteintes à des surtensions supérieures à 20 mV) reflètent la dissolution de la couche d'oxyde instable dans ces conditions fortement acides (pH = 0). L'ajout d'extrait d'AHA au milieu acide n'affecte pas beaucoup la partie anodique de la courbe de polarisation suggérant qu'il n'y a pas de changement clair dans le processus de dissolution de l'AA2024. Une diminution significative du courant anodique est encore observée pour la plus forte concentration d'extrait d'AHA (0.6 g/L) mais avec une forte augmentation du courant anodique à un potentiel de -0.44 V/SCE qui pourrait être due à une désorption des molécules de l'extrait à un surpotentiel élevé. Inversement, l'extrait AHA affecte fortement la partie cathodique de la courbe de polarisation. En effet, on observe un déplacement vers des courants cathodiques plus faibles et l'ajout de l'extrait déplace l' E_{corr} vers des valeurs plus négatives alors que la concentration d'extrait d'AHA a été augmentée. Par conséquent, le processus de dégagement d'hydrogène est inhibé en présence de EAAHA et ce dernier agit principalement comme un inhibiteur cathodique pour l'AA2024. Le tableau III.8 montre que la pente cathodique b_c

diminue significativement lorsque l'extrait d'*AHA* est présent dans le milieu acide, ce qui tend à indiquer que la présence de l'extrait modifie le mécanisme de dégagement de l'hydrogène.

II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le comportement de corrosion de l'alliage d'aluminium AA2024 en milieu acide $HCl\ 1\ mol.\ L^{-1}$ a été réalisé par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique à la température de $298K$ sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'extrait *AHA*.

Les spectres *SIE* ont été enregistrés au *PCO* après une exposition de $2h$ de l'AA2024 dans la solution corrosive, ce qui permet à l'interface d'atteindre un état stationnaire. Les tracés de Nyquist présentés dans la Figure III.13, montrent des boucles capacitives aplatis dans le domaine des hautes fréquences (*HF*) suivies de deux (ou plus) boucles inductives dans la région des basses fréquences (*BF*). Comme on peut le voir, les diamètres des boucles capacitives, en présence de l'extrait d'*AHA*, sont plus grands que ceux de la solution à blanc et augmentent avec l'augmentation de la concentration d'*AHA*. Ceci peut être expliqué par l'effet de blocage géométrique, évoqué ci-dessus, des molécules de l'inhibiteur sur la surface du matériau de telle sorte que l'impédance du substrat protégé AA2024 augmente davantage. Lors de l'ajout de l'inhibiteur *AHA* la réponse d'impédance change significativement dans le milieu acide chlorhydrique, montrant deux boucles capacitives dans son tracé de Nyquist. Des résultats similaires sont obtenus par les rapports précédents [17-18] qui expliquent qu'une boucle capacitive s'est formée en raison de la capacité de la double couche à des plages de fréquences plus élevées et que l'autre est due au processus continu d'adsorption-désorption à des fréquences plus basses. Ces boucles capacitives, attribuées au processus de corrosion, sont aplaties en raison de la rugosité et des hétérogénéités de la surface.

Les boucles inductives à des valeurs de basse fréquence sont censées être causées par le processus de relaxation des espèces intermédiaires chargées adsorbées en surface telles que H_{ads}^+ , Cl_{ads}^- ou des espèces inhibitrices. Lorsque ces intermédiaires sont fortement adsorbés, il en résulte un comportement inductif plus prononcé [19]. Les boucles inductives observées en présence de l'inhibiteur sont plus grandes qu'en son absence, ce qui suggère un rôle significatif de l'adsorption des espèces inhibitrices sur l'aluminium.

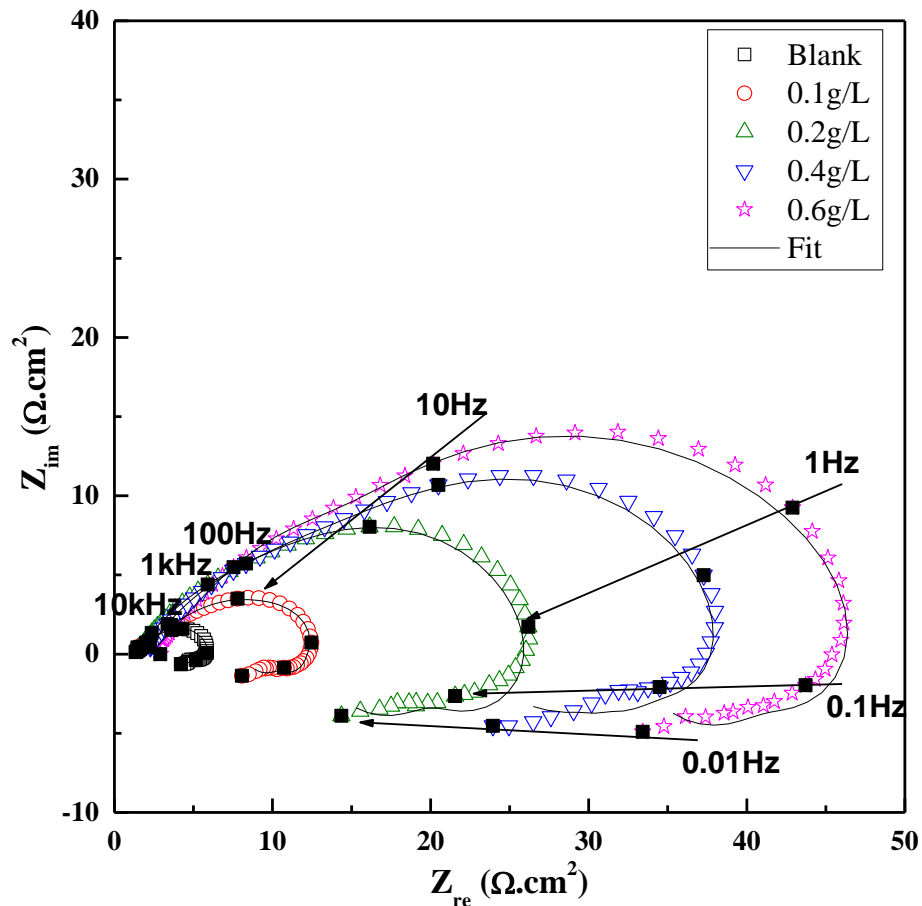


Figure III.13: Courbes de Nyquist de AA2024 après 2h d'immersion dans une solution d'acide HCl molaire sans et avec différentes concentrations d'extrait d'AHA.

Les courbes du module et de phase des tracés de Bode pour AA2024 dans du $HCl\ 1\ mol.L^{-1}$ contenant différentes concentrations d'extrait d' *AHA*, sont présentées dans la Figure III.14 (*a et b*). Comme on peut le voir, l'augmentation du module d'impédance (Fig. III.14.a) à basse fréquence confirme la protection plus élevée avec l'augmentation de la concentration d' *AHA*, qui est liée à l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'alliage. De plus, à partir de la Fig. III.14.c, il y a un pic monophasé à haute fréquence pour la solution vierge, bien ajusté avec un modèle de circuit équivalent à une constante de temps qui est lié au processus de transfert de charge et à basse fréquence une vallée ajustée avec trois constantes de temps liées aux boucles inductives.

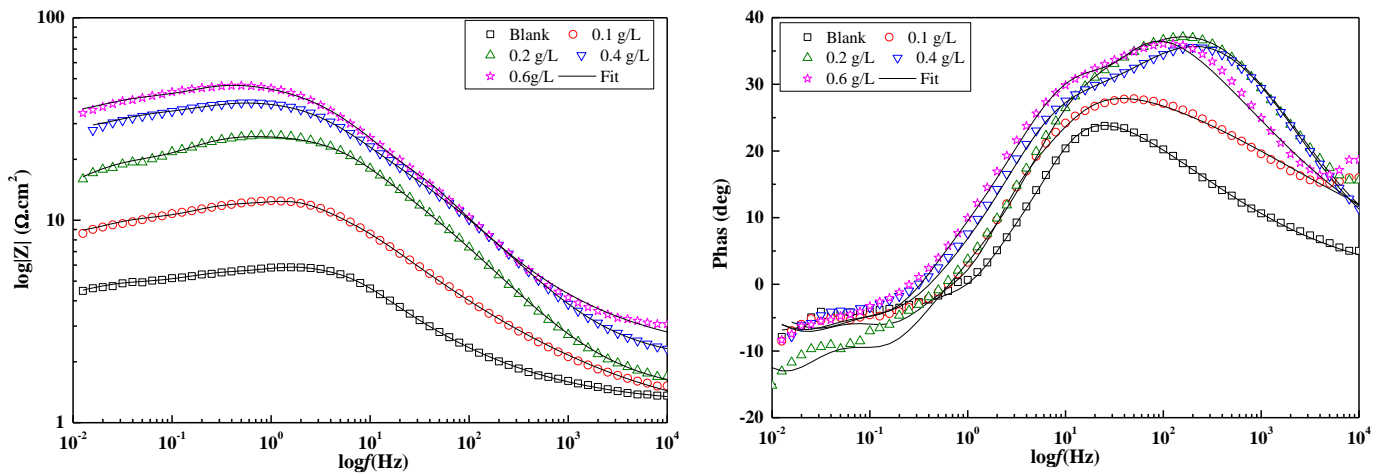


Figure III.14: Courbes de Bode (module et angle de phase) (b, c) de AA2024 après 2h d'immersion dans une solution d'acide HCl molaire sans et avec différentes concentrations d'EAAHA.

Pour les solutions contenant l'extrait, lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, des valeurs plus élevées de l'angle de phase de Bode et un élargissement des tracés de Bode avec un épaulement (2ème pic) sont observés, ce qui reflète la formation d'un film protecteur sur la surface de l'alliage AA2024 – T3 en raison de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur qui donne une réponse plus capacitive [17].

Les valeurs des paramètres d'impédance sont déduites des données d'impédance ajustées à l'aide du logiciel *ZSimpWin* 3.2.1, sur la base des circuits électriques équivalents indiqués dans la Figure II.15. Le circuit équivalent a été établi sur la base d'une connaissance générale des événements physiques qui peuvent se produire à l'interface. La meilleure concordance entre l'expérience et l'ajustement a été obtenue avec de petites valeurs de l'écart-type (*Chi-carré* inférieur à 10^{-3}) comme le montre le tableau III.9.

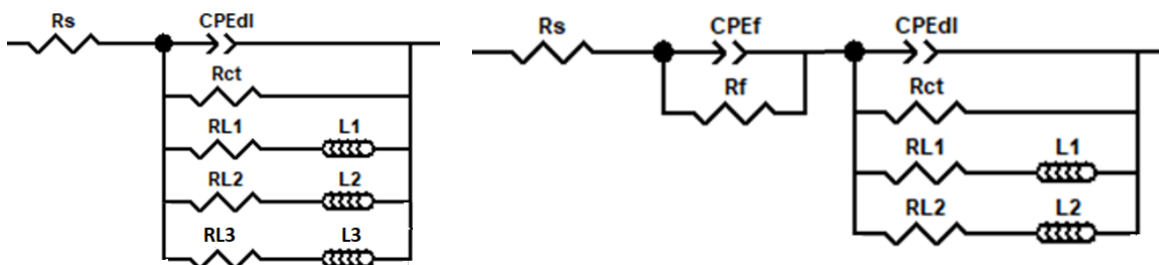


Figure III.15 : Circuits électriques équivalents. a) système non inhibé ; b) système inhibé

Le circuit équivalent permet d'identifier la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la résistance du film protecteur (R_f), l'élément à phase constante (CPE), défini par ses coefficients (n, Q), dus au comportement capacitif non idéal rencontré sur les interfaces hétérogènes, la résistance des éléments inductifs (R_L), et l'inductance (L). L , indique que l'échantillon AA2024 est toujours dissous en présence de l'inhibiteur [14, 20].

Les paramètres d'impédance et les valeurs d'efficacité d'inhibition obtenus à partir de l'ajustement des données SIE sont présentés dans le tableau III.9. Il est clair que les valeurs R_{ct} augmentent significativement et inversement aux valeurs (Q_{dl}) (capacité à double couche) avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Une grande valeur R_{ct} est obtenue en présence de 0.61 g.L^{-1} d'extrait d' AHA. Ceci est associé à un processus de corrosion plus lent résultant de l'adsorption des molécules de l'extrait et de sa couverture de la surface de l'AA2024 Les valeurs de R_f augmentent avec la concentration d' AHA et les valeurs de Q_{dl} diminuent à des fréquences plus élevées déduisant l'augmentation de l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface d'AA2024 La diminution de Q_{dl} , évidente dans le tableau III.9, indique une réduction de la surface active et elle est attribuée à la réduction de la constante diélectrique locale ou à l'amélioration du film de surface qui empêche le processus de transfert de charge à l'interface métal-solution.

Tableau III.9 : Paramètres électriques obtenus après fit avec le circuit équivalent (fig.III.15) des courbes de la SIE (fig.III.14).

	$C_{inh} (\text{g.L}^{-1})$				
	<i>blanc</i>	0.10193	0.20387	0.40774	0.61161
$R_s (\Omega.cm^2)$	1.25	1.5	1.7	2.31	2.7
$Q_f (\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n)$	-	-	0.000006	0.00217	0.0034
n	-	-	0.8	0.94	0.96
$R_f (\Omega.cm^2)$	-	-	1.4	19.98	16.75
$Q_{dl} (\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n)$	0.0283	0.0218	0.002	0.0019	0.0013
n	0.50	0.44	0.62	0.67	0.62
$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	5	12	26	33	46.5
$L_1 (H.cm^2)$	0.69	19.97	43.3	77.26	126.1

$R_{ind1} (\Omega.cm^2)$	11.53	30.09	73.44	82.19	141.5
$L_2 (H.cm^2)$	9.1	2.73	351.6	193.3	306.2
$R_{ind2} (\Omega.cm^2)$	14.05	33.79	39.25	11.1	48.31
$L_3 (H.cm^2)$	128.6	216.2	-	-	-
$R_{ind3} (\Omega.cm^2)$	10.01	27.79	-	-	-
χ^2	$2.19 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
$EI(\%)$	-	58.33	80.77	84.85	89.25

EI augmente avec la concentration d'inhibiteur jusqu'à $0.61 g.L^{-1}$, atteignant la valeur maximale de 89.25% qui est en bon accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation linéaire et des mesures de perte de poids.

III. Etude gravimétrique

III.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur

La perte de masse de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 dans $HCl 1 mol.L^{-1}$ en l'absence et en présence de différentes concentrations d'extrait AHA a été réalisée à température contrôlée après 2h d'immersion. La vitesse de corrosion V_{corr} et l'efficacité d'inhibition $EI\%$ ont été calculées à partir des équations II. 22 et II. 24, respectivement.

Les paramètres tels que la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'alliage AA2024 en fonction de la concentration en inhibiteur sont listés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Paramètres cinétiques calculés à partir des mesures de perte de poids pour AA2024 en absence et en présence d'extrait d' AHA après 2h d'immersion dans du HCl molaire à 298K.

C_{AHA} (g/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	θ	EI (%)
<i>blanc</i>	12.59	–	/
0.10193	3.662	0.71	70.91
0.20387	1.922	0.85	84.73

0.40774	1.080	0.91	91.42
0.61161	0.864	0.93	93.14

Les mesures de perte de masse réalisées pour l'alliage AA2024 en présence de l'extrait végétal (Tableau III.10) mettent en évidence une diminution de la vitesse de corrosion lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Ceci peut probablement s'expliquer par un effet bloquant des molécules présentes dans l'extrait sur les sites actifs de la surface de l'alliage. Une augmentation marquée de l'efficacité d'inhibition a été notée pour l'alliage AA2024 en présence de 0.61 g. L^{-1} d' *AHA*. Elle a ainsi atteint un maximum de 93.14%

III.2. Isotherme d'adsorption

La quantité d'une espèce adsorbée à la surface d'un matériau et son activité dans la solution à une température donnée sont reliées par une isotherme d'adsorption. Un mécanisme de réaction organo-électrochimique peut être décrit par des isothermes tels que les modèles de Langmuir, Frumkin, Freundlich et Temkin [21-24]. Par conséquent, la couverture de surface, θ , calculée à partir des mesures de perte de poids, en utilisant l'équation (II. 23), ont été utilisées pour démontrer le modèle qui reflète le mieux le processus d'adsorption de l'extrait d' *AHA* sur la surface AA2024 – T3.

La meilleure corrélation entre les fonctions isothermes et les résultats expérimentaux a été obtenue en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Puisque pour ce modèle, les interactions entre les espèces sont négligeables. Ainsi, l'adsorption est assurée par le blocage géométrique des sites avec une énergie relativement constante. Ainsi, nous avons supposé qu'un nombre fixe de sites existe à la surface de l'adsorbant. De plus, chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule [25]. La relation traduisant une telle adsorption est définie par l'équation III. 3.

Comme on peut le voir, le graphique $\frac{C}{\theta}$ vs. C , représenté sur la Figure III.16 est une ligne droite (la valeur de la pente et le coefficient de corrélation linéaire (R) sont tous deux proches de 1). Le modèle de mécanisme d'adsorption explique l'action inhibitrice de l'extrait d' *AHA* sur la corrosion de AA2024 – T3 en milieu $HCl 1 \text{ mol. L}^{-1}$ qui agit par la formation d'une barrière monocouche de composés actifs présents dans l'extrait d' *AHA* à la surface de l'aluminium. La

valeur K_{ads} de l'extrait d'AHA à 298K, obtenue à partir de l'intercept du tracé de l'isotherme de Langmuir (le linéaire C/θ vs. C) est de $4.47 L. g^{-1}$.

De plus, cette valeur constante a été directement utilisée pour calculer l'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}^0) des molécules d'inhibiteurs, par l'équation III.3 utilisée dans la partie 1 du chapitre 3.

Dans la présente étude, pour une température de 298 K, la valeur calculée de ΔG_{ads}^0 est de $-25.82 kJ.mol^{-1}$. Ce résultat suggère que les molécules de l'extrait d'AHA sont spontanément adsorbées par physisorption.

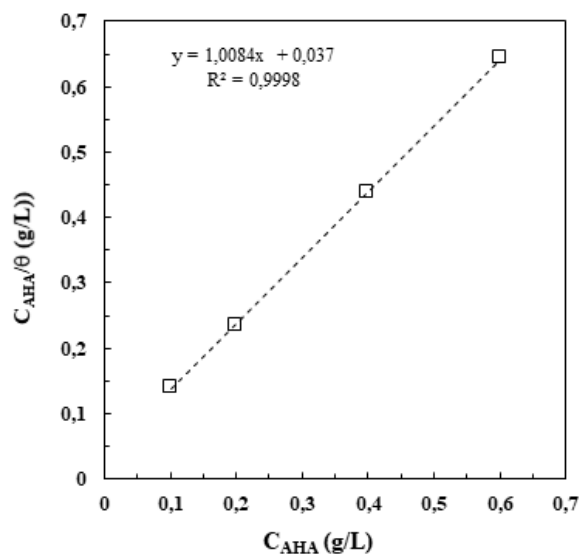


Figure III.16 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'AA2024 dans HCl 1 mol/L.

IV. Effet de synergie d'addition des ions KI

Le synergisme est le résultat de l'action combinée de différents composés dont l'effet total est supérieur à la somme des effets individuels. Il devient l'un des facteurs les plus importants du processus d'inhibition et constitue la base de toutes les formulations modernes d'inhibiteurs de corrosion. Le synergisme des inhibiteurs de corrosion est soit lié à l'interaction entre les composants des inhibiteurs, soit dû à l'interaction entre l'inhibiteur et l'un des ions présents dans la solution aqueuse [28, 29]. Il faut également noter que l'effet inhibiteur augmente dans l'ordre $Cl^- < Br^- < I^-$, ce qui suggère que les rayons des ions halogénures peuvent jouer un rôle crucial dans le processus [30]. L'effet synergique du mélange de l'extrait

d' *AHA* à 0.61 g.L^{-1} et de diverses concentrations de *KI* sur la corrosion de AA2024 dans du *HCl* molaire a été étudié en utilisant des mesures de perte de poids. La vitesse de corrosion et les efficacités d'inhibition obtenues à partir des mesures de perte de poids pour différentes concentrations de *KI* avec l'addition de 0.61 g.L^{-1} dans le *HCl* molaire sont listées dans le tableau III.4.

Tableau III.11 : Paramètres cinétiques calculés à partir des résultats de perte de masse de AA2024 – T3 en l'absence et en présence de l'extrait *AHA* après 2 h d'immersion dans *HCl* molaire à 298 K.

<i>C_{AHA}</i>	<i>KI</i>	<i>V_{corr}</i>	<i>EI</i>
(<i>g/L</i>)	<i>mmol/L</i>	(<i>mg/cm².h</i>)	(%)
0	0	12.59	/
0.61161	0	0.864	93.14
0.61161	1	0.625	95.03
0.61161	2	0.28	97.8

Les paramètres listés dans le tableau 4 montrent clairement l'action combinée de l'addition de différentes concentrations de *KI* à la solution molaire d'acide chlorhydrique contenant 0.61 g.L^{-1} de l'extrait d'*AHA*. En effet, on observe une nette diminution de la vitesse de corrosion de l'alliage et donc une augmentation de l'efficacité de l'inhibition. C'est-à-dire que l'addition des ions halogénures (I^-) augmente davantage les valeurs de l'efficacité d'inhibition. Cela suggère que plus la concentration de *KI* est élevée, plus (I^-) chargé négativement peut s'adsorber sur la surface chargée positivement de l' AA2024. En conséquence, l'effet synergique entre les molécules présentes dans l'extrait *AHA* et les ions (I^-) est démontré. L'efficacité maximale d'inhibition atteint 97.3% avec l'addition de 2 mmol.L^{-1} de *KI*.

V. Observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'effet de l'extrait d'AHA sur le processus de corrosion de AA2024 dans du *HCl* 1M a été examiné par les micrographies *MEB* des surfaces d'*Al* en l'absence et en présence de l'extrait d'AHA. L'image *MEB* de la surface fraîchement polie d'AA2024 a révélé des particules intermétalliques *PIM* de différentes tailles qui peuvent être classées selon leur composition déterminée par analyse *EDX* (Fig. III.17 a). Des particules riches en fer (incluant les phases *Al – Cu – Fe – Mn* et *Al – Cu – Fe – Mn – Si* [31]) ont été identifiées en plus des *PIM* associées à la phase *S* riche en magnésium (particules *Al₂CuMg*), ces dernières ayant une forme plus sphérique et une taille généralement plus petite ($< 10 \mu m$) que les premières. Après 2h d'immersion dans du *HCl* 1M, la surface de l'AA2024 apparaît sévèrement endommagée comme le montre la Fig.III.17b. La présence de plusieurs trous de tailles différentes montre que de nombreux *PIM* ont été complètement décapés après l'exposition à l'environnement corrosif. La disparition des rayures de polissage montre également que la corrosion n'est pas seulement due à la tranchée des *PIM* cathodiques ou à la dissolution des *PIM* anodiques, mais qu'une corrosion uniforme se produit également sur la surface AA2024 dans du *HCl* 1M. Après immersion dans la solution corrosive contenant 0.4 g/L d'extrait d'AHA, la surface semble beaucoup moins endommagée mais quelques trous sont encore identifiés sur l'image *MEB* de la Fig. III. 17c. Bien que quelques trous puissent encore être observés, la surface de l'AA2024 apparaît encore moins dégradée avec la concentration optimale (0.6 g/L) d'extrait d'AHA (Fig. III.17d). Le faible degré de dégradation de la surface de l'alliage en présence de l'extrait d'inhibiteur dans le milieu *HCl* est confirmé par les rayures de polissage encore visibles sur les images *MEB*. Par conséquent, même si les molécules de l'extrait ralentissent principalement le processus cathodique, les images *MEB* montrent que la dissolution de l'aluminium dans le *HCl* 1M était fortement réduite en présence de l'extrait aqueux AHA.

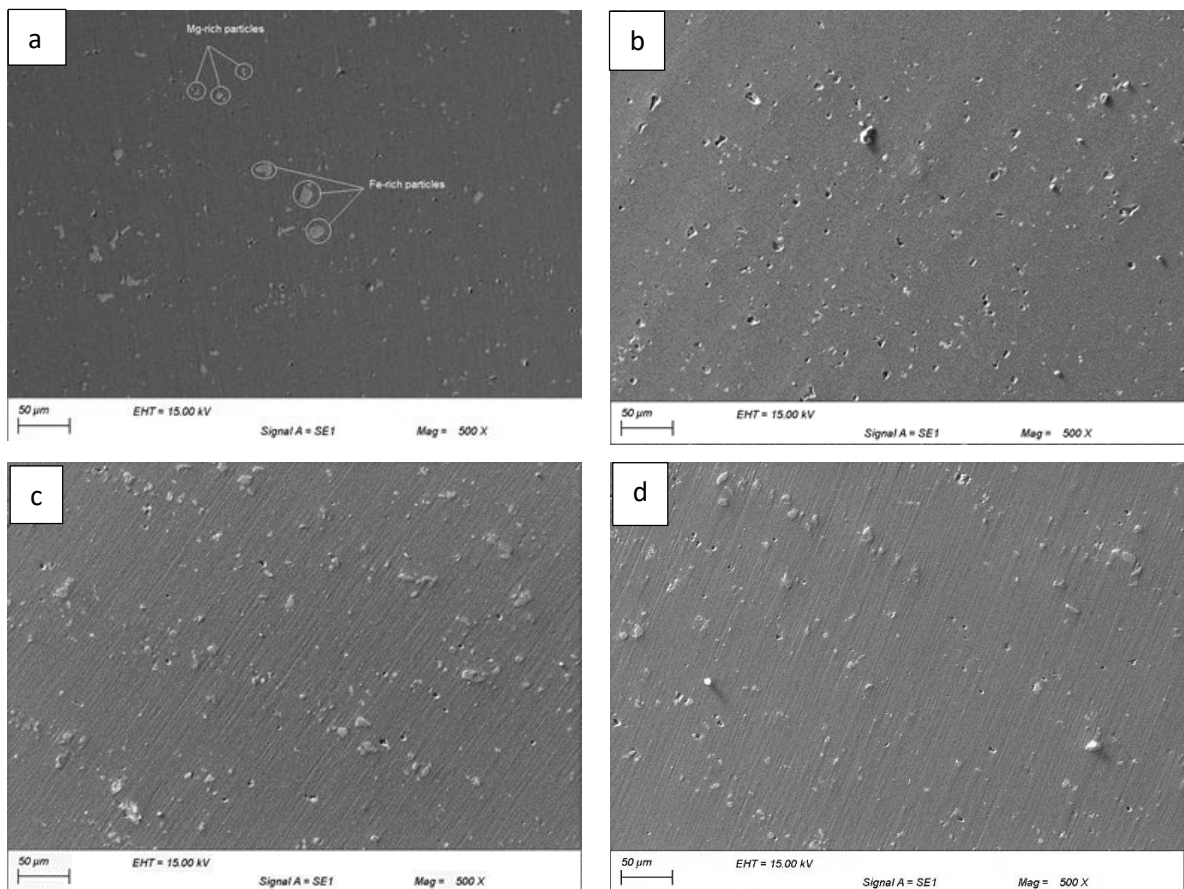


Figure III.17 : Imagerie MEB de la surface de l'AA2024; (a) Avant immersion; (b) après 2h d'immersion dans HCl 1mol/L; (c) après 2h d'immersion dans HCl 1mol/L + 0.3 g/L⁻¹ EAAHA ; (d) après 2h d'immersion dans HCl 1mol/L + 0.6 g/L⁻¹ EAAHA.

VI. Conclusion

L'analyse phytochimiques de l'extrait aqueux de *Artemisia herba alba* par chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse a permis de détecter 80 composés. La plupart de ces composés sont des sesquiterpénoïdes.

Les mesures de perte de masse ont indiqué que l'efficacité d'inhibition (*EI* %) augmente avec la concentration de *EAAHA* et atteint un maximum de 93.1% pour une concentration de 0.61 g.L⁻¹ de l'extrait. Les études du processus d'adsorption ont montré un processus d'adsorption de type Langmuir (physisorption), établi par la valeur de l'énergie d'adsorption

($\Delta G^{\circ}_{ads} = -25.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298K). Les images MEB montrent que la dissolution de l'alliage d'aluminium dans la solution molaire de l'acide chlorhydrique a été fortement réduite en présence de l'extrait AHA ce qui confirme la formation d'une barrière protectrice adsorbée des molécules présentes dans l'extrait. Les études de polarisation ont montré que L'extrait d'AHA influence fortement la partie cathodique de la courbe de polarisation et donc agit principalement comme un inhibiteur à caractère cathodique. Les mesures de la SIE montrent que la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration en inhibiteur jusqu'à atteindre l'efficacité maximale de 89.3% pour une concentration de 0.6 g/L^{-1} . L'addition de KI aux solutions d'étude montre l'effet synergique entre les molécules présentes dans l'extrait AHA et les ions I^- . L'efficacité maximale d'inhibition atteint 97.3% avec l'addition de 2 mmol/L de KI.

Références bibliographiques

Références

- [1] A. A. Ahmed, M. Abou-El-Ela, J. Jakupovic, AA Seif El-Din, N. Sabri, Eudesmanolides and other constituents from *Artemisia herba-alba*, *Phytochem*, 29 11 (1990) 3661-3663.
- [2] N. A. Saleh, S. I. El-Negoumy, M. M. Abou-zaid, Flavonoids of *Artemisia judaica*, *A. monosperma* and *A. herba-alba*. *Phytochem*, 26 11 (1987) 3059-3064.
- [3] S. Bourgou, I. B. Rebey, K. Mkadmini, H. Isoda, R. Ksouri, W. M. Ksouri, LC-ESI-TOF-MS and GC-MS profiling of *Artemisia herba-alba* and evaluation of its bioactive properties, *Food. Res. Inter.*, 99 (2017) 702-712.
- [4] C. M. A. Brett, On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution, *Corros. Sci.*, 33 (1992) 203–210.
- [5] H. A. El-Dahan, T. Y. Soror, R. M. El-Sherif, Studies on the inhibition of aluminum dissolution by hexamine–halide blends, *Mater. Chem. Phys.*, 89 (2005) 260–267.
- [6] S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E. E. Abd El Aal, A. Farouk, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, *Corros. Sci.*, 68 (2013) 1–13.
- [7] S. Kshama Shetty, A. Nityananda Shetty, Eco-friendly benzimidazolium based ionic liquid as a corrosion inhibitor for aluminum alloy composite in acidic media, *J. mol. Liq.*, 225 (2017) 426–438.
- [8] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966).
- [9] P. L. Cabot, F. A. Centellas, J. A. Garrido, E. Pérez, H. Vidal, Electrochemical study of aluminium corrosion in acid chloride solutions, *Electrochim. Acta.*, 36 (1991) 179–187.
- [10] C. Trinidad, J. Światowska, S. Zanna, A. Seyeux, D. Mercier, R. Viroulaud, P. Marcus, Effect of surface preparation treatments on copper enrichment on 2024 aluminium alloy surface, *App. Surf. Scien.*, 560 (2021) 149991.
- [11] F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements, *corrosion*, 29 10 (1973) 397-402.

- [12] J. R. Scully, Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates, *Corrosion*, 56 02 (2000).
- [13] C. Wagner, W. Traud, Additive hypothesis for oxidation-reduction reactions, *Z. Electrochem.*, 44 (1938) 391.
- [14] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.
- [15] M. Stern, E. D. Weisert, Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate, *Proc. Am. Soc. Test Mater.*, 59 (1959) 1280.
- [16] C. Vargel, Corrosion of Aluminium, Elsevier B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 2004.
- [17] K. V. Shenoy, P. P. Venugopal, P. R. Kumari, D. Chakraborty, Effective inhibition of mild steel corrosion by 6-bromo-(2,4-dimethoxyphenyl)methylidene]imidazo [1,2-a]pyridine-2-carbohydrazide in 0.5 M *HCl*: Insights from experimental and computational study, *J. Mol. Struct.*, 1232 (2021) 130074.
- [18] C. M. Fernandes, L. X. Alvarez, N. E. dos Santos, A. C. Maldonado Barrios, E. A. Ponzio, Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1h-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses, *Corros. Sci.*, 149 (2019) 185–194.
- [19] M. A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E. E. F. El-Sherbini, R. S. Bayyomi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochim. Acta.*, 52 11 (2007) 3588-3600.
- [20] W-J. Lee, Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1 M HNO_3 solution, *Mater. Sci. Eng.*, A348 1-2 (2003) 217-226.
- [21] K. Aramaki, N. Hackerman, Inhibition Mechanism of Medium-Sized Polymethyleneimine, *J. electrochem. Soc.*, 116 5 (1969) 568-574.
- [22] S. Deng, X. Li, Inhibition by Jasminum nudiflorum Lindl. Leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.*, 64 (2012) 253.

- [23] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *J. Chem.*, (2017) 1–11.
- [24] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition by tetradecylpyridinium bromide of the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 53 4 (2011) 1529–1536.
- [25] R. F. V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubin, S. M. I. Agostinho, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, *J. Electroanal. Chem.*, 472 (1999) 112–119.
- [26] A. K. Singh, M. A. Quraishi, Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.*, 53 4 (2011) 1288–1297.
- [27] A. I. Obike, K. J. Uwakwe, M. C. Ebeagwu, P. C. Okafor, E. C. Ogili, Thermodynamic and Kinetic Studies of Powerful Eco Friendly Green Inhibitors; *Costus afer*, *Uvaria chamae* and *Xylopiya aethiopia* for the Control of Mild Steel Corrosion in HCl Solution, *J. Phys. Chem. Biophys.*, 8 (2018) 264.
- [28] A. Y. Musa, A. A. H.Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, E. P. Chee, Inhibition of aluminum corrosion by phthalazinone and synergistic effect of halide ion in 1.0 M HCl, *Curr. Appl. Phys.*, 121 (2012) 325–330.
- [29] M. M. Solomon, S. A. Umoren, Electrochemical and gravimetric measurements of inhibition of aluminum corrosion by poly (methacrylic acid) in H₂SO₄ solution and synergistic effect of iodide ions, *Measurement*, 76 (2015) 104–116.
- [30] S. A. Umoren, U. F. Ekanem, Inhibition of Mild Steel Corrosion In H₂SO₄ using Exudate Gum *Frompachylobus Edulis* and Synergistic Potassium Halide Additives, *Chem. Eng. Comm.*, 197 10 (2010) 1339–1356.
- [31] A. Boag, A. E. Hughes, N. C. Wilson, A. Torpy, C. M. MacRae, A. M. Glenn, T. H. Muster, How complex is the microstructure of AA2024-T3, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1565–1568.

Chapitre IV

*Influence des composés phénoliques de
l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de
l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu
NaCl 0.05 mol/L.*

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Dans ce chapitre IV, nous allons voir le rôle du solvant dans l'extraction des différentes molécules de l'Artemisia Herba Alba et l'influence de ses dernières sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 dans le milieu *NaCl* 0.05 mol/L.

L'étude comporte deux majeures parties, la première traite les résultats de l'étude électrochimique obtenus de l'étude électrochimique de l'alliage AA2024 – T3 dans *NaCl* 0.05 mol/L en présence des molécules de différents solvants d'extraction et à différents temps d'immersion (allant de 1h à 96h) dans *Cl* 0.05 mol/L, la deuxième partie regroupe les résultats de l'étude morphologique et microstructurale de l'alliage AA2024 – T3 en présence des différents extraits dans un milieu faiblement chloruré.

I. Etude électrochimique

I.1. Résultats de la SIE du système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence 1g/L des différents extrait de AHA après 1h et 24h d'immersion

Dans le but de comprendre l'action des inhibiteurs des extraits d'AHA sur l'inhibition de la corrosion de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05mol/L, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été faite après 1h et 24h d'immersion.

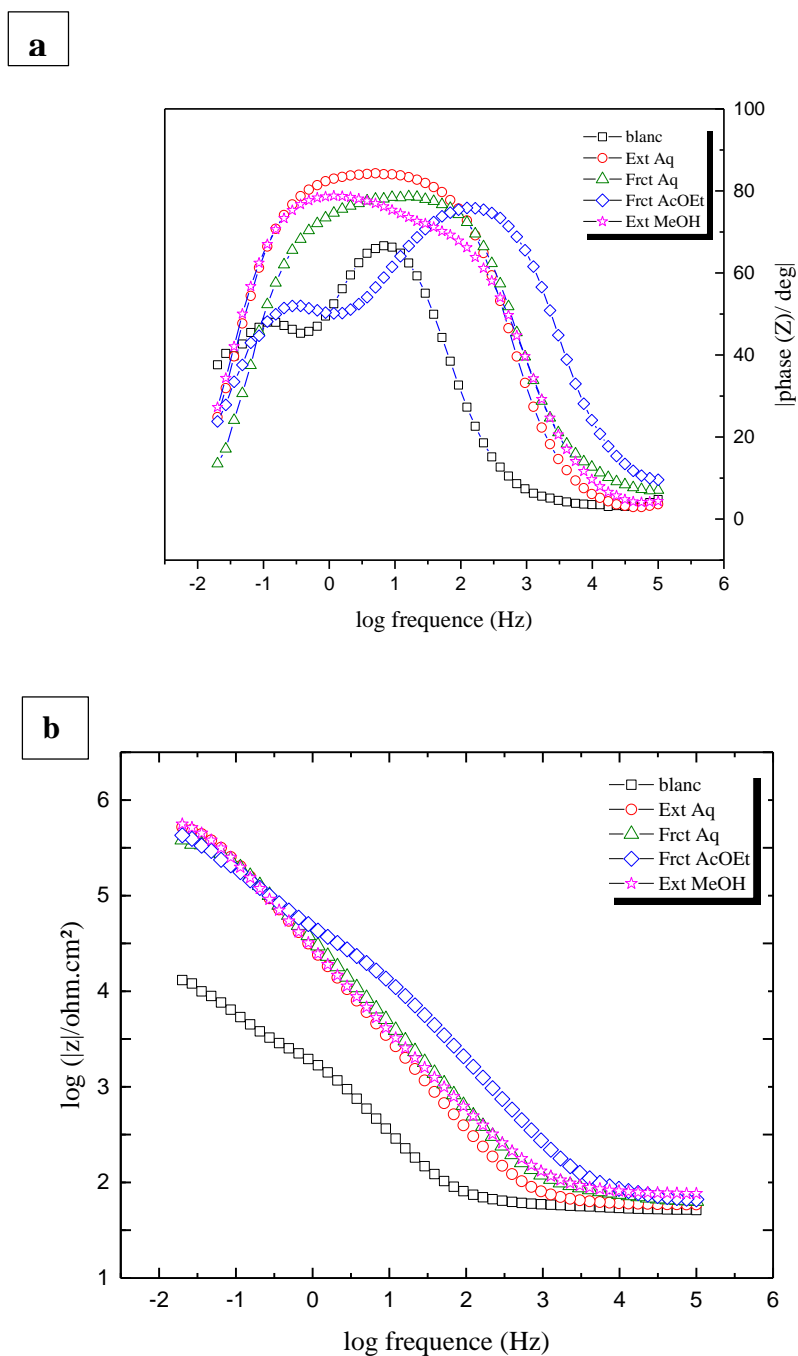


Figure IV. 1 : (a) diagramme de phase (b) module de bode après 1h d'immersion de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L sans et avec les extraits d'AHA.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Les figures IV. 1a et IV. 1b regroupent les diagrammes de phase et les modules de Bode des systèmes l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L sans / avec la présence des différents extraits d'AHA.

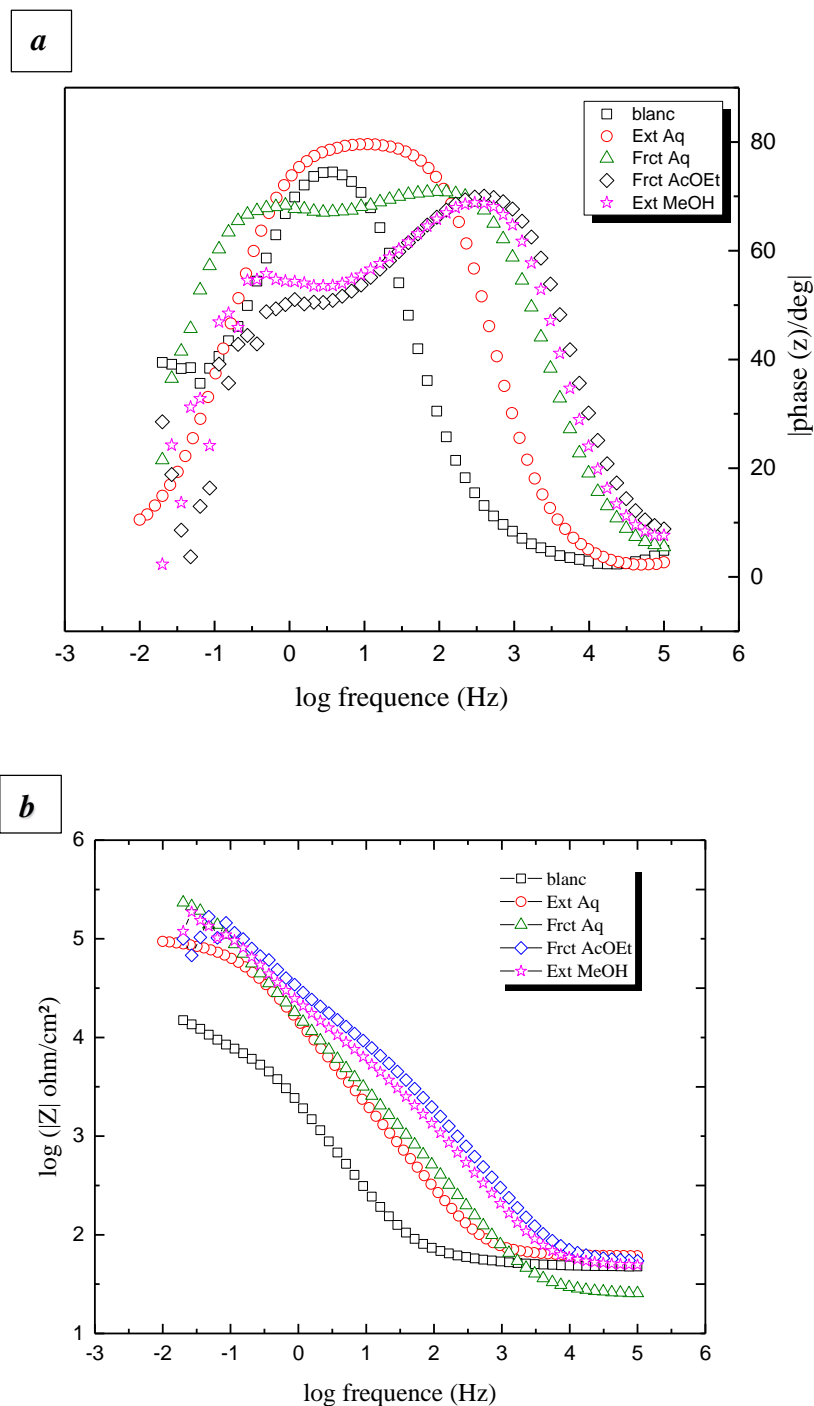


Figure IV. 2 : (a) diagramme d'angle de phase (b) module de Bode après 24h d'immersion de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L sans et avec les extraits d'AHA.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Les figures IV.1 et IV.2 montrent les diagrammes de Bode après l'immersion de l'AA2024 – T3 aux solutions de NaCl 0.05 mol/L avec et sans inhibiteur de corrosion. Les tracés du module d'impédance (Fig. IV. 1b et IV. 2b) montrent que l'AA2024 – T3 a le module d'impédance le plus bas après 1 heure et 24 heures d'exposition à la solution du blanc. Les valeurs du module d'impédance ont augmenté de plus d'une magnitude lorsque l'alliage a été exposé aux solutions avec inhibiteurs après 1h par rapport à l'échantillon sans inhibiteur. Ceci souligne les excellentes propriétés inhibitrices intrinsèques de ces inhibiteurs de corrosion. Les courbes d'angle de phase de Bode après 1h et 24h d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L sont affichées dans les Fig. IV. 1a et IV. 2a. Le tracé de l'angle de phase de l'échantillon exposé à la solution sans inhibiteur montre deux constantes de temps, La première à haute fréquence pourrait être attribuée pour la réaction de transfert de charge pendant le processus de corrosion se produisant à l'interface métal/oxyde/électrolyte. Le transfert de charge se produit par la formation de Al^{3+} , OH^- et O_2^- à l'interface métal/film d'oxyde /électrolyte. La deuxième dans la région des basses fréquences pourrait être due à la diffusion d'ions ou à la pénétration d'électrolyte à travers la couche de produit de corrosion/inhibiteur [1].

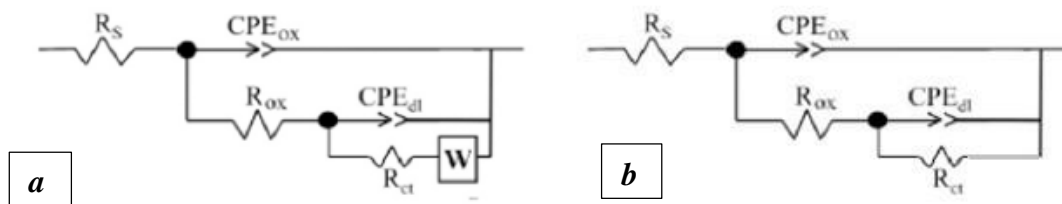


Figure IV. 3 : Circuit électrique équivalent des systèmes (a) sans (b) avec inhibiteur.

R_s : résistance de la solution.

R_{ox} (R_f): résistance du film de surface (oxyde).

Q_{ox} : capacitance du film d'oxyde CPE .

R_{ct} : résistance de transfert de charge.

Q_{dc} : capacitance de la double couche (CPE_{dc}).

W : résistance de Warburg.

L'élément de Warburg est dû au processus de diffusion (des fractions corrosives, c'est-à-dire l'oxygène) à travers la couche d'oxyde d'aluminium de surface. La CPE a été introduite pour expliquer la boucle capacitive dépressive due au comportement non-idéal de la surface d'aluminium hétérogène.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Tableau IV. 1 : Paramètres électriques de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L sans inhibiteur après 1h et 24h.

<i>Solution NaCl 0.05mol/L</i>	1h	24h
<i>R sol (Ωcm²)</i>	75.43	51.39
<i>Q(CPE Oxide) (S.sⁿ/cm²)</i>	59.71e – 6	–
<i>n oxide</i>	0.901 8	–
<i>R oxide (Ωcm²)</i>	4 938	–
<i>Q (CPE dc) (S.sⁿ/cm²)</i>	0.309 2e – 3	73.93e – 6
<i>C_{dc} (S.sⁿ/cm²)</i>	30.92e – 5	8.22e – 5
<i>n_{dc}</i>	1	0.938 4
<i>R tc (Ωcm²)</i>	6 493	6 350
<i>Rp (Ωcm²)</i>	11431	6 350
<i>W Ohm.cm².s^{-1/2}</i>	390.6	3000
<i>χ²</i>	1.052e – 2	9.1e – 2

Tableau IV.2. Paramètres électriques de l'AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L des extraits AHA après 1h

	1h			
	<i>Extrait aqueux</i>	<i>Extrait MeOH</i>	<i>Fraction aqueuse</i>	<i>Fraction acétate d'éthyle</i>
<i>R sol (Ωcm²)</i>	60	80.44	41.165	60.42
<i>Q(CPE inh) (S.sⁿ/cm²)</i>	4.996e – 6	5.289e – 6	4.961e – 6	1.986e – 6
<i>n oxide</i>	0.9455	0.888 1	0.906 1	0.891 9
<i>R inh (Ωcm²)</i>	1448	4 513	37 978	31 690
<i>Q (CPE dc) (S.sⁿ/cm²)</i>	0.637 3e – 6	1.146e – 6	1.136e – 6	6.838e – 6
<i>n dc</i>	0.9047	0.975 1	0.769 6	0.730 2

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

R_{tc} (Ωcm^2)	0.59e6	715 203	199092.5	416800
R_p	591448	719716	237070.5	448490
W Ohm.cm².s^{-1/2}	–			
χ^2	4.3.10 ⁻²	2.059e ⁻²	2.8e ⁻²	3.514e ⁻²

Tableau IV.3 : Paramètres électriques de l'AA2024 dans NaCl 0.05 mol/L en présence des extraits d'AHA après 24h.

<i>Solution NaCl 0.05 mol /L en présence de</i>	<i>24h</i>			
	<i>Extrait aqueux</i>	<i>Extrait MeOH</i>	<i>Fraction aqueuse</i>	<i>Fraction acétate d'éthyle</i>
R_{sol} (Ωcm^2)	80.58	47.66	25.415	52.35
$Q(CPE_{inh})$ ($F S s^n . cm^{-2}$)	6.484e ⁻⁶	3.068e ⁻⁶	4.51e ⁻⁶	2.069e ⁻⁶
n_{oxide}	0.919 2	0.856 5	0.846 1	0.856 9
R_{inh} (Ωcm^2)	139 588	9 032	14655	13 028
$Q(CPE_{dl})$ ($S s^n . cm^{-2}$)	21.93e ⁻⁶	8.012e ⁻⁶	2.333e ⁻⁶	5.964e ⁻⁶
n_{dl}	0.3184	0.756 3	0.855	0.765 4
R_{tc} (Ωcm^2)	160 748	169 764	291035.5	125 660
R_p	300336	178796	305690.5	138688
χ^2	9.733e ⁻³	2.3e ⁻²	5.8e ⁻²	6.91e ⁻²

I.2. Polarisation potentiodynamique du système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence 1g/L des différents extrait de AHA

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans la plage de potentiel à ± 400 mV par rapport au potentiel du circuit ouvert sur deux échantillons différents pour les parties cathodiques et anodique et ce afin de caractériser l'effet de différents extraits de l'AHA sur les réactions anodiques et cathodiques partielles de l'électrode.

La technique de polarisation en courant continu ne peut pas être utilisée dans le cas de l'AA2024 – T3 comme une technique quantitative en raison du caractère localisé de l'attaque de corrosion. Le potentiel de formation de piqûres se situe dans ce cas en dessous du potentiel de corrosion et aucune pente de Tafel n'est observée dans la branche anodique. La polarisation cathodique ne suit pas non plus la loi de Tafel en raison des limitations de diffusion de la réaction de réduction de l'oxygène. Cependant, la polarisation potentiodynamique peut être utilisée pour une étude qualitative de différents inhibiteurs sur les processus cathodiques et anodiques [2].

Les figures (IV.4a) et (4b) montrent les courbes de Tafel obtenues après 1h et 24h, respectivement, d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L en présence et en absences des différents extraits de l'AHA. Les branches cathodiques des courbes de polarisation potentiodynamique illustrent la réduction limitée par diffusion de l'oxygène dissous.

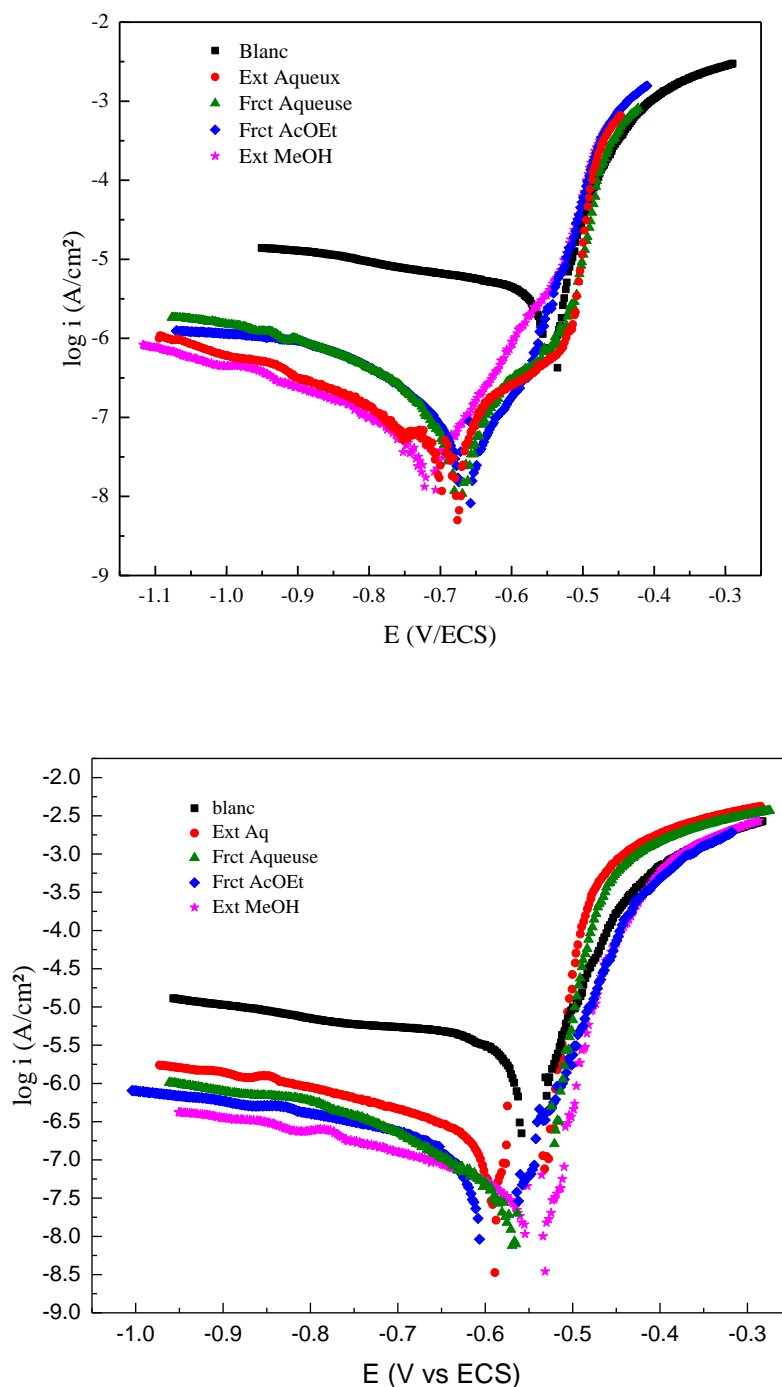


Figure IV.4 : Courbes de Tafel après (a) 1h (b) 24h d'immersion de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence des différents extraits.

D'après plusieurs auteurs dans la littérature, la réduction de l'oxygène sur les intermétalliques riches en cuivre est probablement le principal processus cathodique sur AA2024 – T3 à des potentiels cathodiques plus faibles [3 – 5]. Après 1h d'immersion, la présence des inhibiteurs déplace le potentiel de piqûre *Epit* de 100 à 150 mV vers des valeurs

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

plus nobles. Les densités de courant de corrosion pour les systèmes inhibés diminuent de plus d'une décade de magnitude.

Tableau IV.4: Paramètres électrochimiques 1h d'immersion.

Solution	$-Bc$ (mV/dec)	I_{corr} (μA)	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	EI (%)
Blanc	674	4	-542	-	-
MeOH (1g/l)	388	0.08	-715	-549	98
Frct AcOEt (1g/l)	350	0.22	-665	-574	94.5
Frct Aq (1g/l)	281	0.155	-674	-522	96.12
Ext Aq (1g/l)	329	0.093	-687	-530	97.67

Après 24h d'immersion les densités de courant de corrosion des systèmes inhibés restent faibles. Cependant, on observe une diminution forte dans les courants de corrosion de l'AA2024 – T3 en présence de l'extrait Méthanol et sa fraction Acétate d'éthyle, plus d'une décade de magnitude comparé au système non inhibé.

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques après 24h d'immersion.

Solution	$-Bc$ (mV /dec)	I_{corr} (μA)	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	EI (%)
Blanc	738	3.55	-546	-	-
MeOH (1g/l)	400	0.056	-550	-	98
Frct AcOEt (1g/l)	583	0.17	-585	-	95
Frct Aq (1g/l)	425	0.18	-544	-	94.9
Ext Aq (1g/l)	416	0.21	-551	-	94.1

Ceci montre que les molécules présentes dans les extraits interagissent bien avec l'alliage d'aluminium 2024 – T3 et en particulier avec les sites cathodiques de l'alliage. Ces résultats confirment les résultats obtenus avec la SIE.

II.3. EFFET DU TEMPS D'IMMERSION (SIE)

Les paramètres d'impédance pour la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 dans une solution de 0,05 mol/L en présence et en l'absence d'inhibiteurs sont présentés dans le tableau IV. 6 et la figure IV. 5 montrent que la présence d'inhibiteurs dans le milieu de corrosion

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

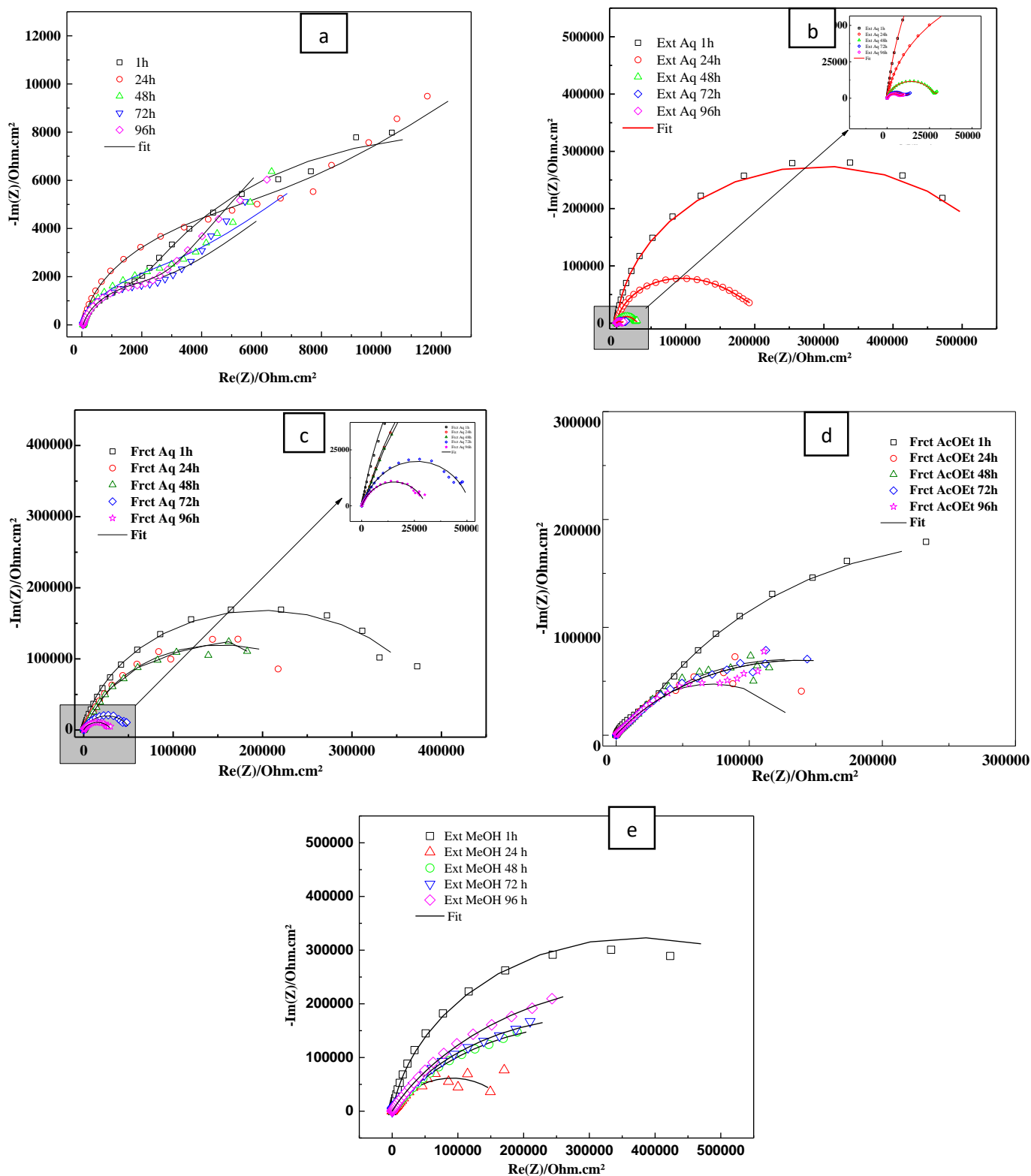


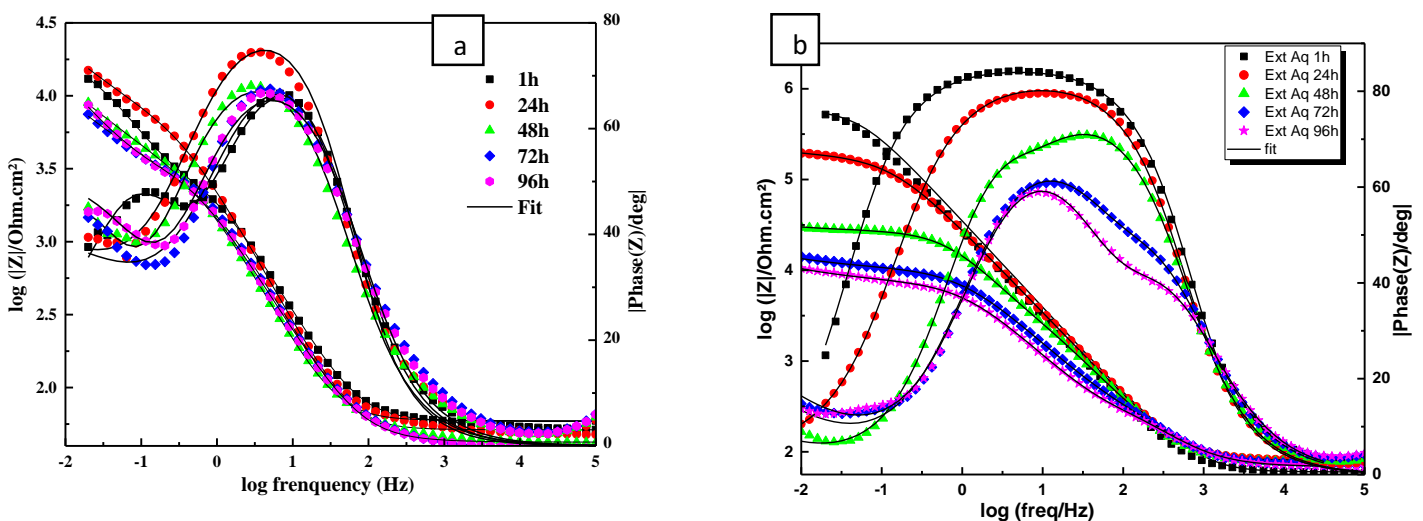
Figure IV. 5. Tracés de Nyquist de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L en l'absence et en présence des inhibiteurs à différents temps d'immersion (a) NaCl 0.05mol/L ; (b) NaCl 0.05mol/L+ Ext Aq AHA ; (c) NaCl 0.05mol/L+ Frct Aq AHA ; (d) NaCl 0.05mol/L+ Frct AcOEt ; (e) NaCl 0.05mol/L+ Ext MeOH AHA

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

diminue la vitesse de corrosion, comme l'indique l'augmentation du diamètre des boucles semi-circulaires des diagrammes de Nyquist. Une tendance similaire est également indiquée par l'augmentation des valeurs R_p pour la corrosion de l'alliage en présence des composés inhibiteurs. Les faits susmentionnés témoignent de l'action inhibitrice des composés inhibiteurs.

La figure IV.5(a) montre que le diamètre de la boucle capacitive diminue avec l'augmentation du temps d'immersion, ce qui s'explique par la dissolution accrue de la couche d'oxyde protectrice à la surface de l'alliage, entraînant une augmentation de la corrosion à la surface de l'alliage. La même tendance est reflétée par la diminution des valeurs R_p avec le temps d'exposition, comme le montre le tableau IV. 6.

En présence d'inhibiteurs, comme le montrent les figures IV.5(b – e), deux cas sont présents, le premier cas concerne l'extrait aqueux et la fraction aqueuse de l'extrait MeOH de l'AHA. L'augmentation initiale du diamètre des boucles peut être attribuée à l'adsorption croissante des molécules présentes dans les deux extraits avec le temps sur la surface de l'alliage. La diminution du diamètre des boucles au fur et à mesure de l'augmentation du temps d'exposition peut être due à la désorption ultérieure des molécules de la surface de l'alliage et également à l'augmentation de la corrosion sur les zones relativement petites de la surface de l'alliage qui ne sont pas couvertes par les couches d'inhibiteur. Cependant, en présence de l'extrait au méthanol et sa fraction à l'acétate d'éthyle, après une diminution initiale du diamètre de la boucle capacitive entre 1h et 24 h, le diamètre augmente dans le cas de l'extrait MeOH ou reste constant dans le cas de la fraction AcOEt après une prolongation de l'exposition jusqu'à 96 h.



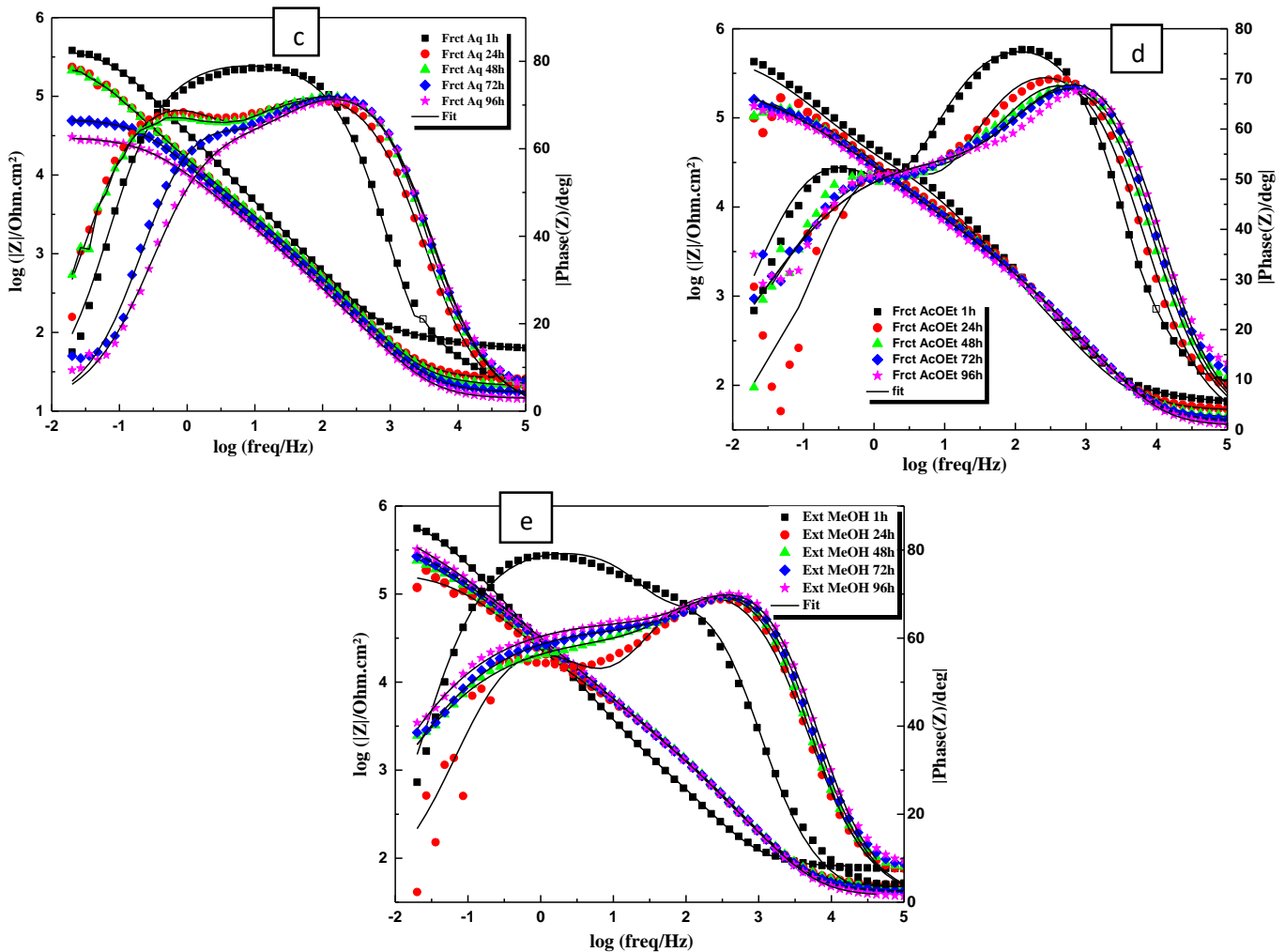


Figure IV.6. tracés de magnitude et angle de phase du diagramme de Bode de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L en l'absence et en présence des inhibiteurs à différents temps d'immersion (a) NaCl 0.05mol/L ; (b) NaCl 0.05mol/L+ Ext Aq AHA ; (c) NaCl 0.05mol/L+ Frct Aq AHA ; (d) NaCl 0.05mol/L+ Frct AcOEt ; (e) NaCl 0.05mol/L+ Ext MeOH AHA

La limite inévitable des tracés de Nyquist est qu'ils ne montrent pas les fréquences exactes auxquelles les valeurs d'impédance sont mesurées. Cette limitation est compensée par les diagrammes de Bode, qui affichent le comportement de l'impédance du système en fonction de la fréquence. La figure IV. 6 représente les diagrammes de Bode en magnitude et en angle de phase pour la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 dans une solution de NaCl à 0.05mol/L en l'absence et en présence des quatre inhibiteurs, à différents temps d'exposition. Les courbes d'amplitude montrent que le module d'impédance à basse fréquence ($|Z|$), qui mesure la protection contre la corrosion, a augmenté en présence des quatre inhibiteurs. De même, il est également observé que le maximum de phase à fréquence moyenne (θ_{max})

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

augmente en présence des inhibiteurs. Le comportement à moyenne fréquence est dû à la diffusion à travers les films de surface et, par conséquent, l'augmentation de θ_{max} implique un meilleur effet de barrière des couches d'inhibiteurs contre la corrosion[6] .

Tableau IV. 6 : Paramètres électriques de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence des extraits d'AHA à différents temps d'immersion

Milieu	Temps (h)	Rf (Ωcm^2)	Rtc (Ωcm^2)	Rp (Ωcm^2)	Cdc ($S. cm^{-2} s^n$)	n	IE (%)
NaCl 0.05 mol/L	1	4 938	6 493	11431	30.9 2e – 5	1	-
	24	–	6 350	6 350	8.22e – 5	0.9384	–
	48	–	2 988	2 988	12.11e – 5	0.9192	-
	72	–	2 468	2 468	11.33e – 5	0.8999	-
	96	–	3 975	3 975	15.21e – 5	0.8496	-
Extrait aqueux AHA	1	1448	590000	591448	0.631e – 6	1	98.07
	24	139 588	160 748	300336	24.43e – 6	0.8247	97.87
	48	11 606	15 477	27083	3.606e – 6	1	88.97
	72	655	9 732	10387	12.98e – 6	0.8292	76.24
	96	435.1	6 952	7387.1	11.14e – 6	0.8698	46.19
Frct Aqueuse AHA	1	37 978	199092.5	237070.5	0.78e – 6	0.7696	94.30
	24	14655	291035.5	305690,5	3.92e – 6	0.855	97.92
	48	10048.5	292755.5	302804	5.14e – 6	0.8012	99.01
	72	6622,5	44881.5	51504	5.62e – 6	0.8245	95.21
	96	3697	26954	30651	8.23e – 6	0.6944	87.03
Frct AcOEt AHA	1	31 690	416800	448490	9.28e – 6	0.7302	97.89
	24	13 028	125 660	138688	7.48e – 6	0.7654	95.42
	48	6 150	256 950	263100	16.74e – 6	0.601	98.86
	72	3 632	278 957	282589	18.26e – 6	0.5610	99.12
	96	3 383	278 754	282137	20.54e – 6	0.5628	98.59
	1	4 513	715 203	719716	2.89e – 6	0.9751	98.41

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Extrait MeOH AHA	24	9 032	169 764	178796	$10.58e - 6$	0.7563	96.45
	48	3 774	607 734	611508	$9.51e - 6$	0.5876	99.51
	72	2 891	632 249	635140	$8.23e - 6$	0.6100	99.61
	96	2 875	851 313	854188	$8.11e - 6$	0.6190	99.53

Les tracés des angles de phase montrent qu'en l'absence d'inhibiteurs, le spectre d'impédance présente deux constantes de temps à environ 0,1 Hz et 10 Hz. Ces deux constantes de temps peuvent être attribuées au processus de transfert de charge électronique à travers la double couche à l'interface et à la couche d'oxyde native [7,8] En présence d'inhibiteurs, la seconde constante de temps associée au tracé de l'angle de phase de Bode s'étend sur une large gamme de fréquences (Fig. IV. 6(b – e)), révélant qu'elle est composée à la fois de la résistance de la couche d'inhibiteur adsorbée et de la résistance de la couche d'oxyde d'aluminium natif. L'écart de fréquence de l'angle de phase est maximal en présence de l'extrait MeOH et de la fraction AcOEt par rapport à ceux en présence de l'extrait aqueux et de la fraction aqueuse de l'extrait MeOH.

II. Etude morphologique et microstructurale

II.1. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L (sans inhibiteur)

a) Période d'immersion 30min

Dans le but de comprendre le mécanisme de protection des inhibiteurs présents dans les extraits d'AHA contre la corrosion de l'AA2024 – T3 dans le milieu d'étude NaCl 0.05mol/L, une étude morphologique microstructurale détaillée a été réalisée avant et après immersion de l'alliage dans la solution corrosive.

Trois sites choisis arbitrairement ont été étudiés par imagerie et par analyse élémentaire. Les figures IV. 7, IV. 9 et IV. 11 illustrent les sites 1, 2 et 3, respectivement, de l'AA2024 – T3 avant et après immersion dans la solution NaCl 0.05mol/L en absence d'inhibiteur.

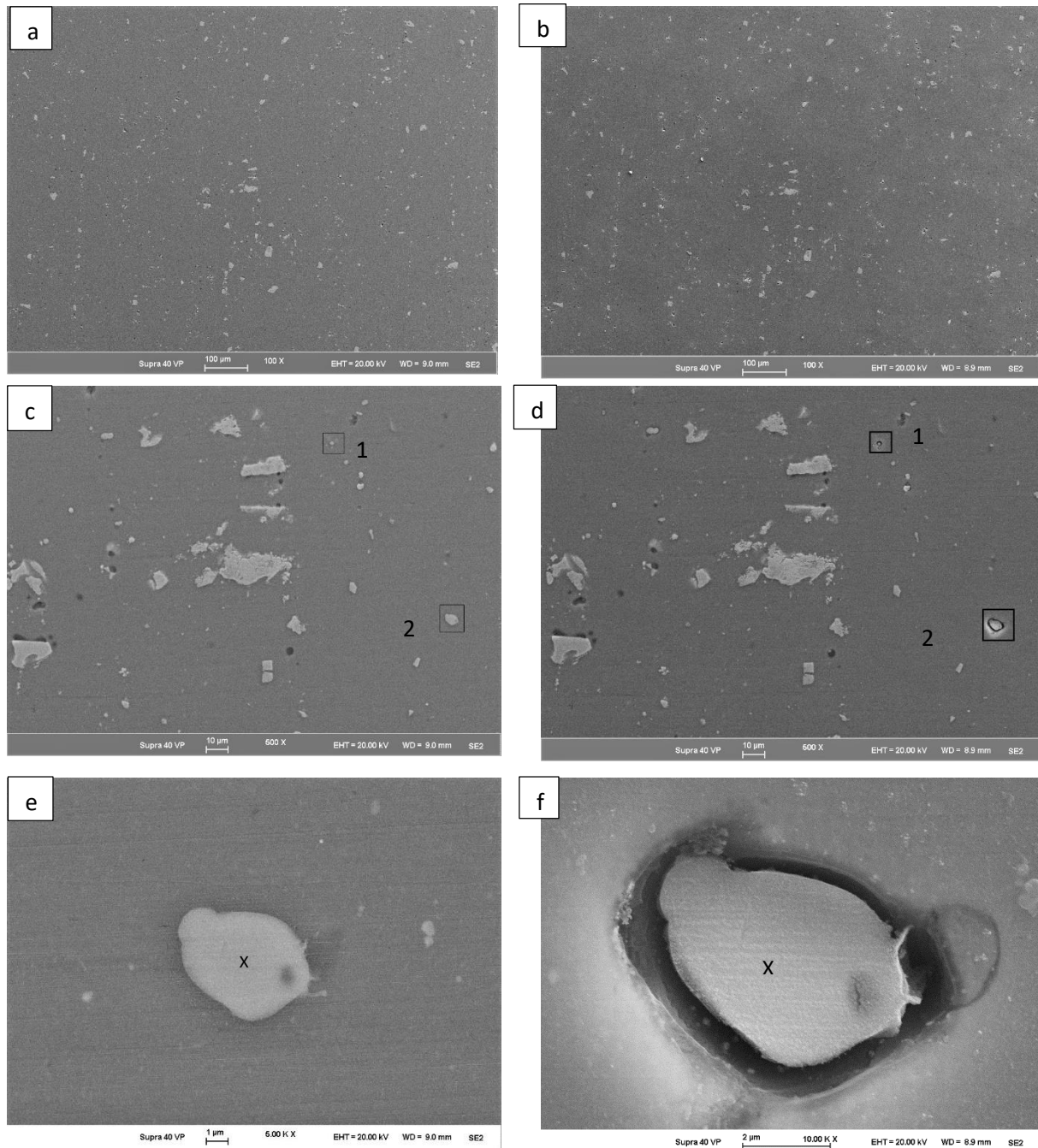


Figure IV. 7 : (a) site 1 x 100 avant immersion; (b) site 1x100 après 30min d'immersion NaCl 0.05mol/L ; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site 1 x 500 après immersion 30min (blanc); (e) (phase 2) du site 1 avant immersion; (phase 2) du site 1 après immersion 30 min dans le blanc.

L'imagerie *MEB* montre la présence de plusieurs particules intermétalliques *PIMs* de différentes tailles. D'après plusieurs études dans la littérature ces *PIMs* sont formés lors des étapes du traitement thermique que subit l'alliage dans le but de renforcer sa microstructure [9 – 12].

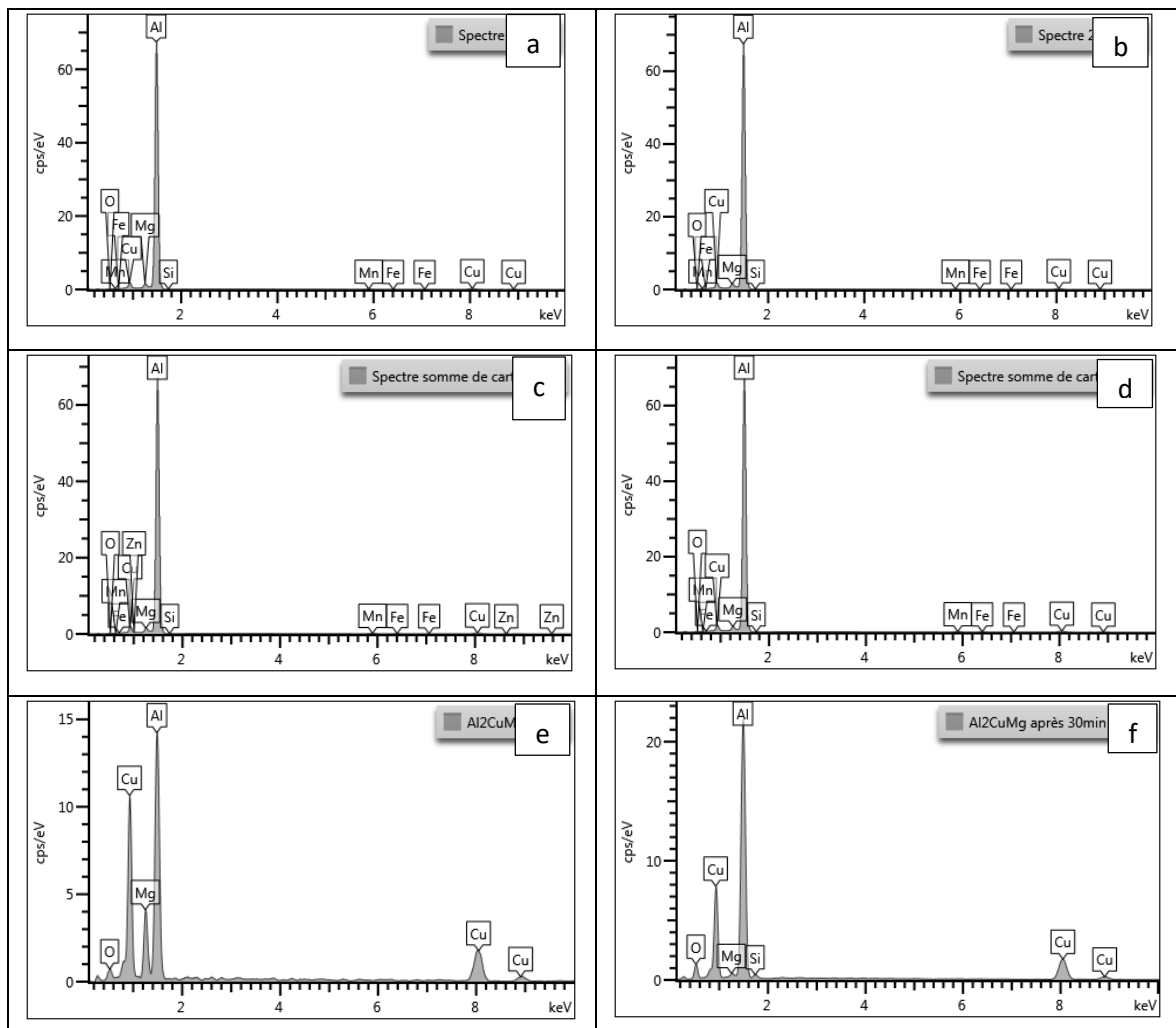


Figure IV. 8 : Spectres EDX des images a—f site 1 x100 et site 1 x500 + spectre phase 2 avant et après immersion 30 min dans NaCl 0.05 mol/L.

Plusieurs articles ont identifié et cartographié différents types de particules intermétalliques (PIMs) dans l'AA2024 – T3 [13 – 15]. Il est bien admis que les PIMs à base d'Al – Cu – Mg sont la catégorie la plus abondante, qui couvrent près de 3 % de la surface géométrique de l'alliage. Ces zones intermétalliques, appelées phase S, représentent environ 60 % de toutes les inclusions intermétalliques, sont composées d'Al₂CuMg et présentent un potentiel cathodique par rapport à la matrice de l'alliage. Le deuxième type le plus répondu est riche en Al – Cu – Fe – Mn et présentent un potentiel anodique par rapport à la matrice de l'alliage. La cartographie obtenue de notre alliage AA2024 – T3 (Annexe °4) confirme la présence des deux types des PIMs cités précédemment.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Tableau IV. 7 : Résultats EDX site 1x100 avant et après 30 min dans NaCl 0.05 mol/L.

Élément	Avant immersion	Après 30 min
O	1.34	3.14
Mg	1.52	1.51
Al	94.63	93.13
Si	0.11	0.13
Mn	0.33	0.31
Fe	0.10	0.06
Cu	1.97	1.72

Tableau IV. 8 : Résultats EDX site 1x500 avant et après 30 min NaCl 0.05 mol/L.

Élément	Avant immersion	Après 30 min
O	1.40	2.38
Mg	1.48	1.50
Al	94.14	93.34
Si	0.11	0.12
Mn	0.42	0.40
Fe	0.28	0.27
Cu	2.11	1.99

L'analyse EDX du site 1 avant et après 30 min d'immersion dans la solution corrosive montre une faible variation dans la composition chimique des éléments présents dans l'alliage. On constate une diminution de l'aluminium et du cuivre et une augmentation de l'oxygène, en contrepartie les autres éléments restent constants.

Tableau IV. 9 : Résultats EDX (zone x) particule Attaquée (agrandissement cadres images (e) (avant) et (f) (après 30min)).

Élément	Avant immersion (%atm)	Après 30 min (%atm)
O	5.60	17.92
Mg	8.05	1.29
Al	75.69	70.94
Cu	10.67	9.86

Le tableau IV. 9 regroupe les résultats de l'analyse EDX de la phase intermétallique attaqué dans les figures (IV. 7e) et (IV. 7f). D'après les résultats, la phase en (x) est riche en Al, Mg et Cu. On constate après 30 minutes d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L une forte dissolution de magnésium et d'aluminium et une attaque sévère sur les contours de cette phase.

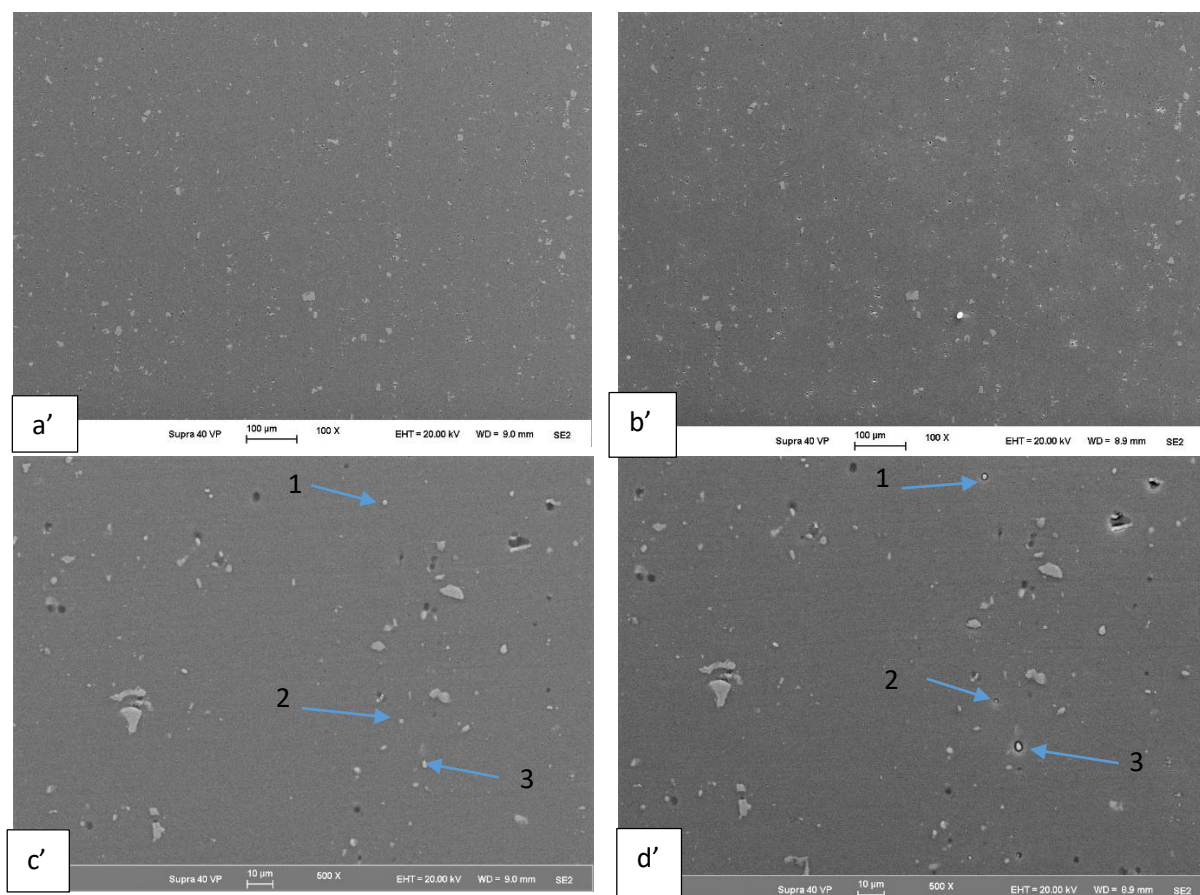


Figure IV. 9 : (a') site 2x100 avant immersion; (b') site 2x100 après 30 min dans NaCl 0.05mol/L ; (c') site 2 x 500 avant immersion; (d') site 2 x 500 Ap 30min dans NaCl 0.05mol/L.

Tableau IV. 10 : Analyse EDX site 2 x 100 avant et après 30 min NaCl 0.05 mol/L (image a' et b').

Élément	Avant immersion (%atm)	Après 30 min (%atm)
O	1.66	3.27
Mg	1.52	1.50
Al	94.48	92.93
Si	0.07	0.07
Mn	0.31	0.30
Fe	0.06	0.06
Cu	1.89	1.82

L'analyse EDX des sites 2 et 3 de l'AA2024 – T3 avant et après 30 min d'immersion dans NaCl 0.05mol/L montrent la même variation dans la composition chimique que dans le

site 1. Les images de la MEB confirment que les particules attaquées sont de forme sphérique et font référence aux phases – S de l'AA 2024 – T3 (Al₂CuMg).

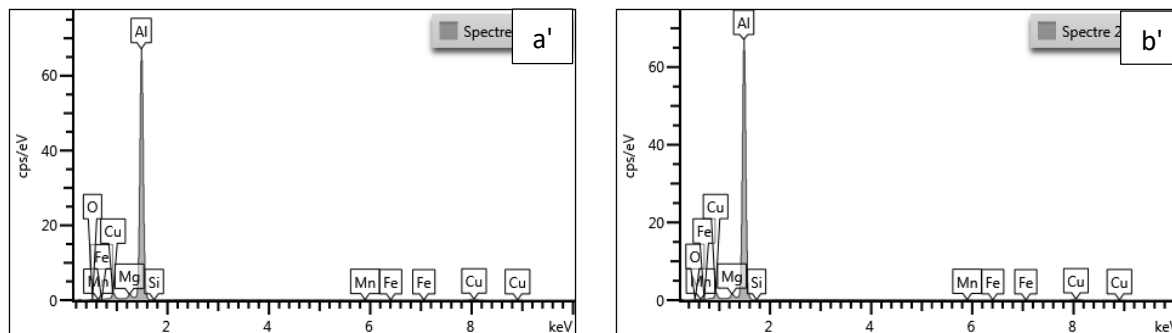


Figure IV. 10 : Spectre EDX- images a' et b' site 2 x100.

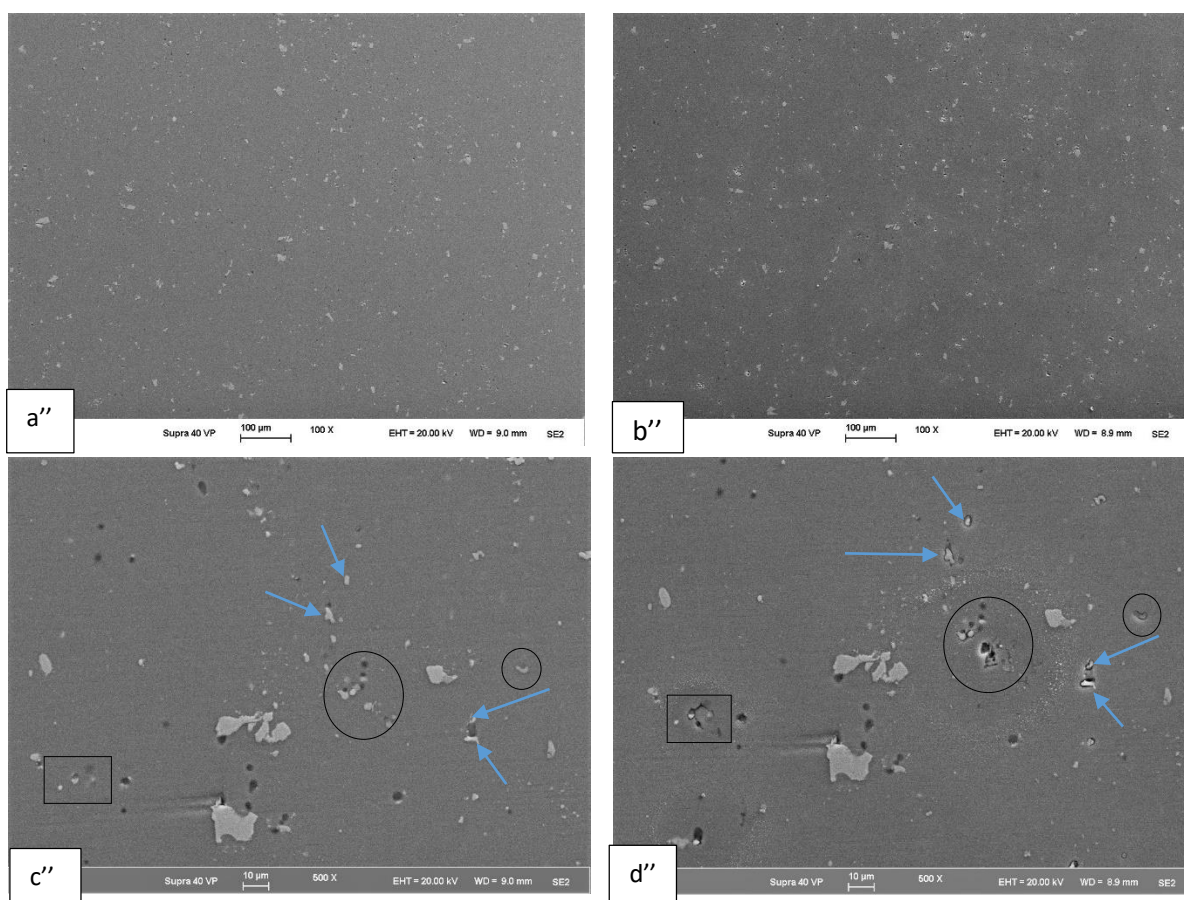


Figure IV. 11 : (a'') site 3x100 avant immersion; (b'') site 3x100 après 30 min dans NaCl 0.05 mol/L; (c'') site 3 x 500 avant immersion; (d'') site 3 x 500 Ap 30min dans NaCl 0.05 mol/L.

Tableau IV. 11 : Analyse EDX site3 x 100 avant et après 30 min NaCl 0.05 mol/L (image a'' et b'' de la figure IV.11).

Élément	Avant immersion	Après 24h
O	1.64	3.51
Mg	1.55	1.56
Al	94.44	92.64
Si	0.10	0.15
Mn	0.30	0.28
Fe	0.07	0.09
Cu	1.89	1.76

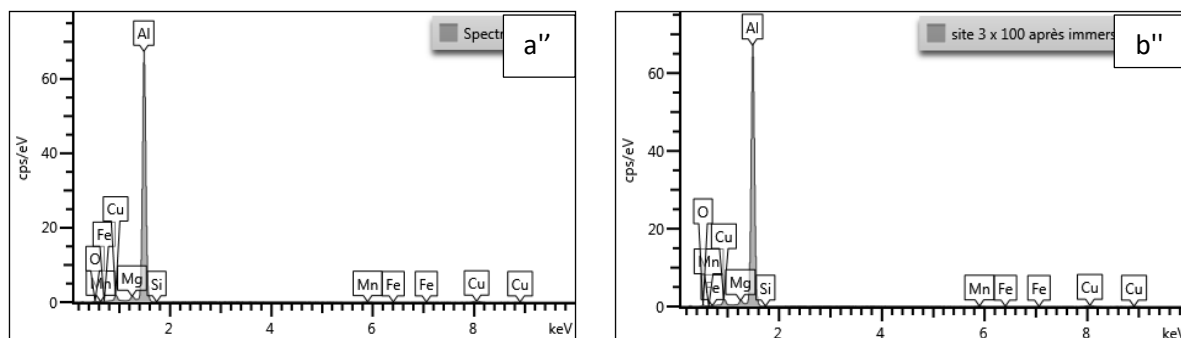


Figure IV. 12 : Spectres EDX Images a'' et b'' site 3 x100.

Après immersion, une attaque s'initie sur les phases de forme sphérique de l'alliage A 2024 – T3 une grande modification sur les autres phases. L'analyse globale de l'AA2024 – T3 par EDS montre une diminution de l'aluminium et du cuivre avec une augmentation de l'oxygène et une constante des autres éléments.

D'après les résultats de la cartographie du site1 (voir Annexe N°5), On constate une forte présence de l'Oxygène sur les phases riche en Mg, l'oxygène est également présent sur les autres PIMs riche en Fe et Mn, en contrepartie on observe une diminution du Mg dans les phases – S de l'alliage.

Les particules intermétalliques riches en fer interagissent comme des cathodes avec la matrice d'aluminium [16]. Les particules riches en Mg se comportent initialement de manière anodique par rapport à la matrice mais, après désalliage, les phases restantes sont électrochimiquement plus nobles que la matrice [2].

Après le désalliage, les phases restantes sont électrochimiquement plus nobles que la matrice [2]. Par conséquent, la dissolution de la matrice contiguë se produit à l'interface avec les PMIs cathodiques en raison de la formation de couplages microgalvaniques.

Les résultats obtenus par EDX sont en bon accord avec le mécanisme de corrosion de l'AA2024 – T3 reporté dans la littérature.

b) Période d'immersion 24h

La figure IV.13 regroupe les images MEB avec différents agrandissements du même site de l'AA2024 avant et après immersion pendant 24h dans NaCl 0.05mol/L.

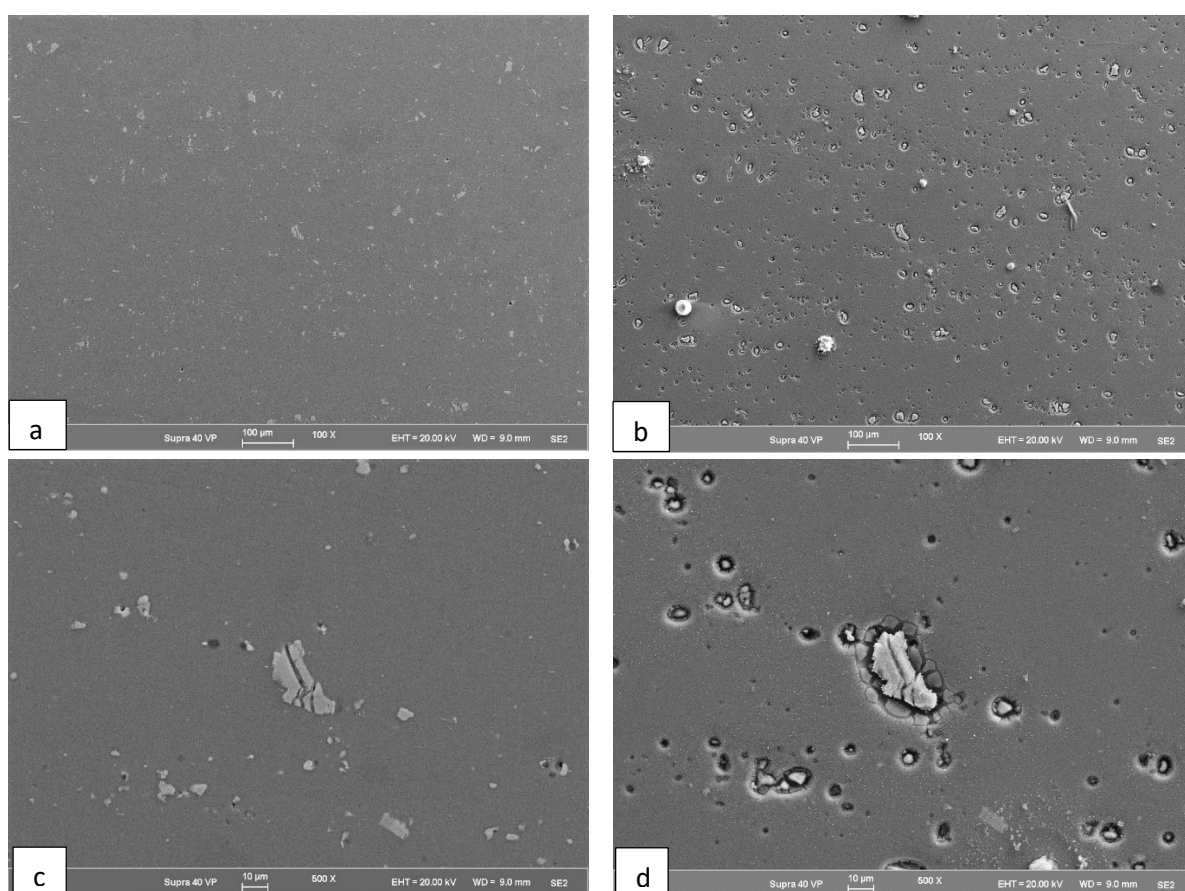


Figure IV.13 : (a) site 1 x 100 avant immersion ; (b) site 1x100 après 24h dans NaCl 0.05mol/L; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site 1 x 500 après (sans inhibiteur 24h).

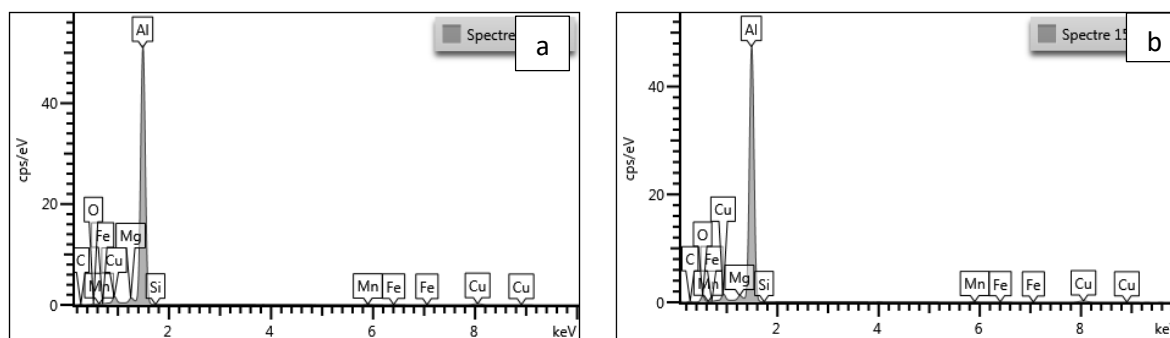


Figure IV. 14 : EDX images a et b site 1x100 (blanc 24h).

D'après les observations des images MEB de la figure IV.13 obtenues après 24h d'immersion de l'AA2024 – T3 dans NaCl 0.05 mol/L, on constate que l'attaque s'est généralisée sur toute la matrice adjacente aux contours des particules intermétalliques (également sur les contours des phases riches en Fe). On peut également observer un arrachement complet des phases de forme sphérique (phase S).

Tableau IV. 12 : Résultats EDX site 1x100 avant et après 24h dans NaCl 0.05 mol/L (images (a) et (b) figure IV. 13).

Élément	Avant immersion	Après 24h d'immersion
O	1.41	16.82
Mg	1.48	1.27
Al	94.72	79.83
Si	0.07	0.10
Mn	0.30	0.20
Fe	0.09	0.11
Cu	1.93	1.67

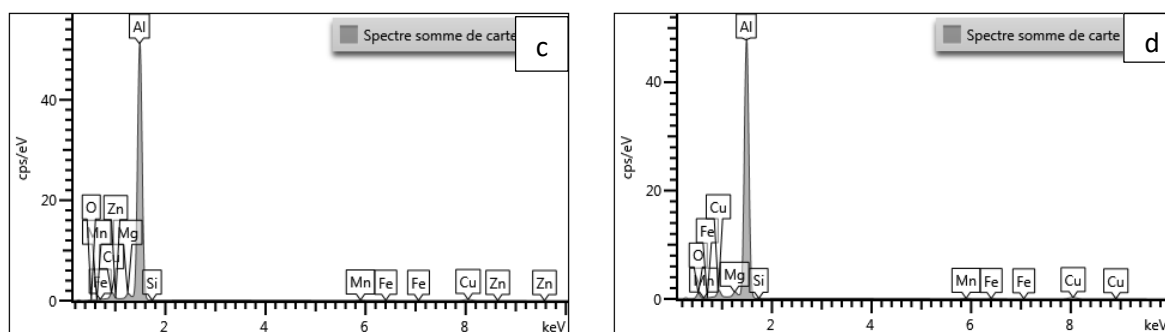


Figure IV. 15 : EDX- images c et d site 1x500 (blanc 24h).

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Tableau IV. 13 : EDX site 1x500 avant et après 24h dans NaCl 0.05 mol/L (images (c) et (d) figure IV. 13).

Élément	Avant immersion	Après 24h immersion
O	1.17	14.97
Mg	1.51	1.31
Al	94.77	81.39
Si	0.08	0.10
Mn	0.33	0.26
Fe	0.13	0.15
Cu	1.95	1.82
Zn	0.06	0
Total:	100.00	100.00

D'après l'analyse des spectres EDX, on constate une forte augmentation de l'oxygène allant de 11 à 16%, suivie d'une grande perte de 15 à 20% en Al. On observe aussi une Perte des éléments Cu et Mg, par contre on constate une faible variation dans les autres éléments.

II.2. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de l'Extrait aqueux 1g/L

Les images MEB de la figure IV. 16 montrent l'état de surface de l'AA2024 – T3 avant et après immersion pendant 24h dans une solution NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de l'extrait aqueux de l'AHA.

D'après les observations des images MEB de la figureIV.16, pas de changements notables sur l'état de surface de l'alliage avant et après immersion avec tout de même quelques attaques autour des particules riche en Mg (*phase – S*). Les résultats des spectres EDX des images MEB de la figure IV. 16 sont montrés dans la figure IV. 17 ci-dessous.

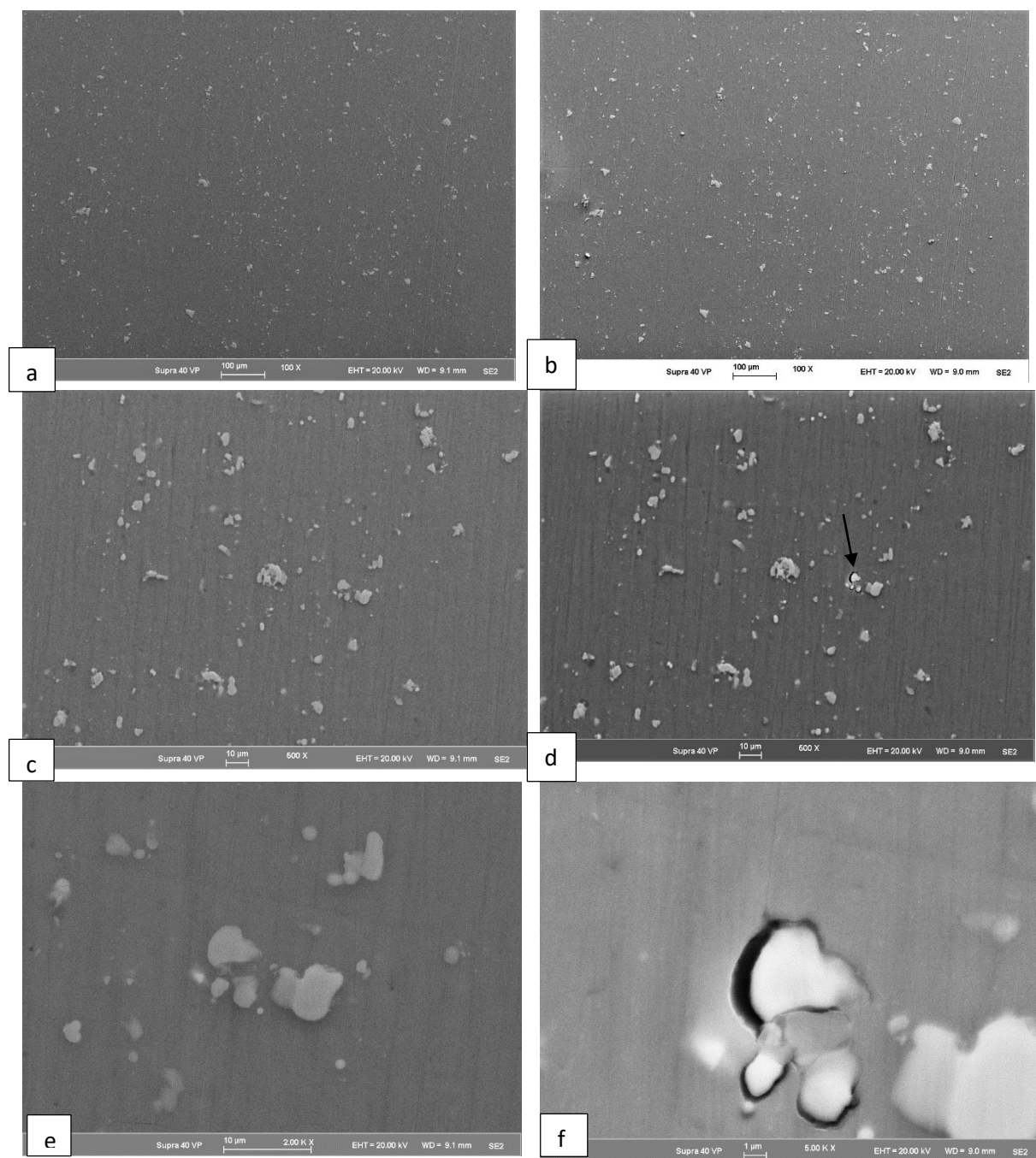


Figure IV. 16 : (a) site 1 x 100 avant immersion; (b) site 1x100 après 24h dans NaCl 0.05mol/L + 1g/L Ext Aq; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site 1 x 500 après 24h dans NaCl 0.05 M + 1g/L Ext Aq; (e) agrandissement de la zone du site 1(flèche fig.d); (f) SRXDE de la particule de la fig (e).

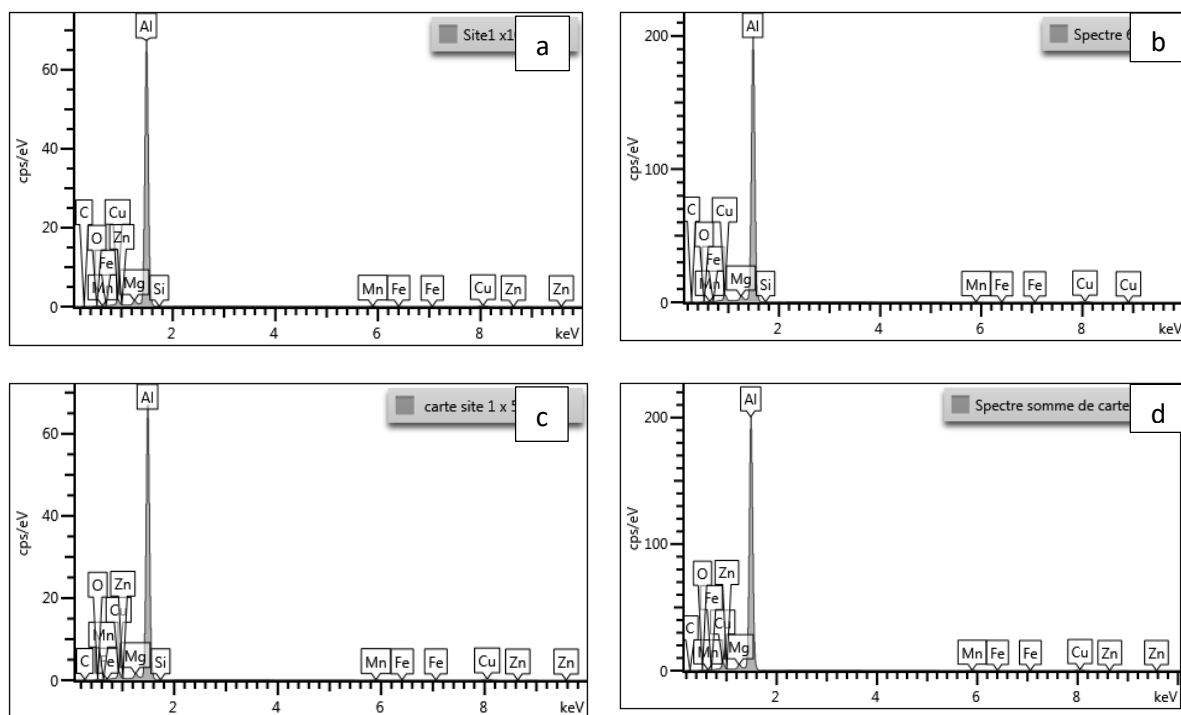


Figure IV. 17 : Spectres *EDX* site 1 x100 et site 1 x 500 (images a, b, c et d) (ext aq 24h).

Les résultats de l'analyse *EDX* avant et après 24h d'immersion dans la solution de *NaCl* à 0.05 mol/L sont regroupés dans les *tableaux IV. 14 et IV. 15*. L'analyse des résultats montre en générale une faible variation des éléments présents à la surface de l'alliage, ce qui confirme la bonne protection de l'alliage en présence de l'extrait aqueux de l'*AHA*.

Tableau IV. 14 : Analyse *EDX* de site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans *NaCl* 0.05M + 1g/l Ext Aq (images (a) et (b) figure IV. 16).

Élément	Avant immersion	Après 24h immersion NaCl 0.05mol/L + Ext aqueux
O	2.09	2.66
Mg	1.54	1.53
Al	93.83	93.49
Si	0.17	0.06
Mn	0.3	0.29
Fe	0.08	0.08
Cu	1.99	1.8
Totale :	100.00	100.00

Tableau IV. 15 : Analyse EDX de site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/l Ext Aq (images (c) et (d) figure IV. 20).

Élément	Avant immersion	Après 24h immersion NaCl 0.05mol/L + Ext aqueux
O	2.04	2.46
Mg	1.65	1.59
Al	93.58	93.44
Si	0.08	0
Mn	0.27	0.26
Fe	0.05	0.05
Cu	2.14	2
Total:	100.00	100.00

La cartographie de la surface de l'AA2024 – T3 avant et après exposition à la solution de NaCl 0.05 mol/L en présence de l'extrait aqueux de l'AHA est jointe en (Annexe N°6), d'après les observations des cartographies avant et après immersion 24h dans la solution avec inhibition, on remarque une forte présence de l'oxygène sur les particules attaquées ce qui confirme l'existence du processus de corrosion sur ses particules.

II.3. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de l'Extrait MeOH

Les figures IV. 18 et IV. 19 montrent les images MEB et leur spectres EDX respectivement, d'un même site de l'AA2024 – T3 avant et après 24h d'immersion dans la solution NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de l'extrait Méthanol de l'AHA.

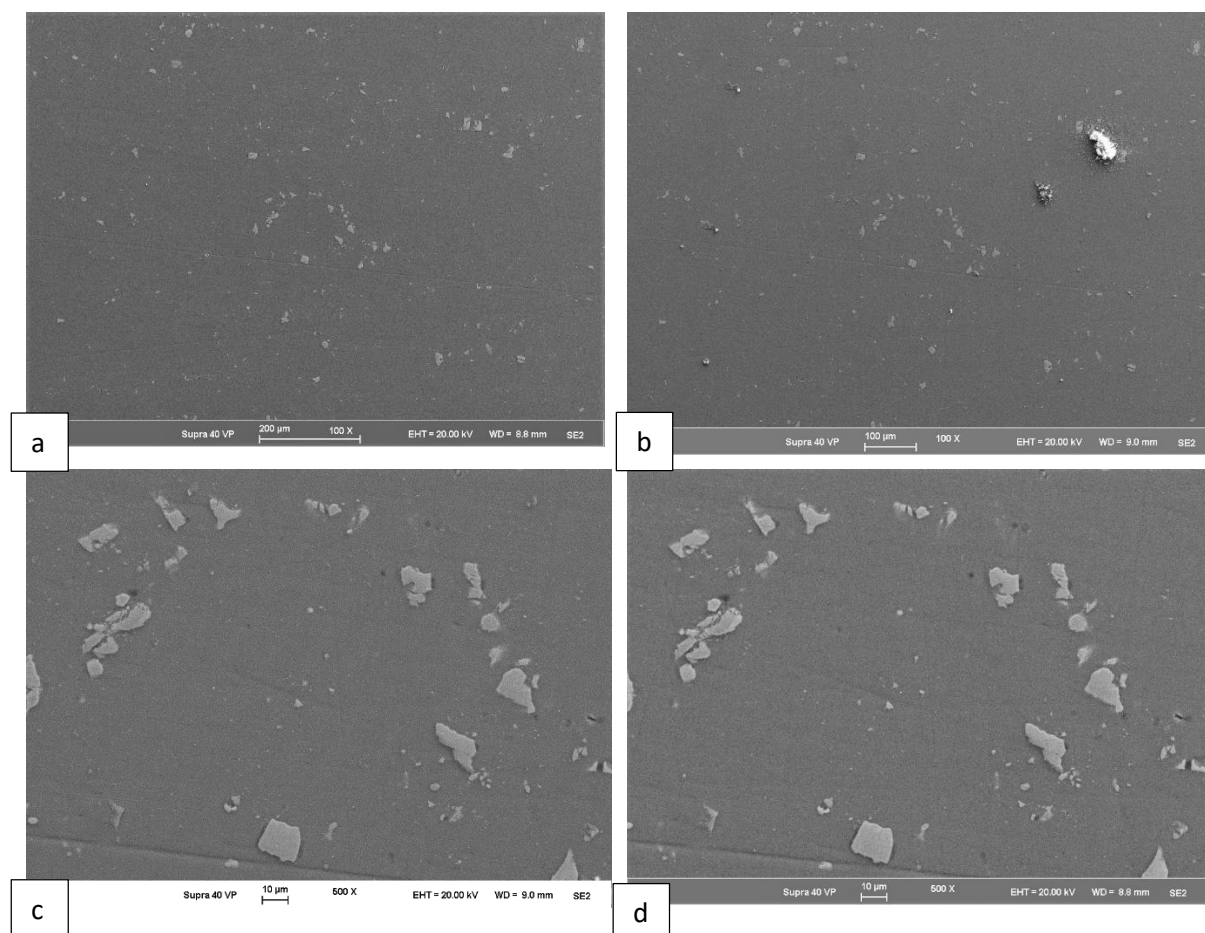
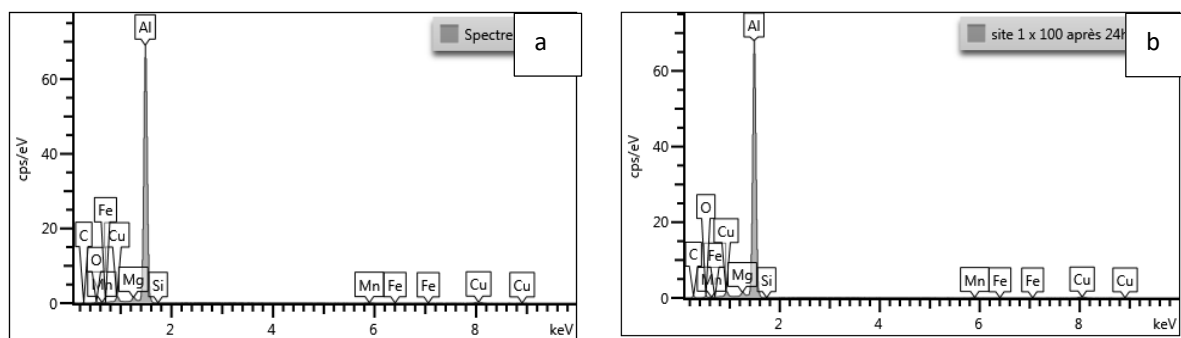


Figure IV. 18 : (a) site 1 x 100 avant immersion; (b) site 1x100 après 24h dans NaCl 0.05mol/L + 1g/L Ext MeOH; (c) site 1x 500 avant immersion; (d) site1 x 500 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L Ext MeOH.

D'après le traitement des images *MEB*, on ne remarque pas de grands changements dans la surface de l'alliage avec une apparition de dépôt blanchâtre dans quelques régions de l'alliage.



Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

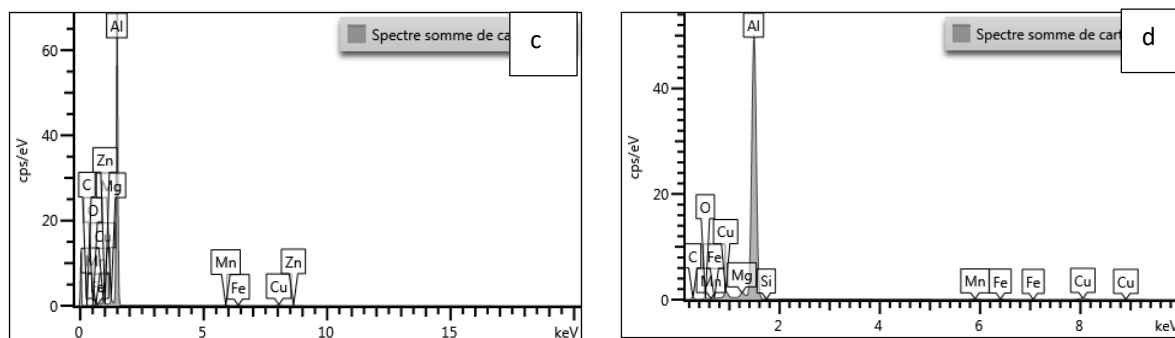


Figure IV. 19 : Spectres EDX-site 1 × 100 et × 500-images a,b,c et d (Ext MeOH 24h).

Tableau IV. 16 : Analyse EDX site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L +1g/L Ext MeOH (images (a) et (b) figure IV. 18).

Élément	avant 24h	après 24h
O	2.79	4.79
Mg	1.50	1.42
Al	93.59	91.83
Si	0.08	0.09
Mn	0.32	0.27
Fe	0.08	0.05
Cu	1.65	1.54
Total:	100.00	100.00

Tableau IV. 17 : Analyse SRXDE site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05mol/L + 1g/L Ext MeOH (images (c) et (d) figure IV. 18).

Élément	Avant Immersion	Après Immersion
O	2.56	3.43
Mg	1.42	1.41
Al	93.39	92.50
Si		0.13
Mn	0.40	0.40
Fe	0.31	0.29
Cu	1.86	1.82
Total:	100.00	100.00

Les résultats de l'analyse par EDX pour différents agrandissements du site de la figure IV. 19 de l'AA2024 – T3 sont regroupés dans les tableaux IV. 16 et IV. 17.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

On constate une augmentation relative dans l'oxygène après immersion dans la solution contenant l'inhibiteur, en contrepartie on observe une diminution entre 1 et 2% en aluminium et une faible diminution des autres éléments.

Les figures IV.20 et IV.21 montrent la région de l'AA2024 – T3, avant et après formation du dépôt blanchâtre sur la surface de l'alliage AA2024 – T3 après immersion pendant 24h dans une solution NaCl 0.05 mol/L contenant 1g/L de l'extrait MeOH de AHA, ainsi le spectre EDX du dépôt.

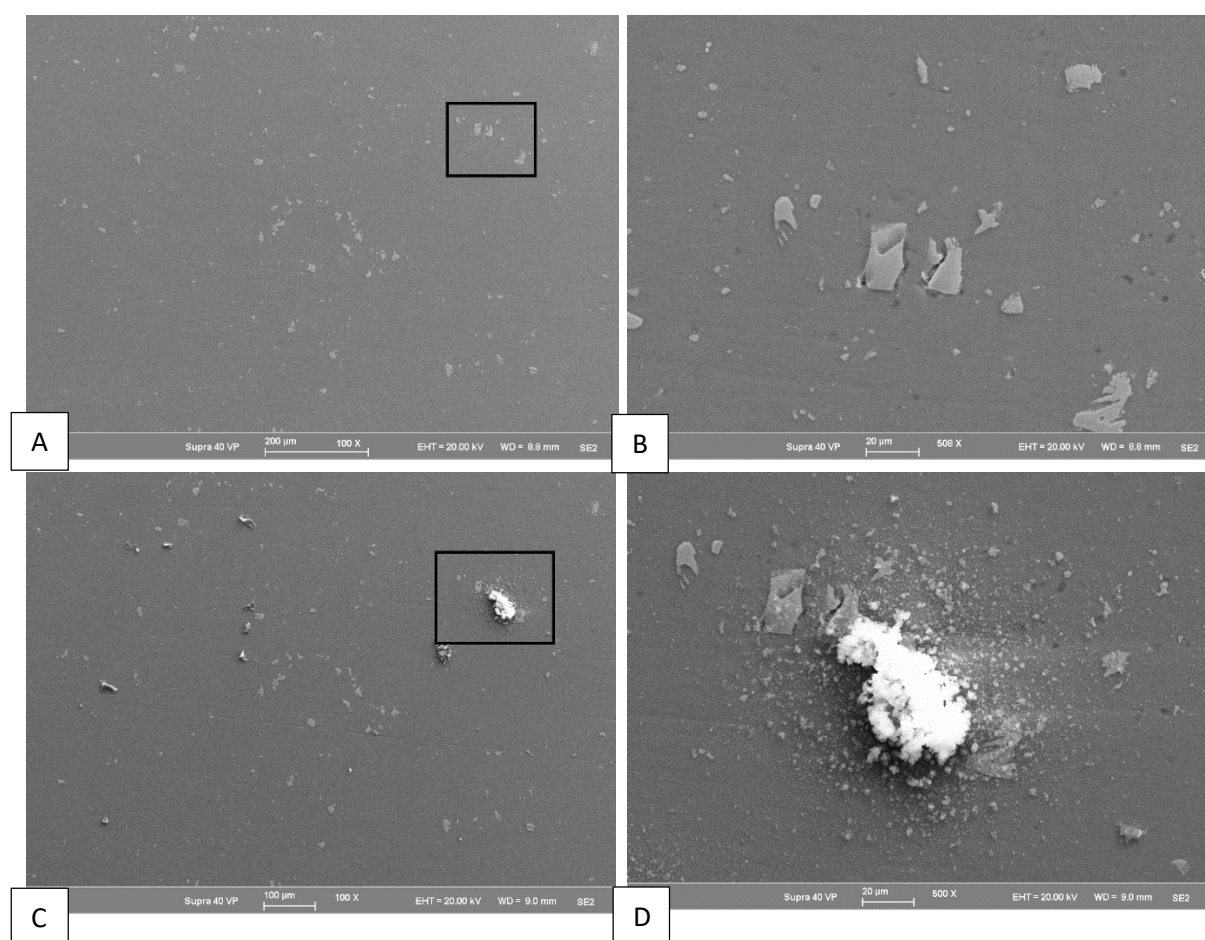


Figure IV.20 : (A) site 1x 100 avant immersion ; (B) zone cadrée du site 1 x 500; (C) site 1 x 100 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L Ext MeOH; (D) zone cadrée du site 1 x 500 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L Ext MeOH.

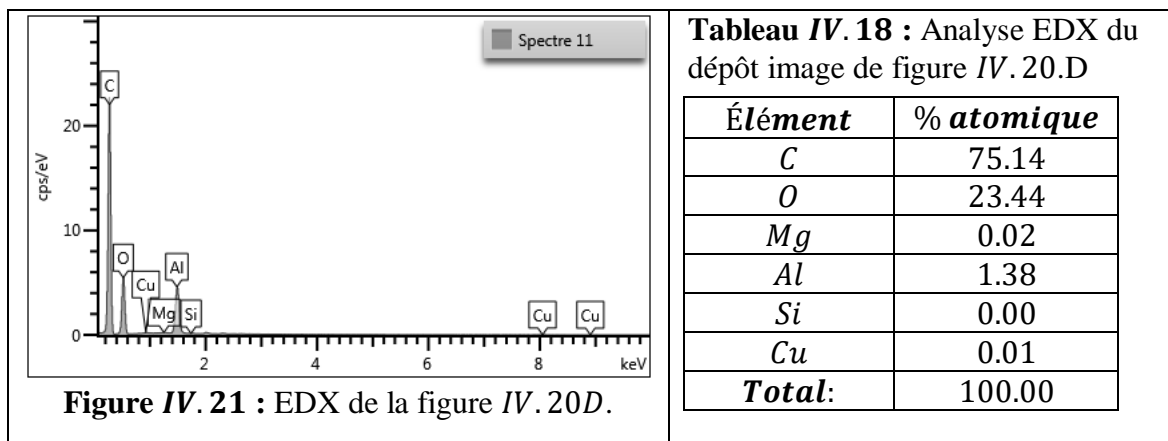
Le tableau IV.17 regroupe les résultats de la EDX du dépôt présent après immersion dans la solution NaCl 0.05 mol/L en présence de l'extrait méthanol de l'AHA.

Les résultats du tableau montrent une forte présence du carbone et de l'oxygène dans la composition du dépôt. Le lavage au méthanol de la surface de présence du dépôt montre la

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

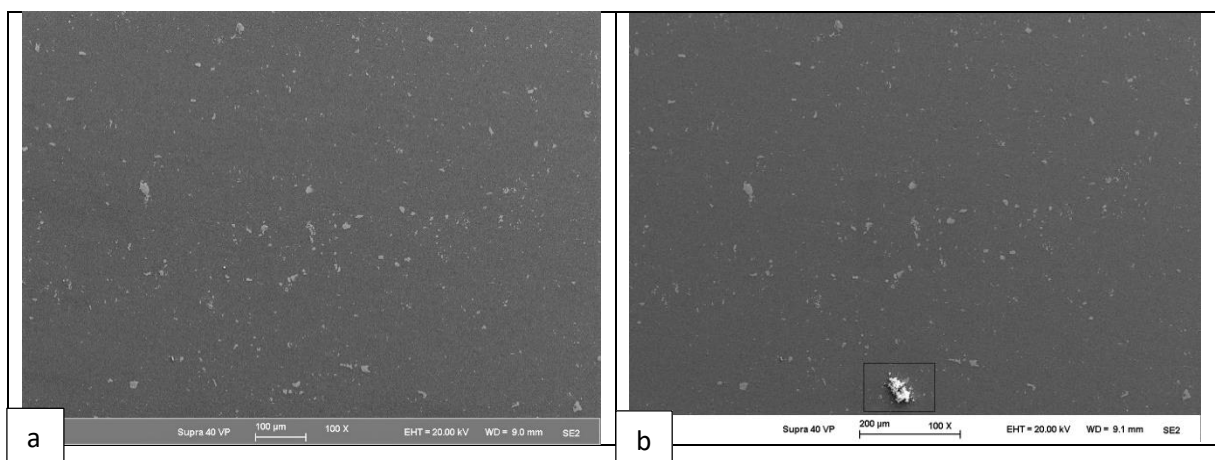
formation du dépôt sur la *phase – S* de l'alliage. Une possibilité de formation de complexe entre les ions Al^{3+} ou Mg^{2+} et les molécules de l'extrait.

La présence du carbone dans la surface de l'alliage est confirmée dans la cartographie en (Annexe N°6).



II.4. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de la Fraction aqueuse (24h)

Les figures IV.22 et IV.23 montrent les images MEB et leur spectres EDX respectivement, d'un même site de l'AA2024 – T3 avant et après 24h d'immersion dans la solution NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de la fraction aqueuse de l'extrait Méthanol de AHA.



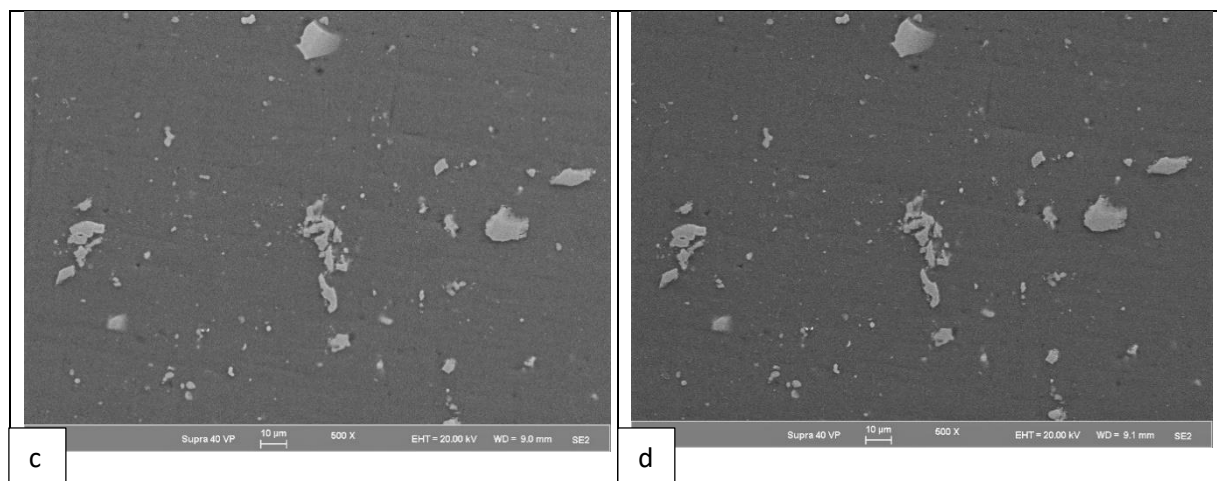


Figure IV. 22 : (a) site 1x 100 avant immersion ; (b) site 1 x 100 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'Extrait MeOH; (c) site 1x500 avant immersion ; (d) site 1 x 100 après 24h d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'Extrait MeOH.

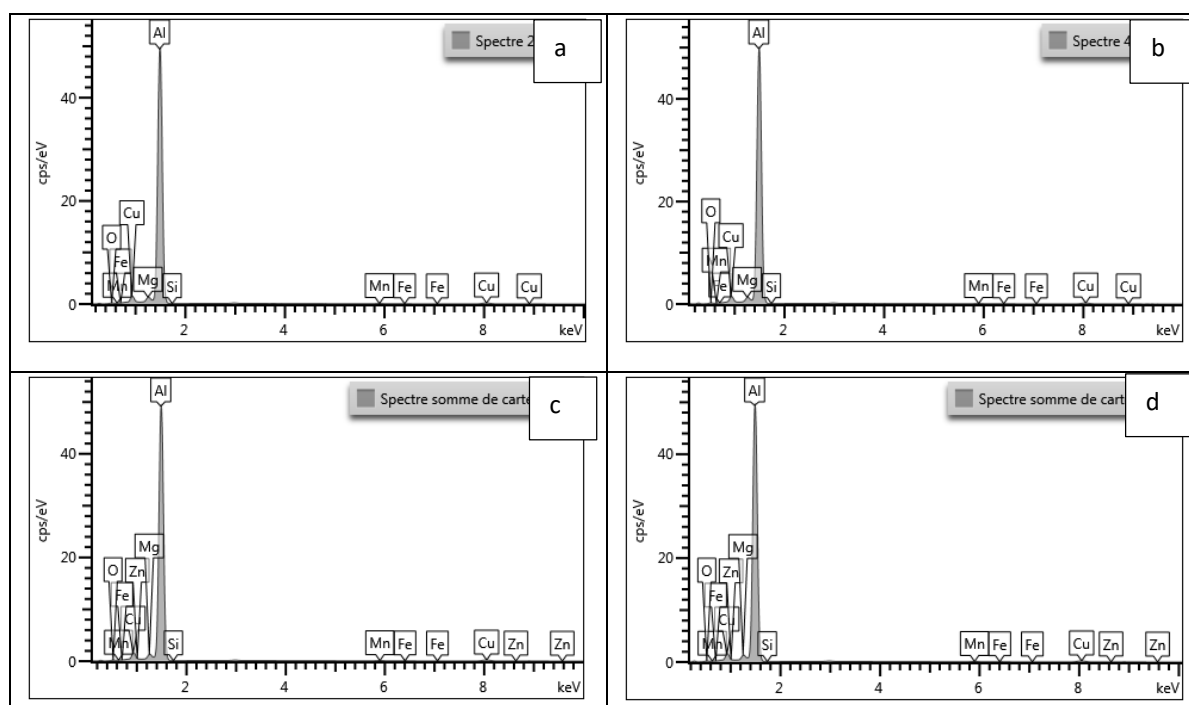


Figure IV. 23 : Spectres EDX-site 1 × 100 et × 500-images a,b,c et d (fraction aqueuse de l'extrait MeOH 24h).

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Tableau IV. 19 : Analyse EDX site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (a) et (b) figure IV. 22).

Élément	avant 24h	après 24h
O	2.00	2.33
Mg	1.52	1.45
Al	94.14	93.84
Si	0.10	0.11
Mn	0.29	0.30
Fe	0.05	0.06
Cu	1.90	1.91
Total:	100.00	100.00

Tableau IV. 20 : Analyse EDX site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (c) et (d) figure IV. 22).

Élément	avant 24h	après 24h
O	1.72	1.92
Mg	1.52	1.52
Al	93.99	93.84
Si	0.10	0.11
Mn	0.34	0.34
Fe	0.17	0.17
Cu	2.09	2.10
Total:	100.00	100.00

Les résultats de l'analyse par EDX pour différents agrandissements du site de la figure IV. 26 de l'AA2024 – T3 sont regroupés dans les tableaux IV. 19 et IV. 20.

On constate une augmentation relative dans l'oxygène après immersion dans la solution contenant l'inhibiteur, en contrepartie on observe une faible diminution (inférieur à 1%) en aluminium et une constance des autres éléments.

Les images de la figure IV. 22 montrent la région de l'AA2024 – T3, avant et après formation du dépôt blanchâtre sur la surface de l'alliage et le spectre EDX du dépôt.

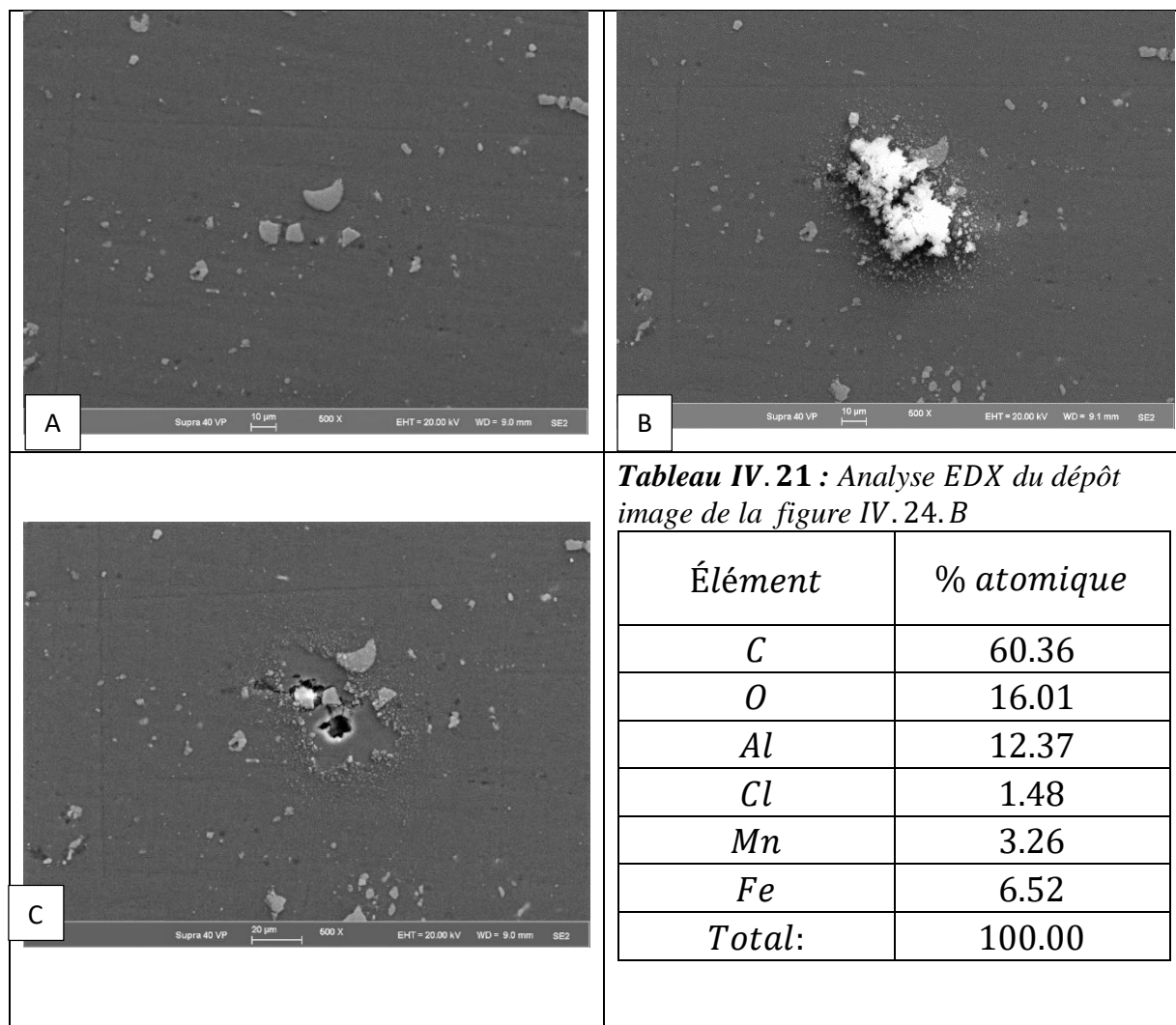


Figure IV. 24 : (A) zone cadrée de la figure IV. 22b avant immersion ; (B) zone cadrée la figure IV. 22b après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L de la fraction aqueuse de l'Ext MeOH ; (C) image B après lavage au méthanol.

Le tableau IV. 21 regroupe les résultats de la EDX du dépôt présent après 24h d'immersion dans la solution NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de la fraction aqueuse de l'extrait méthanol de AHA.

Les résultats du tableau IV. 21 montrent une forte présence du carbone et de l'oxygène dans la composition du dépôt blanchâtre. Le lavage au méthanol de la surface de présence du dépôt montre la formation du dépôt sur la phase – S de l'alliage. Une possibilité de formation de complexe entre les ions Al^{3+} ou Mg^{2+} et les molécules de l'extrait.

II.5. Système AA2024-T3 dans NaCl 0.05 mol/L en présence de la Fraction aqueuse 1g/L

Les figures IV.25 et IV.26 montrent les images MEB et leur spectres EDX respectivement, d'un même site de l'AA2024 – T3 avant et après 24h d'immersion dans la solution NaCl 0.05 mol/L en présence de 1g/L de la fraction Acétate d'éthyle (AcOEt) de l'extrait Méthanol de AHA.

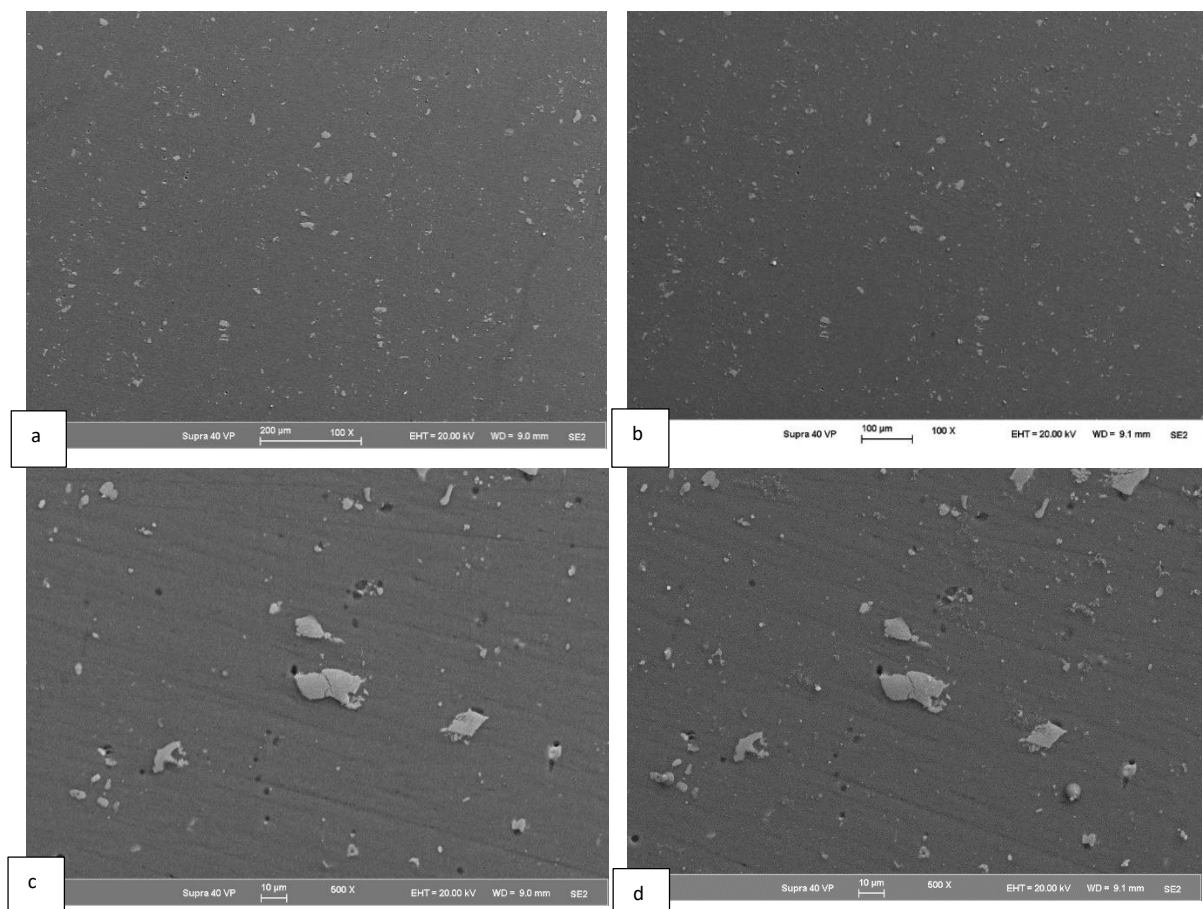


Figure IV.25 : (a) site 1x 100 avant immersion ; (b) site 1 x 100 après 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'Extrait MeOH; (c) site 1x500 avant immersion ; (d) site 1 x 100 après 24h d'immersion dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction Acétate d'éthyle de l'Extrait MeOH.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

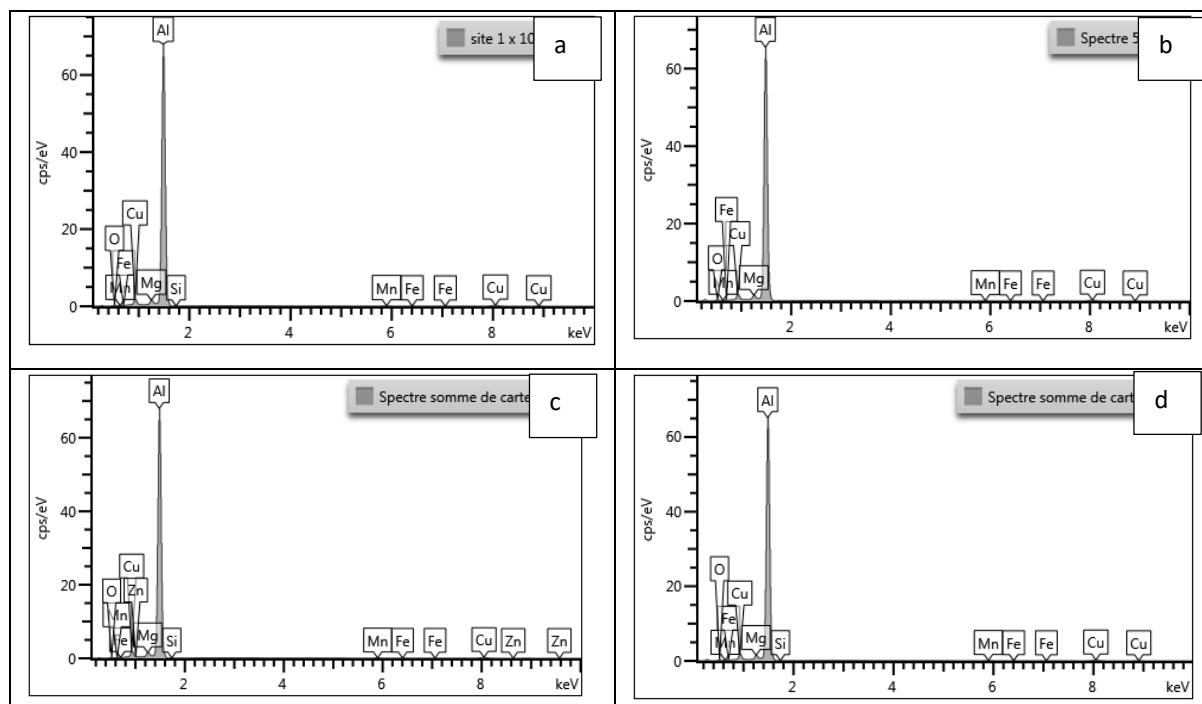


Figure IV.26 : Spectres EDX-site 1 × 100 et × 500-images a,b,c et d figure IV. 25
(fraction Acétate d'éthyle de l'extrait MeOH 24h)

Tableau IV.22 : Analyse EDX site 1 x 100 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (a) et (b) figure IV. 25)

Élément	avant 24h	après 24h
O	2.85	4.02
Mg	1.61	1.53
Al	93.24	92.31
Si	0.07	0
Mn	0.30	0.29
Fe	0.10	0.10
Cu	1.82	1.75
Total:	100.00	100.00

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Tableau IV. 23 : Analyse EDX site 1 x 500 avant/après immersion 24h dans NaCl 0.05 mol/L + 1g/L fraction aqueuse de l'extrait MeOH (images (c) et (d) figure IV. 25).

Élément	avant 24h	après 24h
O	2.69	3.70
Mg	1.57	1.54
Al	93.31	92.32
Si	0.09	0.11
Mn	0.30	0.31
Fe	0.11	0.16
Cu	1.86	1.86
Total:	100.00	100.00

Les résultats de l'analyse par EDX pour différents agrandissements du site de la figure IV. 29 de l'AA2024 – T3 sont regroupés dans les tableaux IV. 22 et IV. 23.

On constate une augmentation relative dans l'oxygène après immersion dans la solution contenant l'inhibiteur, en contrepartie on observe une faible diminution environ de 1% en aluminium et une constance des autres éléments.

Une analyse EDX incluant l'élément du carbone, montre une forte présence de ce dernier sur la surface de l'alliage AA2024 – T3 après 24h d'immersion dans la solution NaCl 0.05 mol/L contenant 1g/L de la fraction acétate d'éthyle de l'extrait MeOH. La cartographie en Annexe 7 le confirme.

L'analyse par EDX de l'élément du carbone reste peu fiable à cause de la pollution de la chambre d'analyse du MEB.

IV. Conclusion

L'extraction des molécules de la plante *Artemisia Herba Alba* par plusieurs solvants de polarité différente révèlent un rendement peu variable entre l'extrait aqueux et l'extrait méthanol.

L'analyse des extraits montre une différence relative dans la composition chimique. La plupart de ces composés étaient des sesquiterpénoïdes. D'autres terpènes, tels que les monoterpènes et les diterpènes, ont également été détectés, tandis que plusieurs flavonoïdes ont également été inclus dans la composition.

Chapitre IV: Influence des composés phénoliques de l'Artemisia Herba Alba sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L

Les résultats électrochimiques montrent que les deux extraits protègent bien la surface de l'alliage avec des modules d'impédance des diagrammes de Bode qui restent élevés de plus d'une magnitude d'intensité par rapport à la solution sans inhibiteur, une diminution de protection est observée après une exposition prolongée de quelques jours de l'extrait aqueux et relativement moins pour la fraction aqueuse de l'extrait au méthanol, tandis l'efficacité inhibitrice reste très élevée pour l'extrait au méthanol et sa fraction d'acétate d'éthyle. La chute du courant de corrosion dans les courbes de polarisation en présence des inhibiteurs confirme le caractère inhibiteur des molécules présentes dans les extraits.

L'étude de la micrographie et la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 – T3 avant et après immersion dans NaCl 0.05 mol/L confirme le mécanisme de corrosion de cet alliage détaillé dans la littérature. La présence des inhibiteurs maintient la surface de l'alliage inattaquée dès les premières minutes, ce qui montre que le processus de protection est immédiat.

La longue exposition de l'alliage à la solution NaCl 0.05mol/L en présence de l'extrait méthanol et ses fractions montre la présence de dépôt avec une forte concentration en carbone, ce qui confirme la présence des molécules organiques adsorbées à la surface de l'AA2024 – T3 avec une possibilité de formation de complexe.

Références bibliographiques

Références

- [1] N. Dinody, A. N. Shetty, Alkyl carboxylates as efficient and green inhibitors of magnesium alloy ZE41 corrosion in aqueous salt solution, *Corros. Sci.*, 85 (2014) 411–427.
- [2] S.V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, M.F. Montemor, M. G. S. Ferreira, High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy, *Electrochim. Acta.*, 52 (2007) 7231–7247.
- [3] M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak, M. G. S. Ferreira, Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy, *Corros.Sci.*, 47 (2005) 3368.
- [4] G. Kiourtsidis, S. M. Skolianos, Corrosion behavior of squeeze-cast silicon carbide-2024 composites in aerated 3.5 wt.% sodium chloride, *Mater. Sci. Eng.*, A 248 (1998) 165.
- [5] Y. L. Cheng, Z. Zhang, F. H. Cao, A study of the corrosion of aluminum alloy 2024-T3 under thin electrolyte layers, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 1649.
- [6] K. Boumhara, H. Harhar, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Zarrouk, Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution by Artemisia herba-alba Oil, *J. Bio. Tribo. Corros.*, 5 (2018) 8.
- [7] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, L. Majidi, Application of essential oil of Artemisia herba-alba as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 m H₂SO₄, *Surf. Rev. Lett.*, 16 (2009) 49–54.
- [8] Z. Meriem, F. Hana, D. Souad, B. Abderrazak, M. A. Amin, R. Leila, Y. Benguerba, Experimental and theoretical evaluation of the adsorption process of some polyphenols and their corrosion inhibitory properties on mild steel in acidic media, *J. of Env. Chem. Engin.*, 9 (2021) 106482.
- [9] A. Berrissoul, E. Loukili, N. Mechbal, F. Benhiba, A. Guenbour, B. Dikici, A. Dafali, Anticorrosion effect of a green sustainable inhibitor on mild steel in hydrochloric acid, *J. of Coll. and Inter. Sci.*, 580 (2020) 740–752.
- [10] I. Recloux, F. Andreatta, M. E. Druart, L. B. Coelho, C. Cepek, D. Cossement, M. G. Olivier, Stability of benzotriazole-based films against AA2024 aluminium alloy

- corrosion process in neutral chloride electrolyte, *J. of Allo. and Comp.*, 735 (2018) 2512-2522.
- [11] P. Rodic, I. Milosev, M. Lekka, F. Andreatta, L. Fedrizzi, Study of the synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on the corrosion inhibition of AA2024-T3, *Electrochim. Acta.*, 308 (2019) 337-349.
- [12] P. Vissera, H. Terryrna, J.M.C. Mola, On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3, *Corros. Sci.*, 140 (2018) 272–285.
- [13] R. G. Buchheit, A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3994-3994.
- [14] R. G. Buchheit, R.P. Grant, P. F. Hlava, B. Mckenzie, G. L. Zender, Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2621-2628.
- [15] A. Boag, A.E. Hughes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M Glenn, T.H. Muster, How complex is the microstructure of AA2024-T3?. *Corros. Sci.*, 51, 8 (2009) 1565-1568.
- [16] L.B. Coelho, D. Cossement, M.-G. Olivier, Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An EIS investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis. *Corros. Sci.*, 130 (2018) 177-189.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium et de son alliage AA2024-T3 dans le milieu acide HCl 1 mol/L et dans le milieu neutre NaCl faiblement chloruré, par une plante très abondante dans la région méditerranéenne qui est en l'occurrence *l'Artemisia Herba Alba*.

La démarche pour étudier le pouvoir inhibiteur de *l'Artemisia Herba Alba* sur la corrosion de l'aluminium s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de la plante contre la corrosion de l'aluminium non allié dans HCl 1 mol/L. Pour ce faire, l'influence de la concentration de l'huile et de la température sur les processus de corrosion a été étudiée par des mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique, polarisation potentiodynamique) et par des mesures non électrochimiques (méthode de perte de masse). Des analyses de surface au microscope électronique à balayage (MEB) ont également été réalisées.

Le résultat de l'hydrodistillation a donné un rendement en huile de 0.95 % avec une densité de 0.87. La quantification des composants a été faite par intégration des aires du chromatogramme de la CPG. L'analyse CPG – SM révèle les principaux constituants de l'huile d'*Artemisia Herba-Alba*, à savoir le camphre (26.2%), la chrisanthénone (12.4%), le (1.8-cinéol) 8.00%, l'(α -Thujone) 7.8% et la (β -15 Thujone) (6.6%).

Les résultats obtenus sur l'effet de la concentration de l'huile essentielle montrent une efficacité inhibitrice maximale de 92.7% atteinte pour une concentration de 3 g/L. Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte et d'une boucle inductive. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration et les paramètres R_{ind} et L_{ind} associés aux boucles inductives augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur indiquant que ce dernier inhibe l'absorption de Cl^- et ralentit le processus de corrosion. De plus d'après les courbes de Tafel, l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, donne lieu à une diminution de la densité de courant de corrosion i_{corr} . Les courbes de Tafel

cathodiques apparaissent comme des lignes parallèles avec des valeurs de b_c , relativement égales avec ou sans inhibiteur suggère que l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène, qui se produit généralement par un mécanisme de transfert de charge avec une valeur théorique de b_c égale à -120 mV par décade logarithmique. Ainsi, les inhibiteurs agissent juste en bloquant la surface de l'électrode. Pour la dissolution anodique, la diminution des pentes anodiques de Tafel b_a , avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, suggère que l'inhibiteur a affecté la cinétique du processus anodique et cela est probablement dû à la désorption de l'*HEAHA*. L'analyse morphologique des électrodes d'aluminium lorsqu'elles sont mises en contact d'une solution molaire d'acide chlorhydrique montrent que l'augmentation de la concentration de l'huile se traduit par une diminution de l'intensité de l'attaque sur la surface.

Afin d'estimer la stabilité des molécules d'inhibiteur adsorbées, l'influence de la température sur la corrosion de l'aluminium a été étudiée en l'absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur (3 g.L^{-1}) de l'*HEAHA* entre 303 et 333 K pendant 2 h, en utilisant des mesures de perte de poids. Les résultats indiquent clairement que la température de la solution corrosive affecte l'efficacité de l'inhibiteur. En effet, lorsque la température augmente, l'efficacité d'inhibition diminue ce qui suggère une augmentation de la désorption des molécules d'inhibiteur de la surface de l'aluminium ou bien la dégradation et la décomposition de son contenu organique. La vitesse de corrosion de *Al* diminue dans le milieu acide en présence de 3 g.L^{-1} de *HEAHA* par rapport à l'essai à blanc. La valeur de la vitesse de corrosion croît avec la température aussi bien en présence qu'en l'absence d'inhibiteur. La valeur ajustée de l'énergie d'activation obtenue pour la solution acide sans ou avec l'inhibiteur, augmente de 37.53 à 80.04 KJ.mol^{-1} , respectivement. Cette augmentation est attribuée à la présence d'une énergie barrière plus élevée, pour la réaction de corrosion de l'aluminium, par la formation d'un film d'inhibiteur physiquement adsorbé, qui ralentit le processus de dissolution de l'aluminium.

Le deuxième grand volet de cette thèse a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 en présence de la même plante. Dans des essais préliminaires la présence de l'huile essentielle n'inhibait pas la corrosion de l'alliage dans le milieu acide chlorhydrique molaire. C'est pour cela que nous avons voulu exploiter encore plus l'*Artemisia* en s'intéressant aux composés phénoliques non volatils de cette plante.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction ; étant donné que ce dernier est le solvant le plus respectueux de l'environnement. Nous avons par la suite analysé sa composition chimique par l'analyse IR et par CL-SM et évaluer son pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'AA2024-T3 dans la solution molaire de l'acide chlorhydrique par des mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique) et par mesures gravimétrique. Les observations de la surface de l'alliage avant et après immersion dans la solution HCl 1 mol/L en présence et en l'absence de l'extrait aqueux ont été réalisées au microscope électronique à balayage (MEB).

L'analyse montre différentes bandes indiquant la présence possible de différents cycles aromatiques, hydroxyle (O – H), éther (C – O – C), des groupes aromatiques, (C – O) éthers et (C = C) double liaison aromatique. Ces différents groupements fonctionnels identifiés peuvent jouer un rôle important dans le processus phénomène d'inhibition mis en évidence montré par l'extrait de l'armoise dans les études électrochimiques et gravimétriques. L'analyse phytochimiques de l'extrait aqueux basée sur la CL – SM a permis la détection de 80 composés. La plupart de ces composés sont des étaient des sesquiterpénoïdes. D'autres terpènes, tels que les monoterpènes et les diterpènes, ont également été détectés; tandis que plusieurs flavonoïdes sont également été inclus dans la composition d'EAAHA.

Les mesures de perte de masse ont indiqué que l'efficacité d'inhibition (*IE* %) augmente avec la concentration de l'EAAHA et atteint le maximum de 93.1% pour une concentration de $0.61\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'extrait. Les études du processus d'adsorption ont montré un processus d'adsorption de type Langmuir (physisorption), établi par la valeur de l'énergie d'adsorption ($\Delta G^{\text{ads}} = -25.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298K). Les images MEB montrent révèlent que le processus de dissolution de l'aluminium dans la solution d'acide chlorhydrique molaire est a été fortement ralenti réduite en présence de l'extrait AHA. Ce qui confirme la formation d'une couche barrière protectrice adsorbée des molécules présentes dans l'extrait. L'étude de la caractéristique courant tension Les études de polarisation nous a permis de mettre en évidence l'influence nette de ont montré que l'extrait d' AHA sur influence fortement la partie cathodique de la courbe de polarisation. Autrement dit, l' AHA et donc agit essentiellement principalement comme un inhibiteur à caractère cathodique. Les mesures de la SIE traduisent une augmentation de montrent que la résistance de transfert de charge augmente avec la concentration en inhibiteur. On atteint une jusqu'à atteindre l' efficacité maximale de 89.3% pour une concentration de $0.6\text{g}/\text{L}^{-1}$. L'addition de KI aux solutions d'étude montre l'effet synergique entre les molécules

présentes dans l'extrait *AHA* et les ions I^- . L'efficacité maximale d'inhibition atteint 97.3% avec l'addition de 2 *mmol/L* de *KI*.

En dernier lieu nous avons étudié l'effet du solvant d'extraction sur la nature des molécules extraites et l'influence de la présence et de l'absence de chaque extrait sur le comportement électrochimique de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans le milieu NaCl 0.05 mol/L.

Les résultats électrochimiques montrent que les deux extraits protègent bien la surface de l'alliage avec des modules d'impédance des diagrammes de Bode qui restent élevés de plus d'une magnitude d'intensité par rapport à la solution sans inhibiteur, une diminution de protection est observée après 24h de l'extrait aqueux. La chute du courant de corrosion dans les courbes de polarisation en présence des inhibiteurs confirme le caractère inhibiteur des molécules présentes dans les extraits.

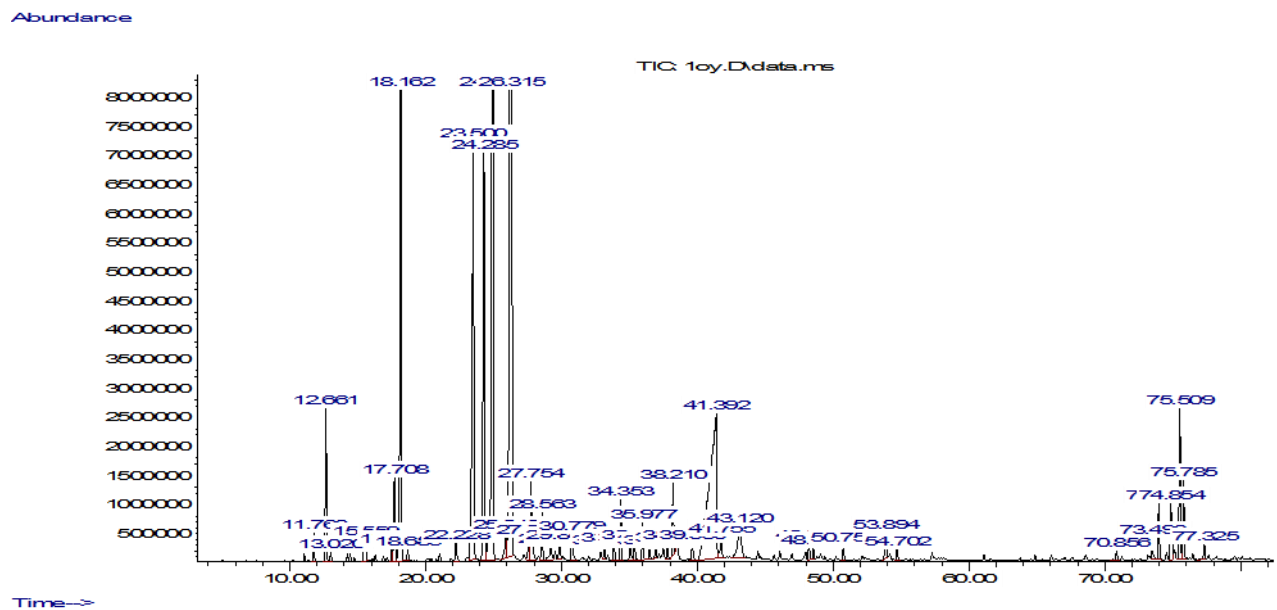
L'étude de la micrographie et la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024-T3 avant et après immersion dans NaCl 0.05 mol/L confirme le mécanisme de corrosion de cet alliage détaillé dans la littérature. La présence des inhibiteurs maintient la surface de l'alliage inattaquée dès les premières minutes, ce qui montre que le processus de protection est immédiat.

La longue exposition de l'alliage à la solution NaCl 0.05 mol/L en présence de l'extrait méthanol montre la présence de dépôt avec une forte concentration en carbone, confirme la présence des molécules organiques adsorbées à la surface de l'AA2024-T3.

Annexe

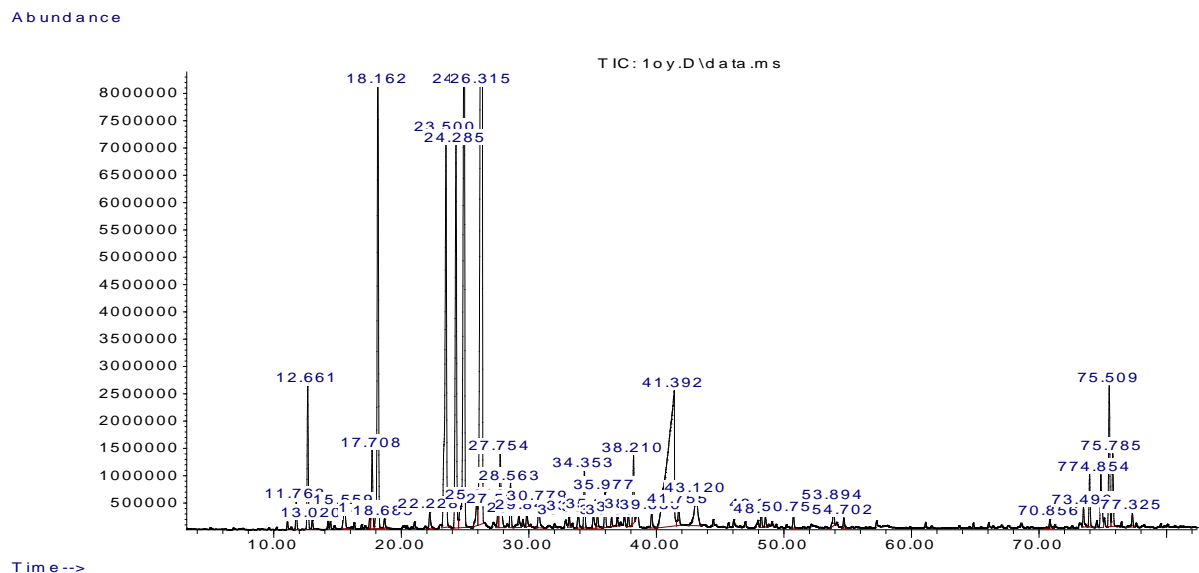
Annexe n°1

Chromatogramme (CPG) de l'huile essentielle de l'Artemisia Herba Alba.



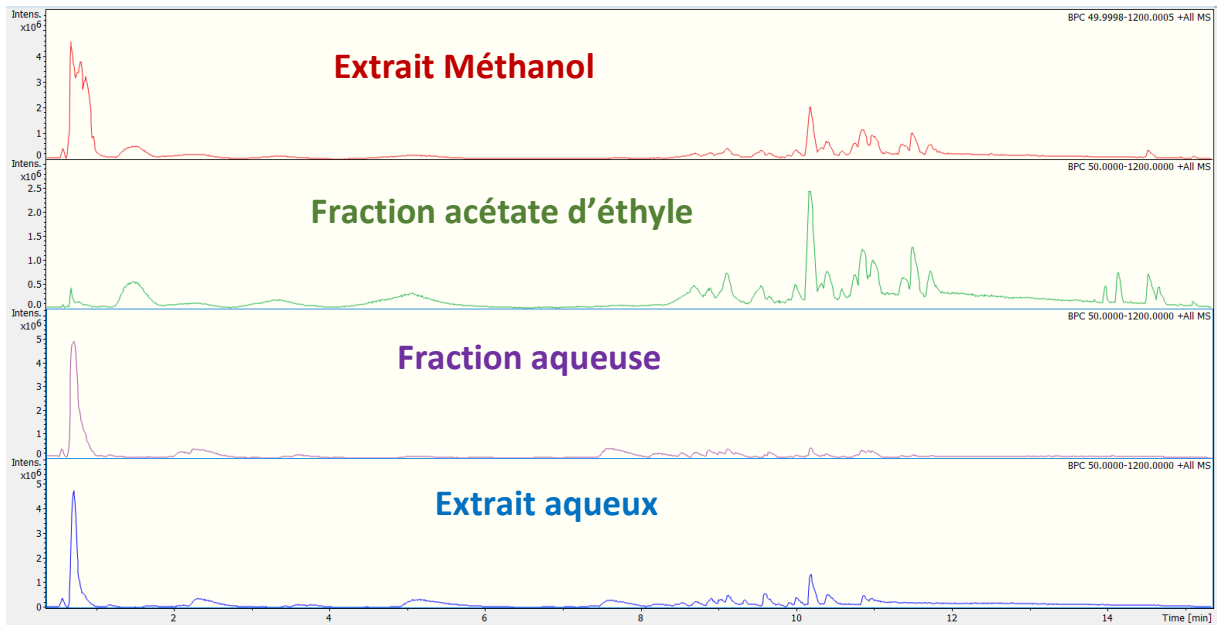
Annexe n°2

Chromatogramme des séries des alcanes dans les mêmes conditions de l'huile essentielle.



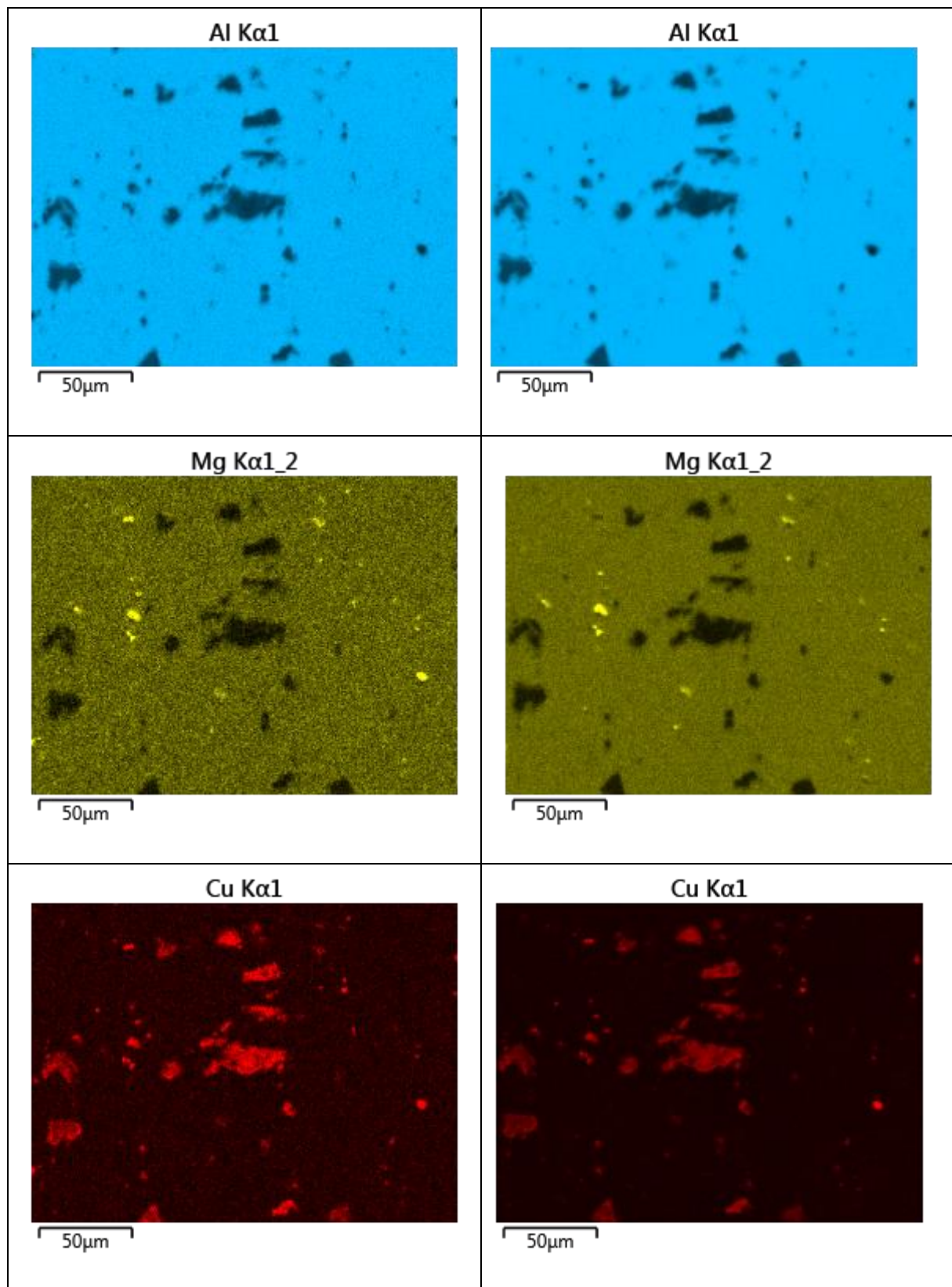
Annexe n°3

Chromatogramme (CL) des extraits de la plante AHA.

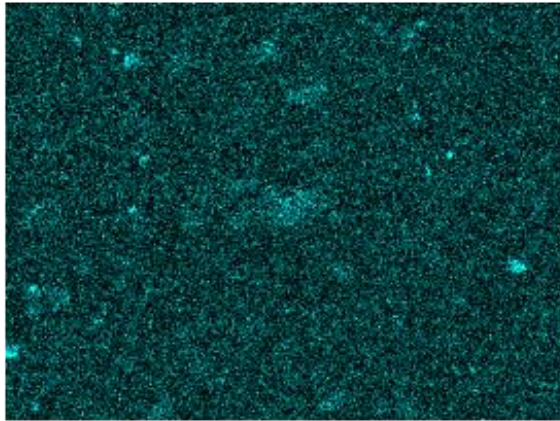


Annexe n°4

Cartographie site 1 x 500 avant / après Immersion 30 min Blanc.

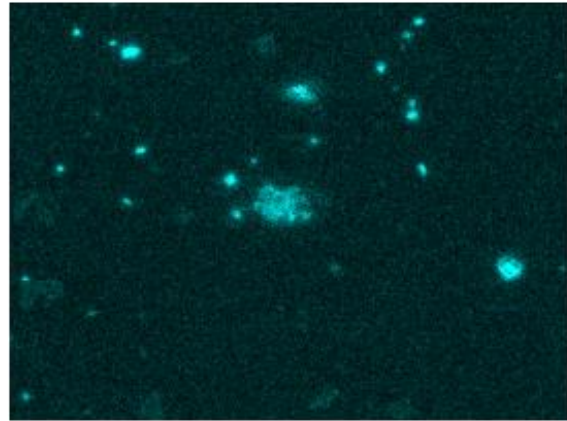


O K α 1



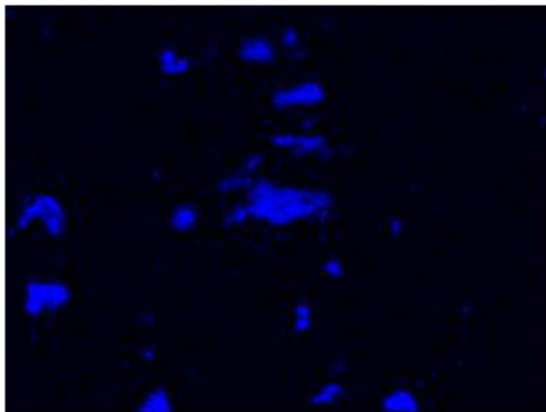
50 μ m

O K α 1



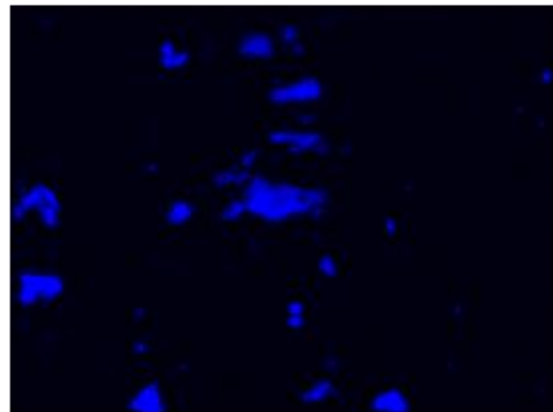
50 μ m

Fe K α 1



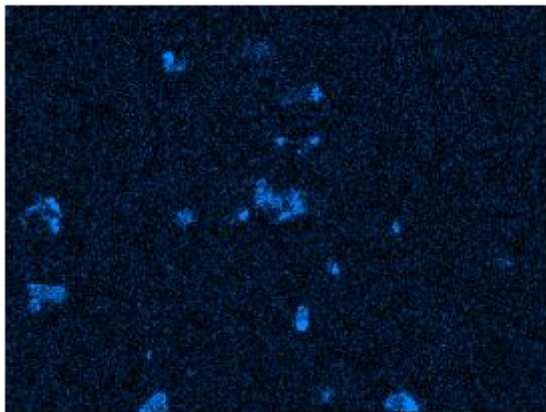
50 μ m

Fe K α 1



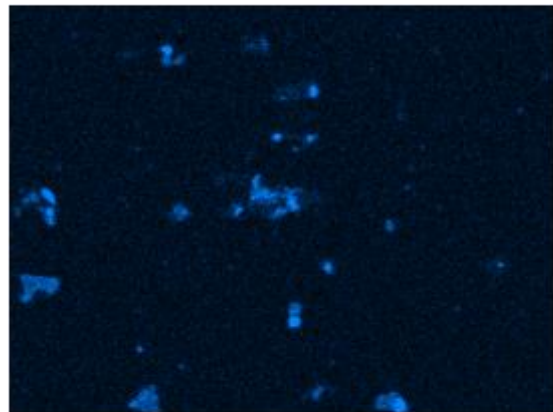
50 μ m

Si K α 1

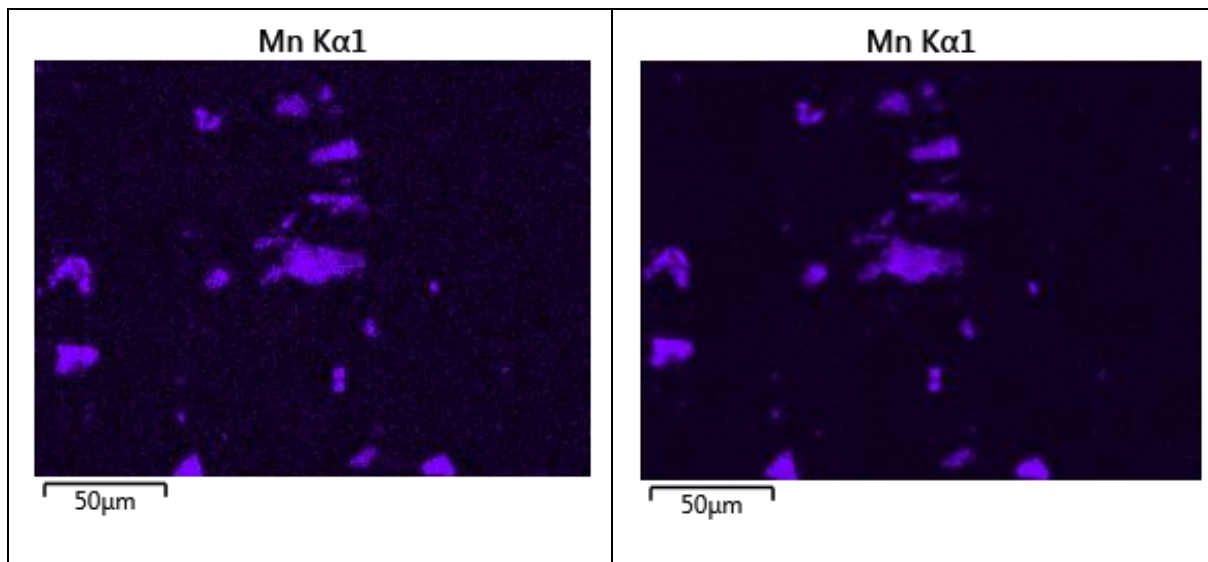


50 μ m

Si K α 1

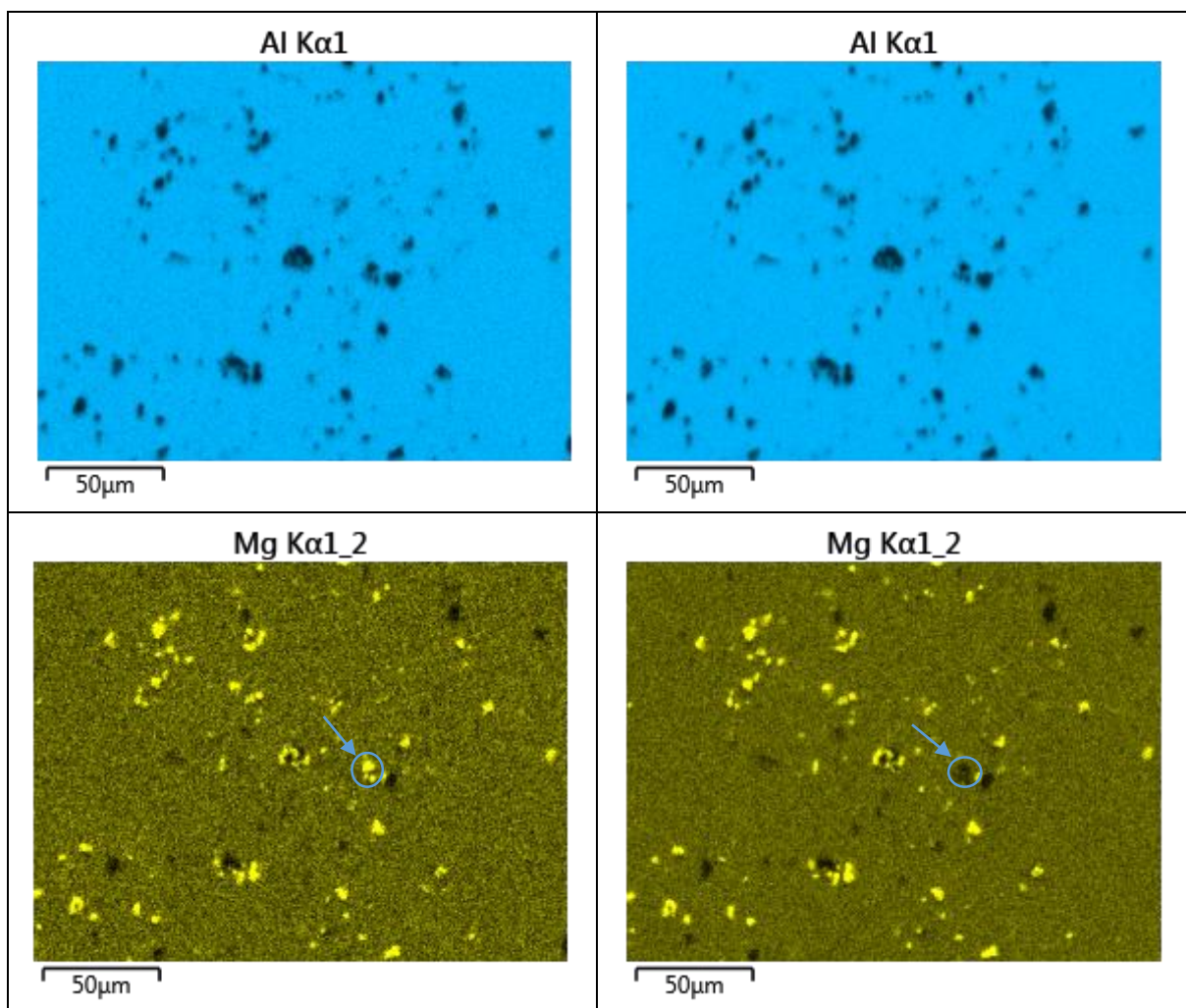


50 μ m

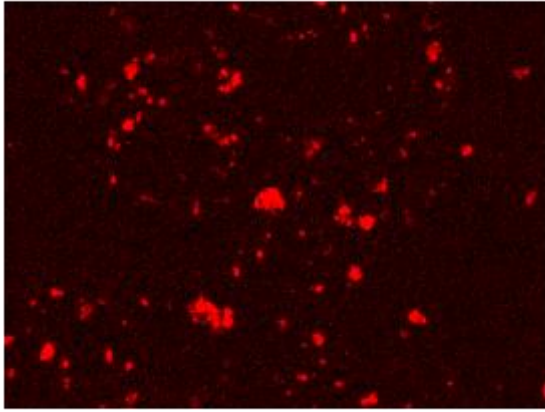


Annexe 5

Cartographie site 1 x 500 avant / après 24h extrait aqueux.

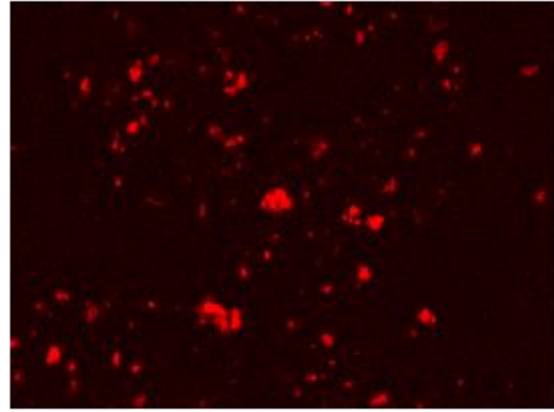


Cu K α 1



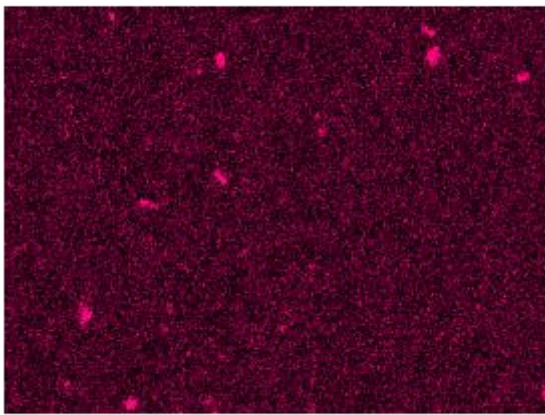
50 μ m

Cu K α 1



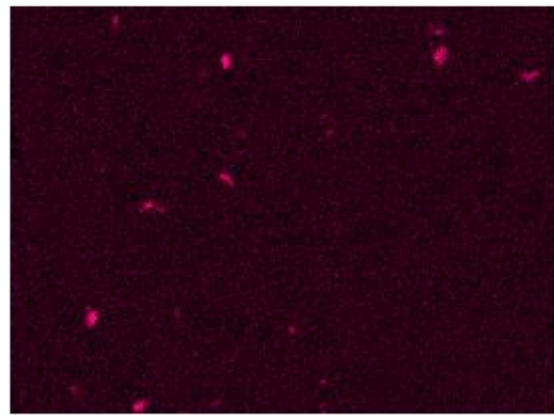
50 μ m

Mn K α 1



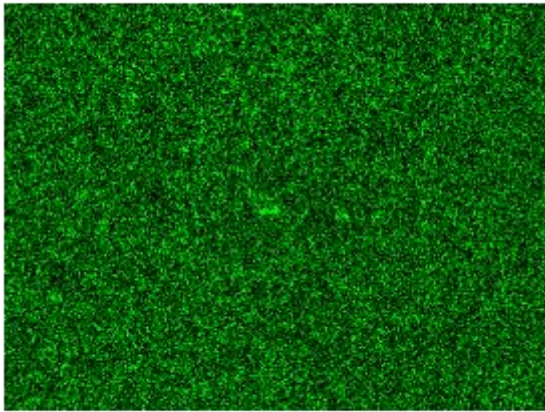
50 μ m

Mn K α 1



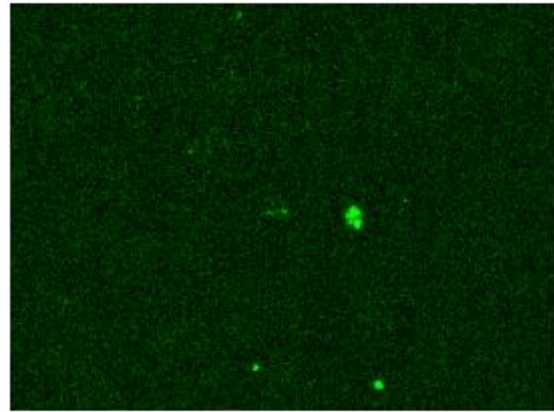
50 μ m

O K α 1

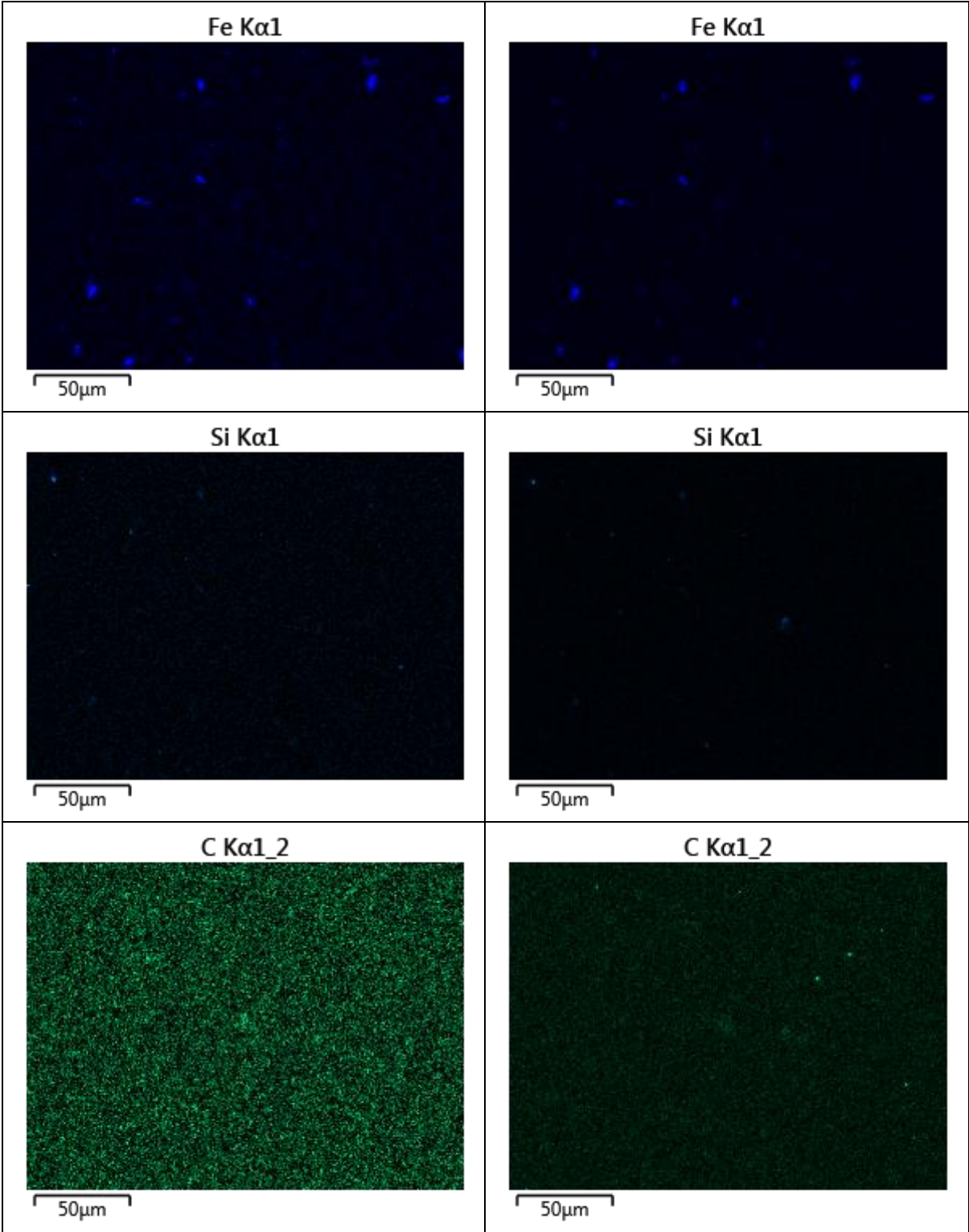


50 μ m

O K α 1

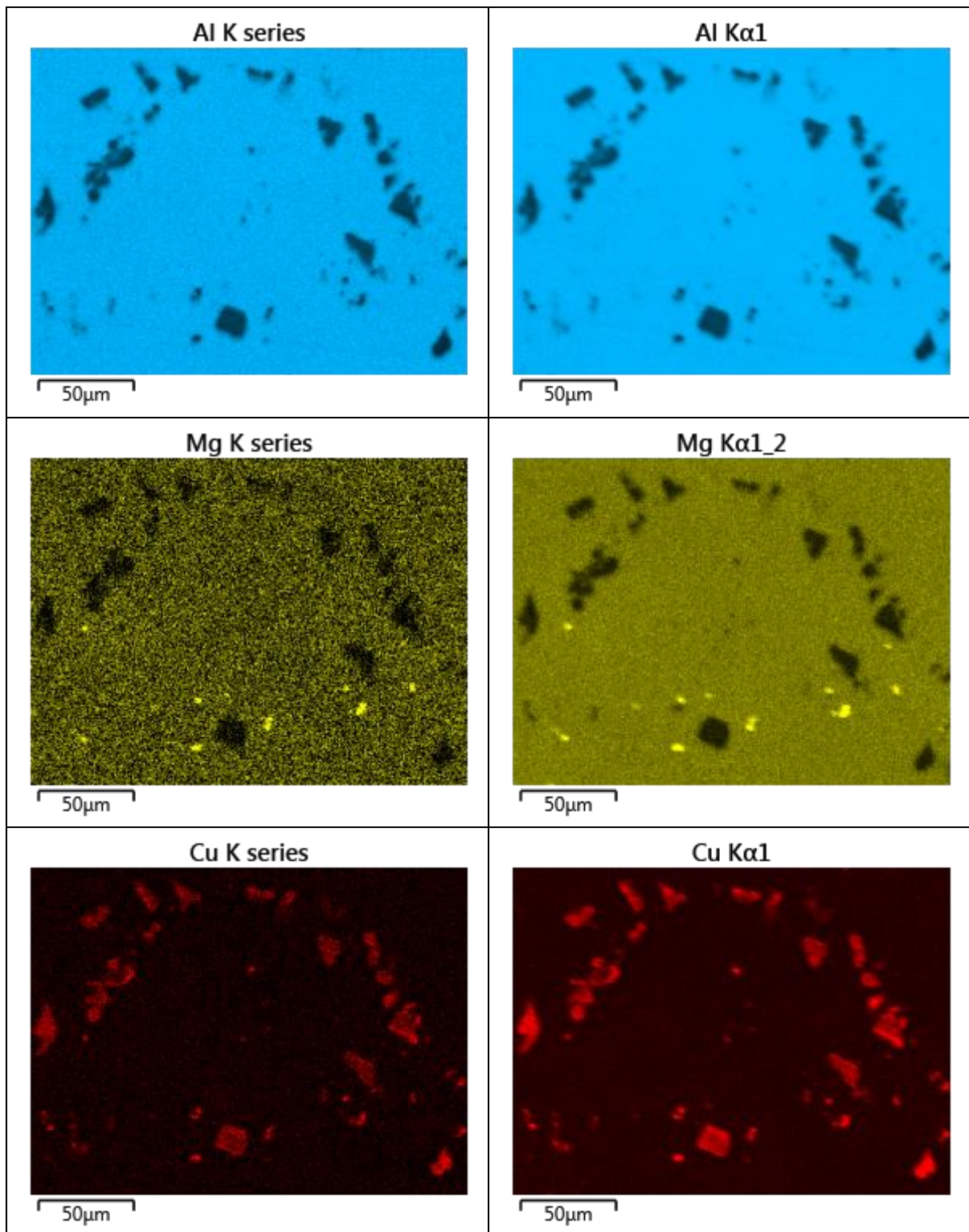


50 μ m

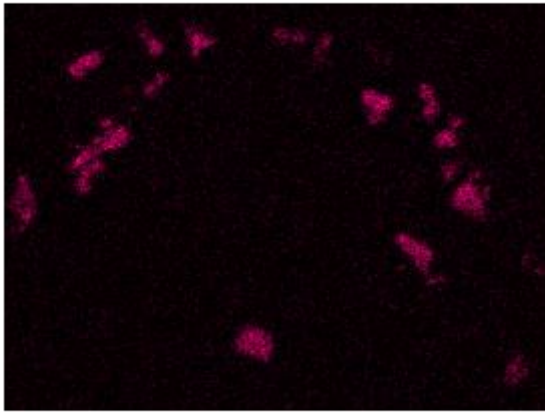


Annexe n° 6

Cartographie des éléments site 1x500 avant /après 24h dans NaCl 0.05 M+1g/L Extrait MeOH.

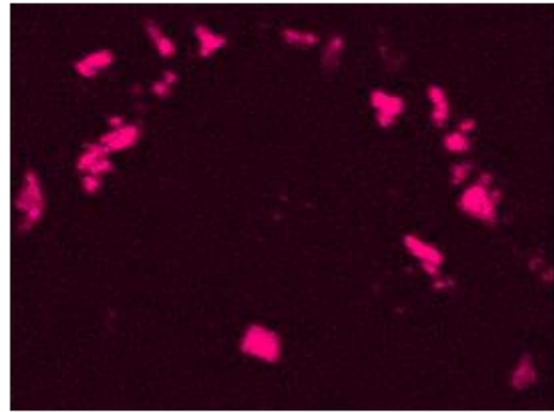


Mn K series



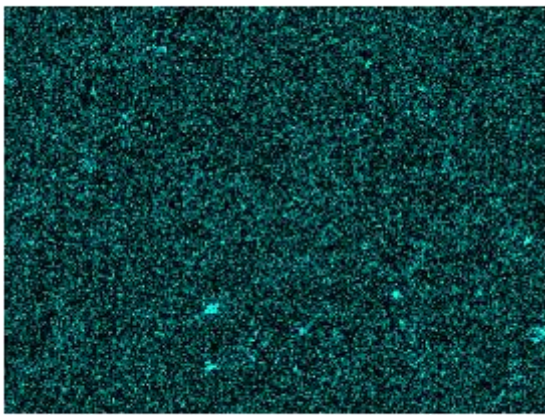
50μm

Mn Kα1



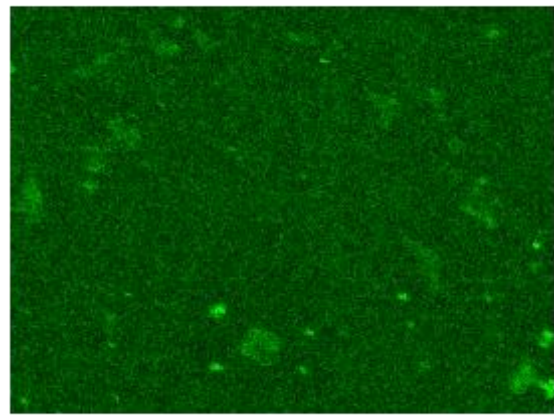
50μm

O K series



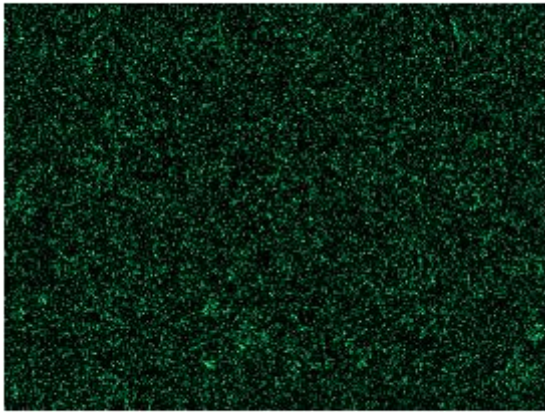
50μm

O Kα1



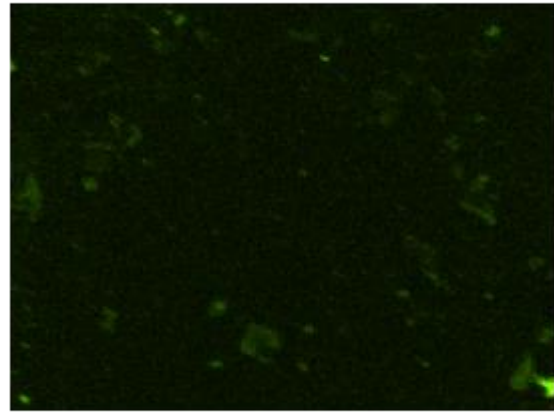
50μm

C K series

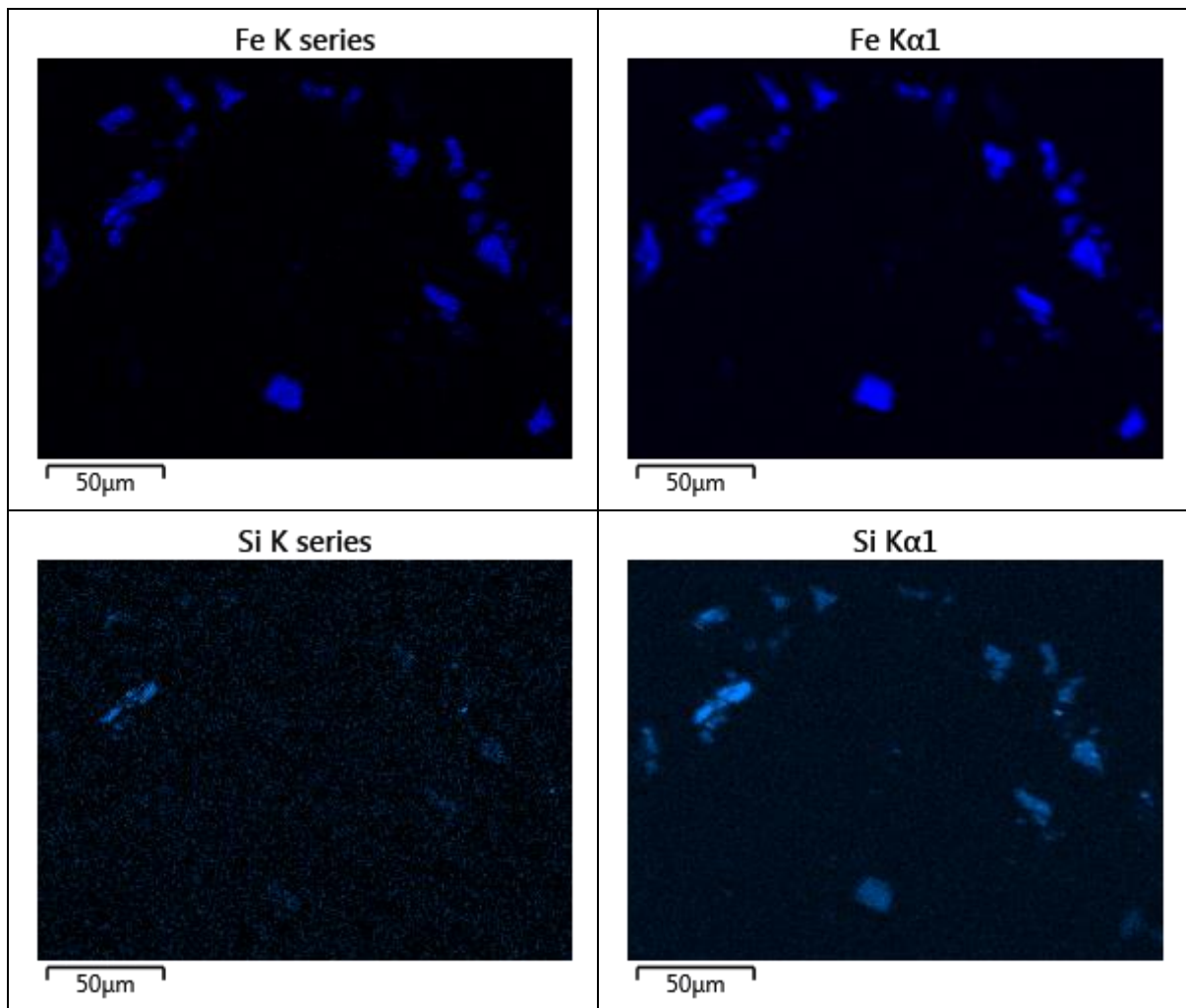


50μm

C Kα1_2



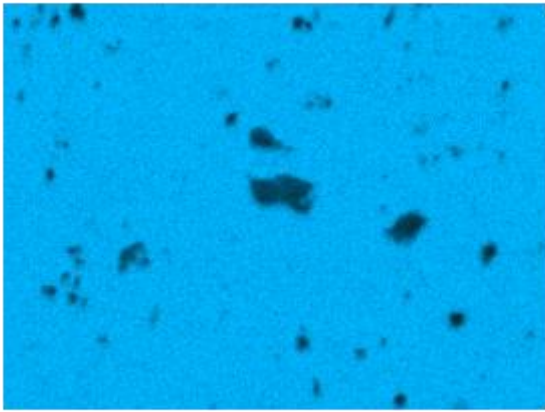
50μm



Annexe n° 7

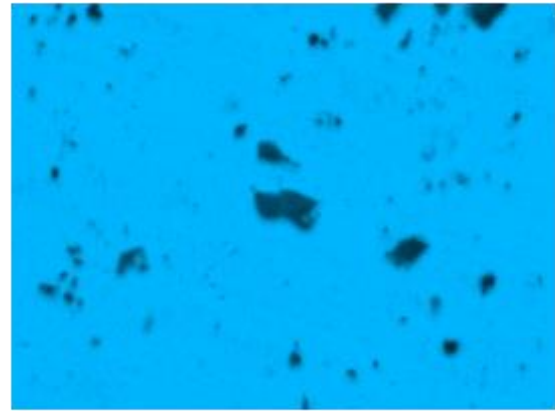
Cartographie des éléments site 1x500 avant /après 24h dans NaCl 0.05 M+1g/L fraction AcOEt de l'extrait MeOH.

Al K α 1



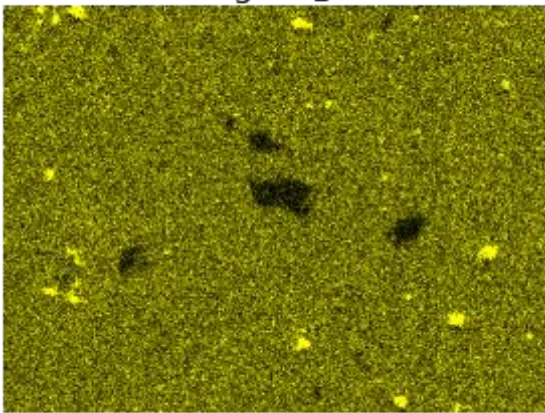
50 μ m

Al K α 1



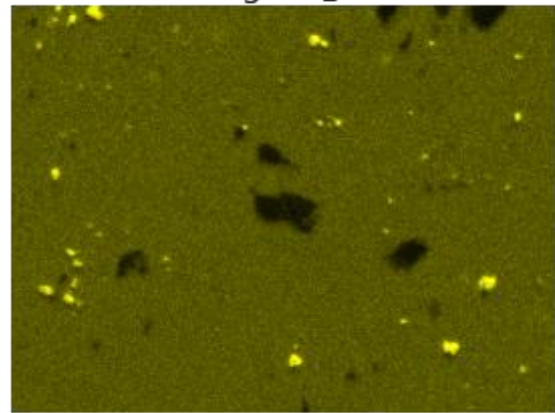
50 μ m

Mg K α 1_2



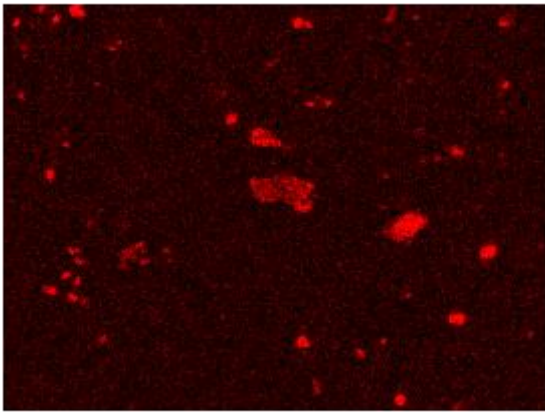
50 μ m

Mg K α 1_2



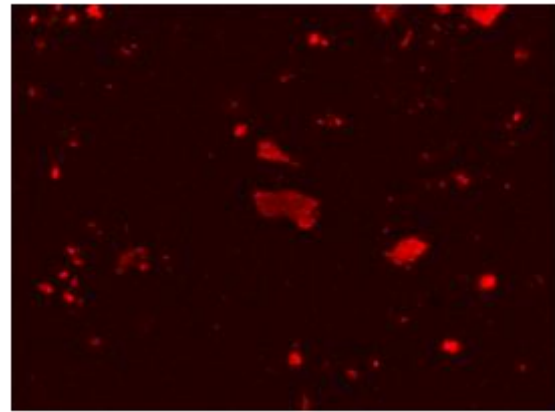
50 μ m

Cu K α 1



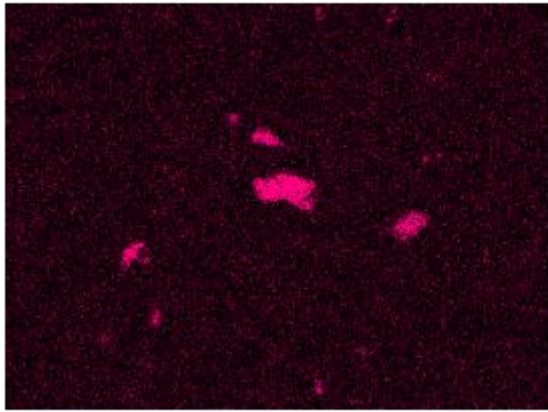
50 μ m

Cu K α 1



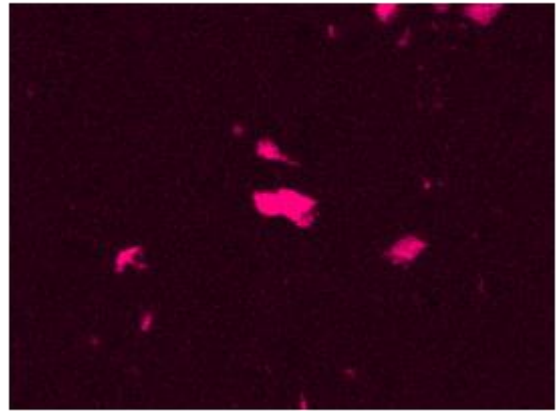
50 μ m

Mn K α 1



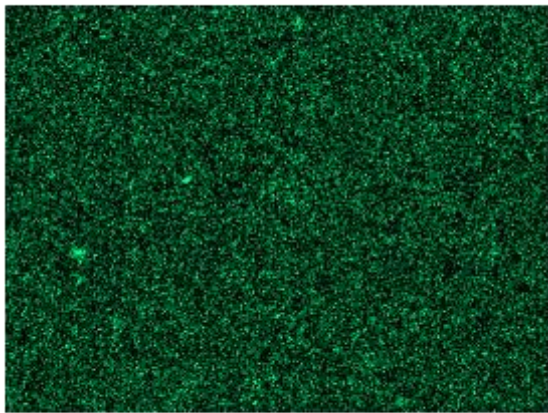
50 μ m

Mn K α 1



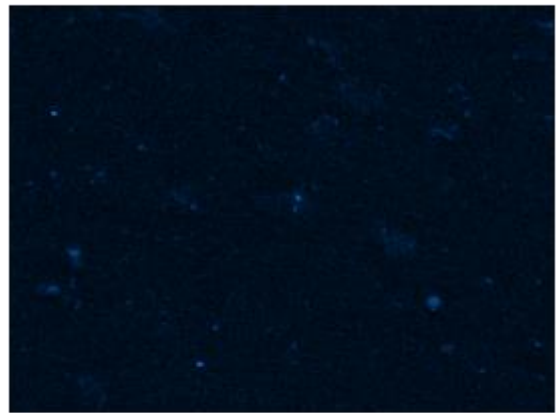
50 μ m

O K α 1



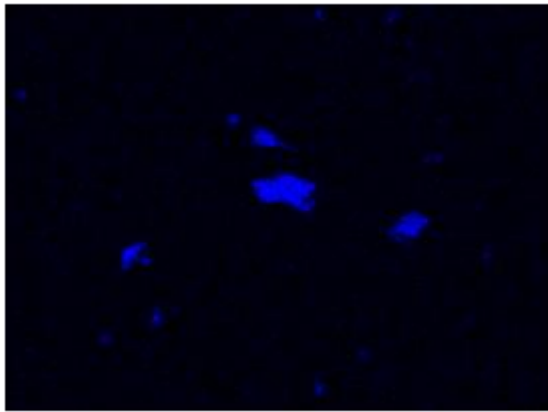
50 μ m

O K α 1



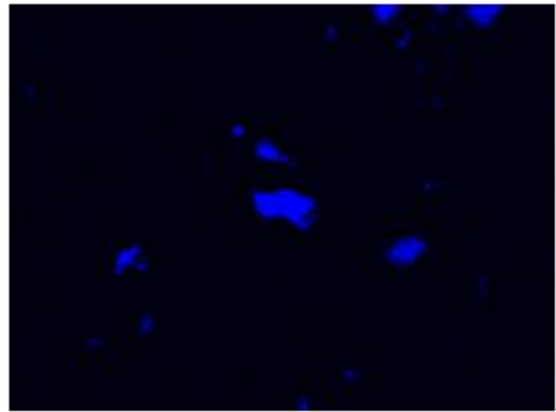
50 μ m

Fe K α 1



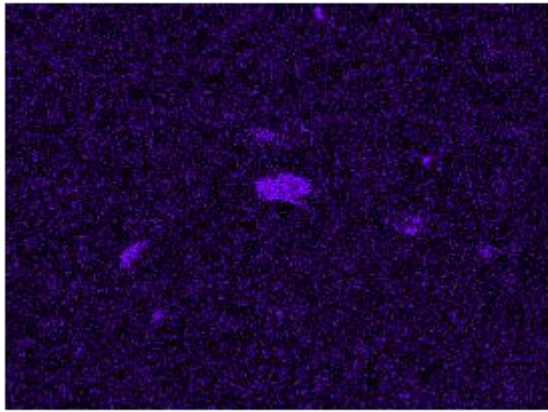
50 μ m

Fe K α 1

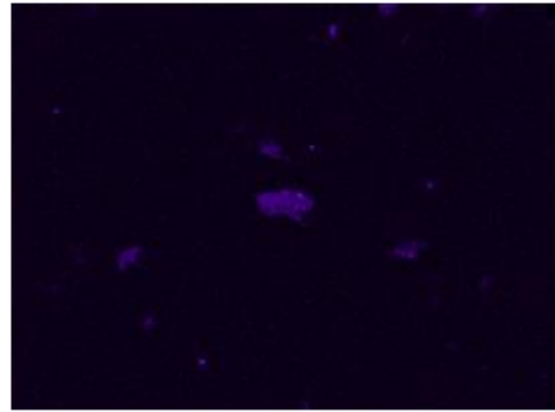


50 μ m

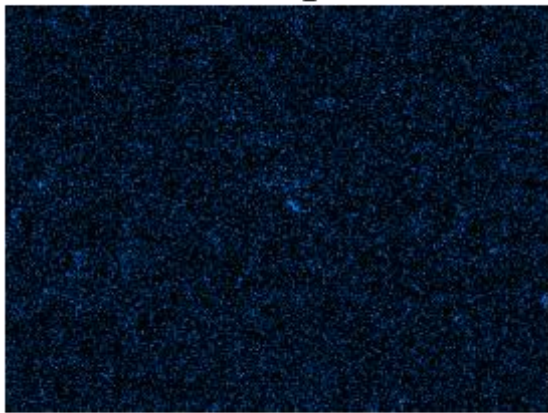
Si K α 1



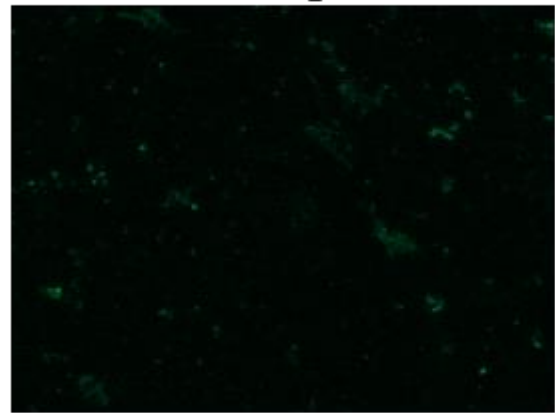
Si K α 1



C K α 1_2



C K α 1_2



Résumé

Nous décrivons dans ce travail l'élaboration de nouveaux inhibiteurs verts d'origine végétale susceptible de présenter une activité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium pur et de ses alliages dans un milieu contenant les ions chlorures, en ayant recours à des méthodes simples et efficaces. Nous nous sommes intéressés tout le long de ce travail à une plante médicinale très répandue en Algérie, cette plante est connue sous le nom scientifique d'*Artemisia Herba Alba*. Cette dernière contient dans sa composition chimique une variété de molécules organiques susceptibles d'inhiber la corrosion de l'aluminium.

Nous avons procédé dans un premier temps à l'extraction de l'huile essentielle de la plante *Artemisia Herba Alba* par hydrodistillation, nous avons pu par la suite identifier les molécules volatiles de l'huile essentielle extraite. Le comportement électrochimique de l'aluminium non allié dans la solution molaire de l'acide chlorhydrique aérée en l'absence et en présence de l'HEAHA a été étudié par les méthodes de suivies de la corrosion (spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), polarisation potentiodynamique (PPD)...). L'huile essentielle de *l'Artemisia Herba Alba* présente une bonne protection vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium dans le milieu d'étude. D'autres techniques non électrochimiques tels que la méthode de perte de masse et les observations au microscope électronique à balayage (MEB), nous ont permis de confirmer et de valider les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

Nous décrivons dans un second temps, l'extraction aqueuse des phytocomposés de l'AHA, par la suite nous avons étudié l'influence de ces derniers sur l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024-T3 dans la solution HCl 1mol/L. Les mêmes techniques ont été utilisées que dans la première partie. En dernière étape dans cette partie, nous avons étudié l'effet synergique d'addition des ions iodures à l'extrait aqueux sur la protection de l'alliage. En dernier lieu, nous avons montré l'influence des solvants sur l'extraction des composés de l'AHA, ensuite nous avons testé l'efficacité inhibitrice des différentes molécules présentes dans les extraits sur la corrosion de l'alliage 2024-T3 dans la solution de chlorure de sodium 0.05mol/L. Dans cette partie, nous avons eu recours à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (SRXDE) pour l'étude de la microstructure et pour mieux comprendre et essayer d'élucider le mécanisme de protection de ces phytocomposés.

Mots clés : *Artemisia Herba Alba*, huile essentielle, phytocomposés, inhibiteur de corrosion, acide HCl, NaCl, SIE, PPD, MEB, SRXDE.

Abstract

We describe in this work the elaboration of new green inhibitors of vegetable origin likely to present an inhibiting activity towards the corrosion of pure aluminium and its alloys in a medium containing chloride ions, by using simple and effective methods.

Throughout this work, we have been interested in a medicinal plant that is very popular in Algeria. This plant is known under the scientific name of *Artemisia Herba Alba*. This plant contains in its chemical composition a variety of organic molecules likely to inhibit the corrosion of aluminium. We first extracted the essential oil from the *Artemisia Herba Alba* plant by hydrodistillation and then identified the volatile molecules of the extracted essential oil. The electrochemical behaviour of unalloyed aluminium in aerated hydrochloric acid molar solution in the absence and presence of HEAHA was studied by corrosion monitoring methods (electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarisation (PPD)...). The essential oil of *Artemisia Herba Alba* presents a good protection against aluminium corrosion in the study environment. Other non-electrochemical techniques such as the mass loss method and scanning electron microscope (SEM) observations allowed us to confirm and validate the results obtained by the electrochemical techniques.

In a second step, we describe the aqueous extraction of the AHA phytocompounds, after which we studied their influence on the corrosion inhibition of the 2024-T3 aluminium alloy in the 1mol/L HCl solution. The same techniques were used as in the first part. As a final step in this part, we studied the synergistic effect of addition of iodide ions to the aqueous extract on the protection of the alloy. Finally, we showed the influence of solvents on the extraction of the HAA compounds, and then we tested the inhibitory efficacy of the different molecules present in the extracts on the corrosion of the 2024-T3 alloy in the 0.05mol/L sodium chloride solution. In this part, we used energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) to study the microstructure and to better understand and try to elucidate the protection mechanism of these phytocompounds.

Keywords: *Artemisia Herba Alba*, essential oil, phytocompounds, corrosion inhibitor, HCl acid, NaCl solution, EIS, PDP, SEM, EDXS.