

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**Université Echahid Hamma
Lakhdar – El-Oued**

Faculté de technologie

**Département génie des procédés et
petrochimie**



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master académique

Filière : génie des Procédés

Spécialité : génie Chimique

Réalisé Par Melle :

Fourou Ouiem, Lechlah Nesrin, Redjil Fatma, Sai Rayhana

THEME

**Etude de l'effet inhibiteur de corrosion d'extrait organique
du Naringin sur l'acier XC52 dans une solution H_2SO_4 à
différentes concentrations**

Soutenue le:05/06/2023

Devant le jury composé de :

Mrs.Ahmouda Kaouther	Président	M.C.A.Univ El-Oued
M.Boughazal Abdelsellam	Examineur	M.C.A.Univ El-Oued
M.Lanez Elhafnaoui	Rapporteur	M.C.B.Univ El-Oued

Année universitaire : 2022/2023

شكر وتقدير

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

، والحمد لله رب العالمين الذي منحنا القوة وساعدنا على إنهاء هذا البحث والخروج به بهذه الصورة الممتازة،

فبالأمس القريب بدأنا مسيرتنا التعليمية ونحن ننظر إلى يوم التخرج كأنه يوم بعيد ، فرأينا أن الهندسة الكيميائية هدفاً سامياً ومغامرة عظيمة

وغاية تستحق السير وتحمل العناء لأجلها

وإيماناً بمبدأ أنه لا يشكر الله من لا يشكر الناس، نقدم بمجزيل الشكر والامتنان إلى الدكتور "العازز الحفناوي" الذي ساعدنا كثيراً في مسيرتنا لإنجاز وكتابة هذا البحث

وكان له دوراً عظيماً من خلال تعليماته ونقده البناء ودعمه الأكاديمي

كما نتقدم بشكر خاص إلى "العازز تهامي" رئيس مختبر VTRS على مساعدته لنا بكل ما لديه من معلومات وبيانات

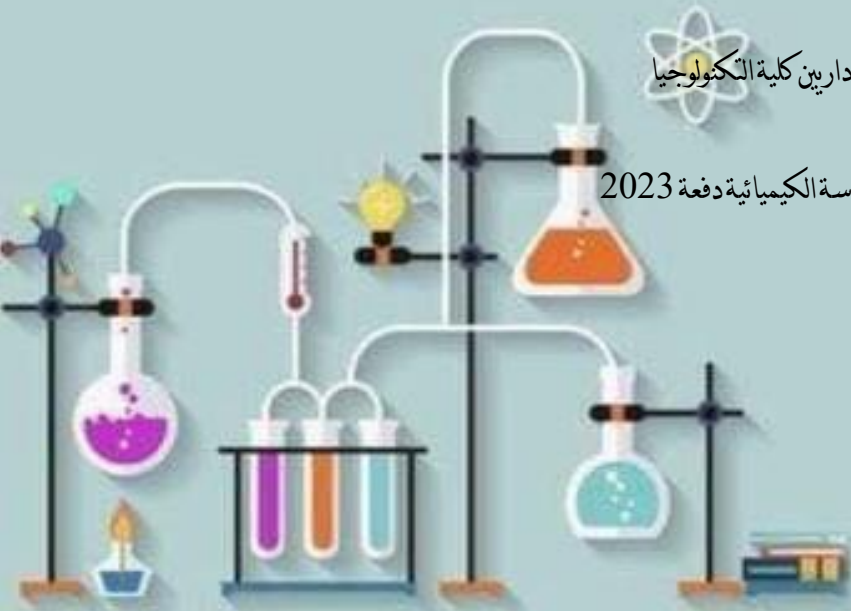
ساعدتنا ونصائح وجهتنا لكل ما هو صواب .

ثم اشكر أولئك الاخيار الذين مدوا لنا يد المساعدة مهندسي المخبر كل من الاساتذة "عدائكة عائشة" والاساتاذ "طليبة علي" فلهم من الله الاجر ومنا كل التقدير

أما الشكر من النوع الخاص لدكتورة "جار الله مروى" على مساعدتها لنا ودعمنا نسال الله أن يوفقها في إتمام رسالة الدكتوراه وجزاها الله خير الجزاء

إلى كل عمال وأساتذة وإداريين كلية التكنولوجيا

وإلى زملائنا وجميع طلبة الهندسة الكيميائية دفعة 2023



الإهداء

الحمد لله وكفى وصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد :

الحمد لله الذي وفقنا لتأمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى مهداة إلى:

صاحب السيرة العطرة، والفكر المستنير؛ فلقد كان له الفضل الأول في بلوغي التعليم العالي (والدي الحبيب)،

أطال الله في عُمره.

إلى من وضعتني على طريق الحياة، وجعلتني مرابط الجأش، ومراعتني حتى صرت كبيراً (أمي الغالية)، حفظها الله ومرعاها.

إلى إخوتي؛ من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب .

والى مرفقات المشوار اللاتي قاسمنني لحظاته

مرعاهم الله ووفقهم :نسرين ووثام وفاطمة والى جميع دفعة: 2023م

والى جميع أساتذتي الكرام؛ ممن لم يتوانوا في مد يد العون لي، واخص بالذكر الأستاذ

"الحفناوي العائز"

إلى كل من كان لهم اثر على حياتي والى كل من أحبهم قلبي ونسيهم قلبي

مرحانة



الإهداء

عملاً بقوله تعالى: { وَإِذَا تَأَذَّنَ رَبُّكَ لَئِنْ شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ... }

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا البحث العلمي والذي ألهمه الصحة والعافية والعزيمة

فالحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات

اهدي ثمرة جهدي هذا إلى مروحي أبي الطاهرة مرحمة الله عليه

إلى من أفضّلها على نفسي، ولم لا؛ فلقد ضحّت من أجلي ولم تدّخر جهداً في سبيل إسعادي على

الدوام أمي الحبيبة حفظها الله

إلى من أعتد عليها في كل كبيرة وصغيرة أختي امينة وعائلتها الصغيرة مرفيق دريها محمد الهادي

وابنتهم مرزبان مرعاهم الله

دكتور العظم الذي قدم لي العلم وعلمني القيم والمبادئ ودعمه وتوجهاته لنا، لك مني خالص

التقدير والاحترام "العائز الحفناوي" جزاك الله خير الجزاء

إلى أصدقائي ومعلمي الذين أجّلهم وأحترمهم... وبالأخص الحبيبة الدكتور "مروى جابر الله" حفظك الله

وجزاك الف خير على كل ما قدمته لنا ووفقك الله في إتمام رسالة الدكتوراه

إلى كل من نسيهم القلم وحفظه القلب

فاطمة



الإهداء

الحمد لله الذي يسر لي البدايات واكمل لي النهايات وبلغني الغايات الحمد لله الذي ما ترك جهدا الا

بعونه وما ختم سعي الا بفضل الله انفعني بما علمتني واجعله حجة لي لا علي

أهدي ثمرة جهدي إلى من كانا الداعم الأول لتحقيق طموحاتي

إلى القلب الحنون إلى من كانت دعواتهم تحيطني وتسعدني إلى والدي

الكرمين أمي وأبي

إلى كل إخوتي وأخواتي وعائلتي الكريمة

إلى صديقات عمري "مروى"، "علياء"، "خديجة"، "فاطمة"

إلى بنات خالي "منية"، "سلمى"

كما أهدي جزيل الشكر والتقدير لذكورنا الفاضل "الحفناوي العائز"

على كل جهوده وتقانيه معنا

إلى الطالبة الجميلة "مروى جابر الله" وفقك الله وسدد خطاك

إلى كل من دعا لي في ظهري الغيب

نسرين



الإهداء

الحمد لله فائق الأنوار وجاعل الليل والنهار ثم الصلاة على سيدنا محمد المختار

الحمد لله وفقنا ولم نكن لنصل إليه لولا فضل الله علينا أما بعد:

من دواعي الفخر والإعتزاز ان اهدي ثمرة جهد هذا العمل إلى ملاكي في الحياة إلى من أمرضعتني الحب والحنان

إلى بسملة الحياة والوجود إلى من كان دعاؤها سر نجاحي أمي العزيزة حفظها الله وأطال في عمرها

إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة إلى من حصد الأشواك عن دربي ليهدي لي طريق العلم إلى والدي

العزيز حفظه الله وأطال في عمره ، إلى روح جدي الطاهرة رحمه الله وطيب ثراك وجدتي حفظها الله

إلى القلوب الطاهرة والرفيقة إلى من علموني علم الحياة إلى ما هو أجمل من الحياة إلى نصف ابتسامتي

إخواني وأخواتي

إلى الذين كان عوننا فبحشنا هذا وإلى من نرعى لنا التفاؤل وقدم لنا التسهيلات والأفكار والمعلومات استاذي

الفاضل الدكتور "العائز الحفناوي"

إلى كل من التقت بهم في مشواري الدراسي وكل مرفقاء دراستي

وإلى كل من لم يذكرهم لساني ولم يخطهم قلبي

وأم



Résumé :

Les compagnies pétrolières en Algérie souffrent de la corrosion de leurs canalisations. Le calcul de l'épaisseur de la corrosion qui se forme à la surface de l'acier contenant du carbone peut donner une idée du développement et de la détérioration de ce phénomène au cours du processus, ce qui peut entraîner la rupture des chaînes de production industrielle.

Le but de ce travail est d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur de naringénine d'origine végétale utilisé en petite quantité mg (1.2.3.4.5) sur la corrosion de l'acier au carbone XC52 en milieu acide à différentes concentrations, que ce soit en l'absence ou en présence de l'inhibiteur et pour différentes durées (1h-6h).), dans le but de déterminer l'épaisseur de corrosion puis de déterminer l'efficacité d'inhibition. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode électrochimique. Nos résultats ont montré que les performances de l'agent inhibiteur augmentent avec l'augmentation de sa concentration, atteignant une efficacité d'inhibition maximale à une concentration de 5 mg dans un milieu à une concentration de 0,1 M et une concentration de 4 mg dans un milieu à une concentration de 0,5 M. Grâce à nos résultats, nous avons constaté que la composition de 0,5 M avait une plus grande activité inhibitrice.

Dans l'ensemble, cet extrait botanique a montré une bonne protection et pourrait être classé comme inhibiteur cathodique.

Mots clés : corrosion, inhibition, acier au carbone XC52, naringine, méthode électrochimique

Abstract:

Petroleum companies in Algeria suffer from corrosion of their pipes. Calculating the thickness of corrosion that forms on the surface of steel containing carbon can give an idea of the development and deterioration of this phenomenon during the course of the process, which may cause the breaking of industrial production chains.

The aim of this work is to study the effectiveness of the plant-derived naringenin inhibitor used in small quantities mg (1.2.3.4.5) on the corrosion of XC52 carbon steel in an acidic medium at different concentrations, whether in the absence or presence of the inhibitor and for different periods of time (1h-6h).), with the aim of determining the corrosion thickness and then determining the inhibition efficiency. In this study we used the electrochemical method. Our results showed that the performance of the inhibitory agent increases with increasing its concentration, reaching a maximum inhibition efficiency at a concentration of 5 mg in a medium with a concentration of 0.1 M and a concentration of 4 mg in a medium with a concentration of 0.5 M. Through our results, we found that the composition of 0.5 M had greater inhibitory activity.

Overall, this botanical extract showed good protection and could be classified as a cathodic inhibitor.

Keywords: corrosion, inhibition, XC52 carbon steel, naringin, electrochemical method

الملخص :

تعاني الشركات البترولية في الجزائر من تآكل الانابيب لديها. حيث أن حساب سمك التآكل الذي يتكون على سطح الصلب المحتوي على الكربون يمكن أن يعطي فكرة عن تطور هذه الظاهرة وتدهورها خلال سير العملية، مما قد يتسبب في كسر سلاسل الإنتاج الصناعي.

هدف هذا العمل هو دراسة فعالية العامل المثبط نارينجين المستمد من النبات المستخدم بكميات بسيطة ملغم (1.2.3.4.5) على تآكل الفولاذ ذو الكربون XC52 في وسط حمضي H_2SO_4 في تراكيز مختلفة ($C_1 = 0.5M, C_2 = 0.1M$)، سواء بالغياب أو بالحضور للعامل المثبط ولفترات زمنية مختلفة (1h-6h)، بهدف تحديد سمك التآكل ثم تحديد كفاءة التثبيط. وقد استخدمنا في هذه الدراسة الطريقة الكهروكيميائية. وأظهرت نتائجنا أن أداء العامل المثبط يزداد مع زيادة تركيزه، حيث تصل إلى كفاءة تثبيط قصوى عند تركيز 5 ملغم في وسط بتركيز 0.1 مولاري و تركيز 4 ملغم في وسط تركيز 0.5 مولاري. ومن خلال نتائجنا وجدنا أن التركيز 0.5 مولاري ذو فعالية مثبطة أكبر.

بشكل عام، أظهر هذا الخلاصة النباتية حماية جيدة ويمكن تصنيفه كمثبط كاثودي.

الكلمات الرئيسية: تآكل، تثبيط، صلب ذو كربون XC52 ، نارينجين ، الطريقة الكهروكيميائية

Sommaire

Résumé

Liste des Figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction Générale1

Partie I : Contexte théorique

Chapitre 1 : Introduction

I.1. Introduction	3
I.2.Rappel théorique sur la corrosion	3
I.3L'importance d'étudier la corrosion.....	4
I.4Cause de la corrosion	4
I.5.Définitions de la corrosion	4
I.6.Réactions de la corrosion	5
I.7.Les types de corrosion	5
I.7.1.La corrosion électrochimique	5
I.7.2.La corrosion chimique	5
I.8.Les différentes formes de corrosion.....	6
I.8.1.La corrosion générale (uniforme)	6
I.8.2.La corrosion localisée.....	7
I.9.Les facteurs de la corrosion.....	13
I.10Méthodes d'étude de la corrosion	14
I.10.1.1Méthodes classiques	14
I.10.1.2. Méthodes électrochimiques	15
I.11Moyens de lutte contre la corrosion.....	15
I.11.1.Protection cathodique	16
I.11.2.Protection anodique.....	16

I.11.3. Protection par revêtements	16
I.11.4. Protection par les inhibiteurs de corrosion	17
I.11.5. Mécanismes d'action électrochimique	19
I.11.6. Mécanismes d'action interfaciale	20
I.11.7. Inhibition de la corrosion des métaux par des composé organique.....	20
I.12.1. Naringin.....	22
I.12.2. Activité de Naringine.....	23

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

I.2.1 Introduction	24
I.2.2. Les courbes de polarization.....	24
I.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	27
I.2.3.1. Principe	27
I.2.3.2 Circuit électrique équivalent.....	30
I.2.3.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique.....	31
I.2.3.4. Estimation de l'épaisseur.....	34

Chapitre 3 : Expérimentales

I.1.1. Introduction	38
I.1.2. Montage et appareillage électrochimique	38
I.1.3. La cellule électrochimique	38
I.1.3.1. Electrode de référence	39
I.1.3.2. Electrode auxiliaire.....	40
I.1.3.3. Electrode de travail.....	41
I.1.4. conditions expérimentales.....	43
I.1.4.1. Préparer une solution de l'acide sulfurique.....	43
I.1.4.2. Travail sur l'appareil	45

Partie II : Interprétation des résultats

II.2.1.Introduction.....	46
II.2.2.Calcul L'efficacité inhibitrice EI	46
II.2.3.Calcul d'épaisseur	50
Conclusion générale	56
Références bibliographiques.....	57
Annexe du Mémoire.....	63

Liste des symboles

Symboles	Signification	Unités
C_{dc}	Capacité de double couche	F / cm
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω / cm^2
E	Potentiel	V
R_s	Résistance de solution	Ω / cm^2
R_e	Résistance de l'électrode	Ω / cm^2
Z	Impédance	Ω / cm^2
f	Fréquence	Hz
φ	Déphasage	Rad
$R_e(Z)$	Partie réelle de l'impédance	Ω / cm^2
$Im(Z)$	Partie imaginaire l'impédance	Ω / cm^2
d	Epaisseur de précipité	nm
ε	Permittivité relative du revêtement	$F.cm^{-2}$
ε_0	Permittivité du vide	$F.cm^{-2}$
V_{corr}	vitesse de corrosion	$mol / s.m^2$
F	Constante de faraday = 96500	C / mol
I_{corr}	La densité de courant d'échange	A
η	La surtension à l'électrode	V

Liste des tableaux	Page
Tableau.I.1. Données sur la naringin	22
Tableau I.2 : <i>Composition chimique d'acier carbonique XC52</i>	42
Tableau I.3. <i>Les concentrations finales de l'inhibiteur</i>	44
Tableau.II.1. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur dans 0.5M de H_2SO_4	47
Tableau.II.2. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur dans 0.1M de H_2SO_4	48
Tableau.II.3. Les différentes valeurs d'efficacité inhibitrice obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations 0.5M de H_2SO_4	49
Tableau. II.4. Les différentes valeurs d'efficacité inhibitrice obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations 0.1M de H_2SO_4	49
Tableau. II.5. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1het0.5M de H_2SO_4	50
Tableau. II.6. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1het 0.1M de H_2SO_4	51
Tableau. II.7: Les différentes valeurs d'épaisseurs obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations de 0.5M H_2SO_4	54
Tableau .II.8: Les différentes valeurs d'épaisseurs obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations de 0.1M H_2SO_4	54

Liste des figures	Page
Figure I-1 : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.	6
Figure I-2 : Corrosion générale	7
Figure I-3 : La différence entre la corrosion générale (A) et localisée (B).	8
Figure I-4 : Exemple de bactérie responsable de la corrosion bactérienne et dentaire	8
Figure I-5 : La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée.	9
Figure I-6 : Combinaison d'une corrosion par piqure avec la corrosion générale.	10
Figure I-7 : Fissuration par corrosion sous contrainte d'un support latéral d'un avion.	11
Figure I-8 : Création d'un vortex au cours de l'écoulement du fluide.	11
Figure I-9 : Captures de la modification de surface lors de la simulation de la corrosion érosion d'un tuyau	12
Figure I-10 : La corrosion galvanique d'un tuyau galvanisée.	12
Figure I-11 : Corrosion galvanique d'un métal M (moins noble) par couplage avec un métal plus noble N.	13
Figure I.12 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organique inhibitrices sur une surface métallique	19
Figure I.13 : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	20
Figure.I.14 :Représentation de la structure chimique.	22
Fig.I.15 Naringine et son métabolisme chez l'homme	23
Figure I.16. Représentation schématique d'une courbe de polarisation	25

Figure I.17. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion	26
Figure I.18. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.	28
Figure I.19. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	29
Figure I.20. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode	30
Figure I.21. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant	32
Figure I.22. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour un système mixte (activation + diffusion) et son diagramme d'impédance correspondant	33
Figure I.23. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance	33
Figure.I.24. Schématisation de l'interface métal/solution.	34
Figure.I.25 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.	35
Figure.I.26. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique.	38
Figure.I.27 : La cellule électrochimique	39
Figure.I.28: Electrode de référence	40
Figure.I.29 : Electrode auxiliaire	41
Figure.I.30 : Electrode de travail	43
Figure.II.1: Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur à une concentration de 0,5 M H_2SO_4	46
Figure.II.2. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur à une concentration de 0,1 M H_2SO_4	47
Figure II.3: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence de 5mg	53

d'inhibiteur à une concentration de 0,5 M H_2SO_4	
Figure II.4: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur à une concentration de 0,1 M H_2SO_4	53

Introduction

générale

Introduction Générale

Tous les pays du monde, en particulier les pays développés, et après le développement industriel, souffrent du problème de la corrosion. La corrosion est courante Pour les gens, c'est l'image de la rouille résultant des produits en fer, comme si le fer était le métal qui peut les mettre en évidence. phénomène [1], mais tous les minéraux en souffrent, car la principale raison en est le manque de stabilité ou la stabilité d'un métal à l'état pur et donc revient à son état d'origine à travers le processus de corrosion [2], et en termes de définition Scientifique est un phénomène complexe mis en évidence en l'an 1830 après JC dans tous les domaines physiques et chimiques et même électrochimique [1], et a prouvé qu'elle dépend entièrement des propriétés mécaniques du métal [3].

Et la résistance à la corrosion demande de gros efforts en raison des pertes qui en résultent, car elle endommage les installations et L'arrêt des chaînes de production, bien que son étude ait commencé il y a plus de 150 ans, les scientifiques n'ont pas réussi à trouver Une façon de l'éliminer complètement [4], plusieurs méthodes ont été utilisées pour réduire la corrosion, que ce soit au niveau du changement de métal ou au niveau du changement de milieu corrosif par ajout de composés appelés inhibiteurs, qui sont les méthodes les plus utilisées [5].

De plus, les inhibiteurs sont des composés chimiques qui sont ajoutés en faible quantité au milieu corrosif, ce qui conduit à arrêter ou ralentir la corrosion. Sa vitesse, qui est de deux types, soit minérale, soit organique, et cette dernière est la plus utilisée, à laquelle on a accordé de l'importance récemment, et a eu de bons résultats sur l'inhibition de l'acier [6].

Le but de notre travail à la fin de l'étude était d'évaluer le pouvoir inhibiteur des narcotiques est un composé organique à fonction aminé organique, contre la corrosion de la surface métallique de l'acier au carbone XC52 immergé dans une solution d'acide sulfurique en utilisant la technique du spectre d'impédance électrochimique (EIS).

Suivant ce qui précède, ce mémoire est composé en deux parties :

- ♣ **La première partie** : Dans ce partie, la théorie de la thèse est étudiée et se compose de deux chapitres . La première chapitre: une vue d'ensemble de la certification et de la protection de l'acier ainsi qu'un aperçu de l'azote. La deuxième

chapitre: nous donne une explication de la méthode utilisée spectroscopie d'impédance électrochimique.

- ♣ **La deuxième partie** :est la partie expérimentale de ce travail et se compose de deux chapitres. La première chapitre: présente le protocole expérimental des expériences électrochimiques avec les conditions expérimentales, y compris l'estimation de l'épaisseur et de l'énergie de suppression. La deuxième chapitre: présente les résultats les plus importants obtenus, ainsi que leur discussion à partir des tableaux et des courbes obtenus au cours de cette étude.
- ♣ Enfin une conclusion qui résume l'essentiel des résultats de recherche menées tout long de la préparation de ce mémoire.

Partie I :

Contexte

théorique

Chapitre 1 :

Introduction

I.1. Introduction :

Dans notre vie privée, le sens très commun de la corrosion pour la grande majorité des gens est la rouille. Le mot « rouille » est plus spécifiquement réservé au fer, alors que la corrosion est communément définie comme la détérioration d'une substance (généralement un métal) ou ses propriétés en raison d'une réaction avec son environnement. Les termes corrosion et rouille sont presque synonymes puisque le fer et ses alliages sont le matériau le plus couramment utilisé par l'homme, et la corrosion du fer a dû être l'un des premiers problèmes graves de corrosion dont les humains sont affectés. La corrosion est un phénomène naturel, et comme tous processus naturels, la corrosion des matériaux est spontanée et conduit les matériaux à son état d'énergie les plus bas possibles. La plupart des métaux et alliages ont une tendance naturelle à combiner avec de l'eau et de l'oxygène présent dans son environnement et revenir à son état plus stable. Le fer et l'acier interagissent assez souvent avec leur environnement et retournent à leur état stable d'oxydes. Semblable à toutes les catastrophes naturelles telles que les tremblements de terre ou les graves changements climatiques, la corrosion entraîne des dommages dangereux et coûteux pour tous, que ce soit des automobiles, des appareils ménagers, des systèmes d'eau potable, du gaz et du pétrole pipelines, ponts et bâtiments

I.2 Rappel théorique sur la corrosion :

La corrosion : c'est l'altération automatique des métaux et alliages due à des réactions chimiques ou Biochimique ou électrochimique entre les métaux et alliages d'une part et le milieu environnant d'autre part [7-8]. La corrosion peut également être définie comme la dissolution du métal en raison de son interaction avec le milieu externe. Ou bien est une réaction électrochimique à des métaux entourés de produits chimiques. Certains chercheurs font une erreur en utilisant le terme rouille au lieu de corrosion, car la rouille est le matériau résultant de la corrosion du fer formé à partir d'oxydes de fer (III). Aqueux. Cela s'applique uniquement au fer, le terme rouille ne peut donc pas être utilisé pour corroder d'autres métaux et leurs produits. À partir du sol ou de l'eau et formant des cellules de conduction qui génèrent de l'électricité en raison d'une différence de potentiel naturel entre les minéraux, ce qui conduit à la fusion du métal de plus grande activité [8] malgré la variété des dommages résultant de l'érosion, ils conviennent que leur impact économique est très mauvais. Les pertes résultant de l'érosion représentent une part importante du produit national des pays industrialisés car elle entraîne la corrosion est une perte énorme dans l'économie mondiale, estimée en millions de dollars par an [9] car elle détruit une énorme quantité d'eau. Les

installations et équipements industriels provoquent également des arrêts non programmés dans les usines, la commande ce qui entraîne d'énormes coûts inattendus de perte de production et des coûts élevés d'entretien et de tentative réguliers utilisation de méthodes modernes de résistance à la corrosion. [10-11].

I.3 L'importance d'étudier la corrosion:

Il y a quatre raisons essentielles pour étudier la corrosion, trois de ces raisons sont basées sur des enjeux sociaux concernant :

- ✓ La vie humaine et la sécurité.
- ✓ Le coût de la corrosion.
- ✓ La conservation des matériels.
- ✓ La quatrième raison c'est que la corrosion est intrinsèquement phénomène difficile à comprendre et son étude est intéressante et est un challenge (un défi) [12].

I.4 Cause de la corrosion :

Tous les métaux à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt) se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques, cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, pour l'obtention des métaux purs à partir de ces minerais nécessite un niveau énergétique élevé pour être donc dans un état thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état original le plus stables dans le milieu ambiant [13].

I.5 Définitions de la corrosion

Plusieurs définitions de la corrosion peuvent être adoptées:

Définition 1 :

Selon *IUPAC*, la corrosion est une réaction interrassiale irréversible d'un matériau (métal, céramique, polymère) avec son environnement qui entraîne une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'un composant [14].

Définition 2 :

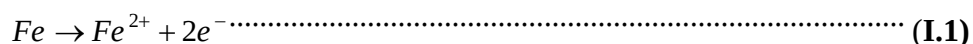
Selon *ISO 8044*, La corrosion est une interaction physico-chimique entre un matériau métallique et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [15].

I.6 Réactions de la corrosion:

Un métal M, se corrompt suite à une réaction générale: $M + \text{environnement agressif}$ donne de produits de corrosion [16]. Si l'environnement est un électrolyte, la réaction de corrosion est la somme de deux réactions spontanées qui se produisent à l'interface entre le métal et un environnement aqueux. La première dite réaction d'oxydation (anodique) et la deuxième dite réaction de réduction (cathodique).

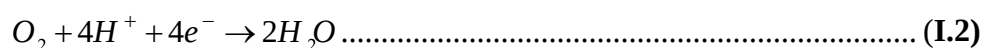
La première réaction est faite lorsque le métal élimine les électrons.

Dans le cas du fer, la réaction anodique est:

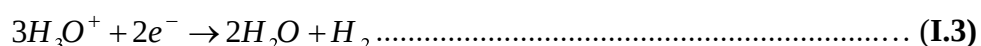


L'autre réaction cathodique à laquelle des atomes reçoivent ces électrons.

Par exemple par l'oxygène (milieu aéré):



Par exemple par les ions hydroniums (milieu d'acide) [17] :



I.7 Les types de corrosion:

Selon le processus et le mécanisme de corrosion, il existe deux types de corrosions, la corrosion électrochimique et la corrosion chimique.

I.7.1 La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est un processus de destruction causé par une réaction électrochimique entre le métal et le milieu de conductivité ionique, avec une génération du courant. Elle s'appelle la corrosion électrochimique parce qu'elle présente les caractéristiques générales d'une réaction électrochimique (achevée par la réaction d'une cellule des électrodes).

- ✓ Une réaction anodique dans laquelle le métal perd des électrons (oxydation).
- ✓ Une réaction cathodique dans laquelle l'oxydant obtient des électrons (réduction).

I.7.2 La corrosion chimique :

La corrosion chimique est la destruction causée par une réaction chimique pure directe entre le métal et le non-électrolyte. C'est à dire l'oxydant interagit directement avec les atomes de la surface métallique pour générer des produits de corrosion et le transfert d'électrons se

produit directement entre le métal et l'oxydant sans génération de courant, par exemple, la corrosion chimique qui se produit lors de l'oxydation à haute température (Figure I-1) [18].



Figure I-1 : Un exemple de corrosion chimique, d'oxydation à haute température du tube de chaudière marine.

I.8 Les différentes formes de corrosion :

Cette classification présente deux types principaux basés sur les caractéristiques visuelles et le mode d'attaque ainsi sur le type d'environnement auquel la surface est exposée, la première dite corrosion générale, si les dommages sur toute la surface, la deuxième dite corrosion localisée, si les dommages sont seulement sur des petites parties de surface [19].

I.8.1 La corrosion générale (uniforme)

Cette définition est basée sur l'évaluation visuelle qui suppose que les dommages de la corrosion sont caractérisés par une perte relativement régulière du métal, c'est-à-dire une perte distribuée et répartie sur toute la surface métallique et au même rythme, même en présence de quelques piqûres ouvertes un peu profondes. Cette forme de corrosion est très répandue, parce qu'elle est très caractéristique de la corrosion atmosphérique (rouille) [20].

La caractéristique électrochimique de cette corrosion uniforme est que les zones cathodiques et anodiques de la cellule de corrosion sont très petites et non identifiables dans une échelle microscopique. En plus, la position de la microanode et de la microcathode change

constamment ses places et se déplacent sur la surface métallique tout le temps. Si les zones anodiques et cathodiques sont fixées à des endroits permanents, cela entraîne une autre corrosion non uniforme c'est ce qu'on l'appelle corrosion localisée.



Figure I-2 : Corrosion générale.

I.8.2 La corrosion localisée :

La corrosion localisée est relative à la corrosion générale, mais sa caractéristique n'est que limitée ou concentrée dans des parties particulières du métal, tandis que le reste de la surface n'est presque pas endommagé ou légèrement corrodé [21]. Cette corrosion localisée se produit sur des sections spécifiques de la surface en raison de deux conditions générales:

- ✓ Une condition non-homogène pour le matériau ou l'environnement.
- ✓ Une attaque localisée spécifique due à la présence d'espèces agressives [22].

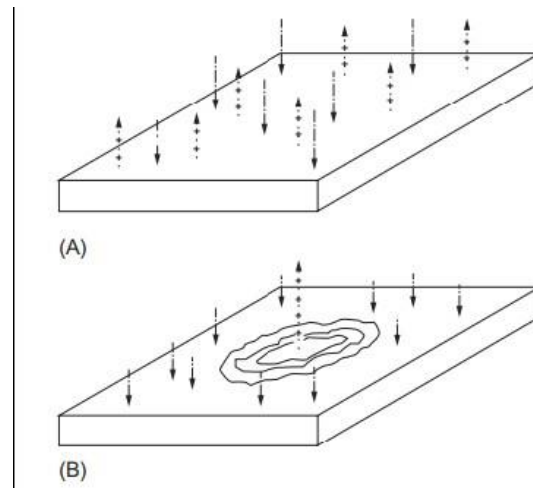


Figure I-3 : La différence entre la corrosion générale (A) et localisée (B).

La corrosion localisée en globe plusieurs types de:

- a) Corrosion microbiologique.
- b) Corrosion caverneuse.
- c) Corrosion par piquêre.
- d) Fissuration par corrosion sous contrainte.
- e) La corrosion érosion.
- f) La corrosion galvanique.

a) La corrosion microbiologique :

La corrosion microbiologique appelée aussi la corrosion bactérienne ou bio-corrosion est une corrosion causée ou favorisée par des micro-organismes, elle peut se produire dans les matériaux métalliques et non métalliques (Figure I-4) [23].

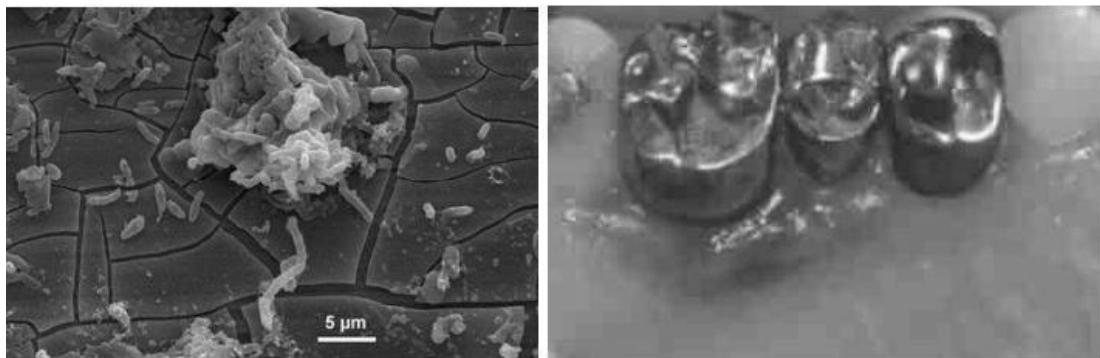


Figure I-4 : Exemple de bactérie responsable de la corrosion bactérienne et dentaire

b) La corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée liée à la présence d'interstices étroites (trous / crevasses) formés entre les métaux de même/différents nature ou entre un métal et non-métal, en présence d'un milieu corrosif stagnant dans des interstices (Figure I-5) [24,25].

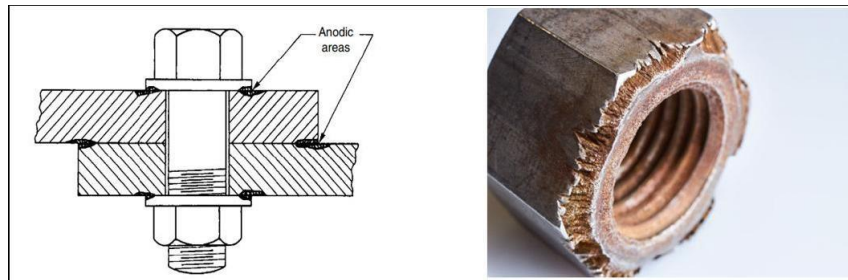


Figure I-5 : La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée.

Il existe de principaux facteurs qui influencent sur la corrosion caverneuse tels que:

- ✓ Matériaux: composition d'alliage, structure métallographique
- ✓ Conditions environnementales telles que pH, concentration en oxygène, concentrations en halogénures, température.
- ✓ Caractéristiques géométriques des crevasses (taille de l'espace, sa profondeur et la surface)
- ✓ Le type de crevasse (métal-métal / métal-non métal) [26].

c) Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûres se caractérise par la formation de petites cavités (piqûres) dans le métal, ces dernières peuvent varier considérablement en fonction de la profondeur et de la forme et être dispersées à la surface avec des fréquences différentes [27].

La principale cause des phénomènes de piqûres est la formation d'une cellule de corrosion stable, généralement à la surface d'un métal passif, dans cette cellule, la zone passive joue le rôle d'une cathode et le fond métallique de la piqûre se dissout sous forme d'anode [28].

La corrosion par piqûres peut être assez problématique que la corrosion générale qui est clairement visible à la surface, au contraire la corrosion par piqûres n'apparaît souvent que sous forme de petits trous à la surface et ces derniers sont généralement inconnus, car ils sont cachés et couverts par les produits de corrosion, ce qui rend la corrosion par piqûres plus difficile à détecter et à prévoir.



Figure I-6 : Combinaison d'une corrosion par piqure avec la corrosion générale.

Techniquement, il n'existe aucun moyen raisonnable pour contrôler la corrosion par piqures, elle doit être exclue au départ par des considérations tel que l'utilisation de bon matériau. De plus, la corrosion par piqures peut souvent être le point de départ d'autres formes de corrosion plus graves tel que la fissuration par corrosion sous contrainte [29].

d) Fissuration par corrosion sous contrainte :

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC) est un processus de développement de fissures qui peuvent aller jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique sous l'action simultanée d'une contrainte de traction mécanique et d'un milieu corrosif, elle peut être définie aussi comme un processus de corrosion mécanique et électrochimique combiné qui entraîne la fissuration de certains matériaux [30,31].

Ce type de corrosion peut être compris comme un processus d'auto-catalytique ou d'auto-accélération conduisant à des taux de dissolution des métaux élevés (réaction anodique). Initialement, une petite pique se forme et se transforme en fissure en raison d'une contrainte appliquée dans le matériau. Cette formation de fissures ouvre une nouvelle surface métallique active, qui se corrode encore très facilement.

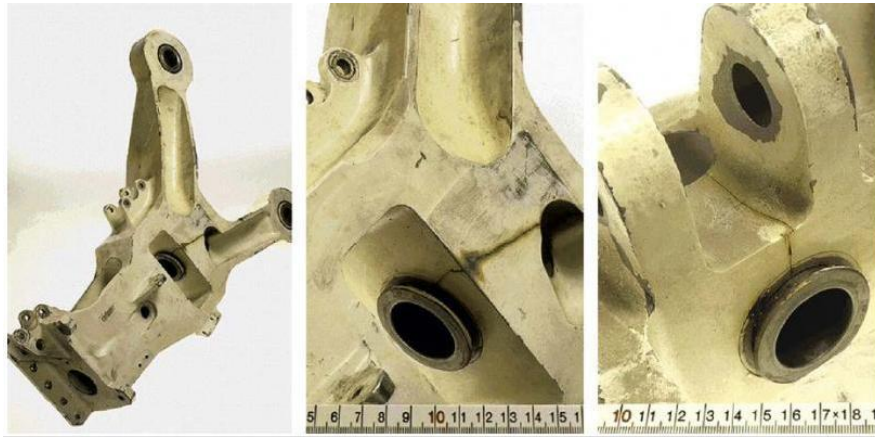


Figure I-7 : Fissuration par corrosion sous contrainte d'un support latéral d'un avion.

e) La corrosion érosion :

La corrosion érosion, appelée aussi la corrosion d'abrasion dans certains livres, se produit sous l'action combinée mécanique et électrochimique quand le fluide coule à une grande vitesse sur la surface métallique.

L'écoulement de ce fluide produit une force mécanique à la surface du tuyau métallique. Cet écoulement a tendance à créer un vortex à une position fixe de la surface et conduit à une intensification de la force sur la surface locale. En conséquence, le film de surface (souvent un film d'oxyde) à cet endroit est détruit (Figure I-8).

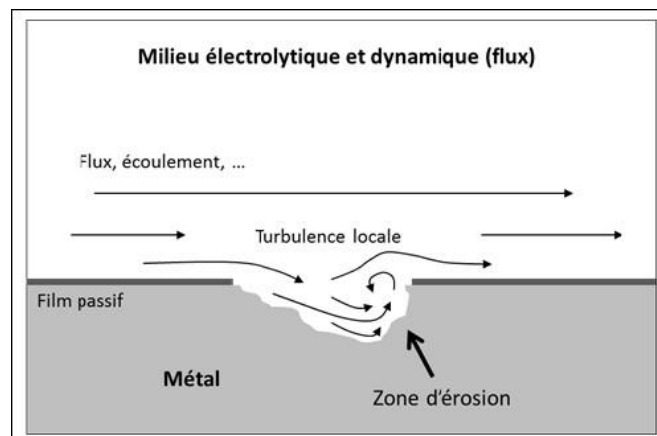


Figure I-8 : Création d'un vortex au cours de l'écoulement du fluide.

La zone endommagée agit comme anode et la zone non endommagée servant de cathode. Sous l'effet combinée de l'action électrochimique et de l'action mécanique, la corrosion de la zone anodique sera accélérée créant des fosses en forme de fer à cheval [32].

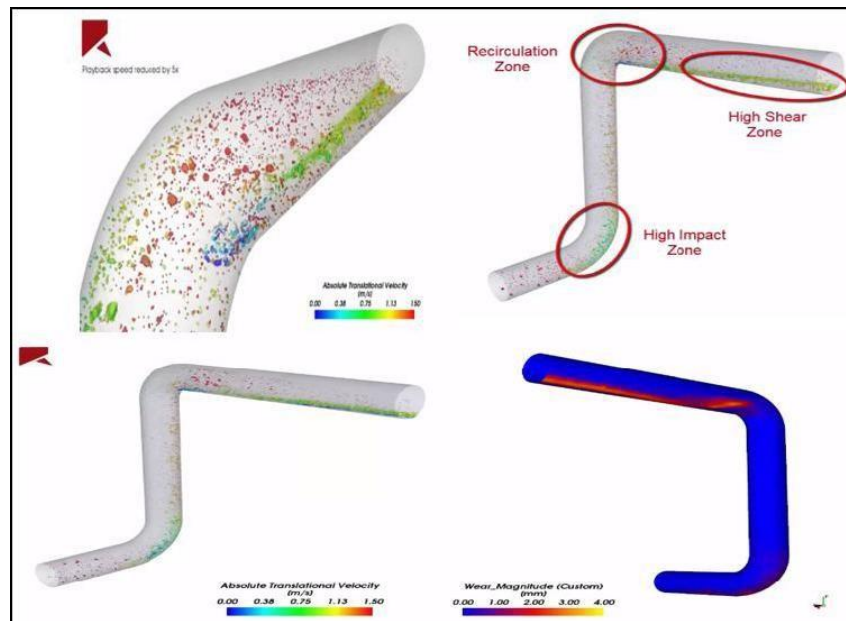


Figure I-9 : Captures de la modification de surface lors de la simulation de la corrosion érosion d'un tuyau.

f) La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique, appelée aussi la corrosion bimétallique, c'est un type de corrosion localisée qui peut se produire lorsque deux métaux différents sont en contact dans un électrolyte [33] cette forme de corrosion est plus fréquente sur les navires car ses pièces sont généralement constituées de différents matériaux [34].



Figure I-10 : La corrosion galvanique d'un tuyau galvanisé.

Ce type de corrosion est le résultat du fonctionnement d'une cellule galvanique qui se base sur la différence des potentiels standard des métaux couplés [35]; Lorsque ces derniers sont

exposés à un électrolyte, le courant peut se passer du métal de potentiel négatif au métal de potentiel positif [36]. C'est-à-dire que plus le potentiel métallique est faible, plus sa tendance à la réaction anodique est élevée (Figure I-11) [37], à condition de la présence de la conductivité, parce que à conductivité nulle, la corrosion galvanique ne se produit pas [25].

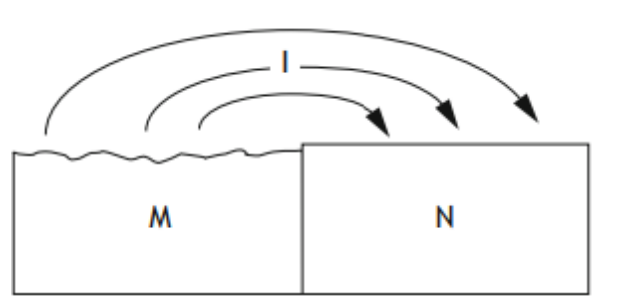


Figure I-11 : Corrosion galvanique d'un métal M (moins noble) par couplage avec un métal plus noble N.

I.9 Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de corrosion impliquent un grand nombre de facteurs qui dépendent à la fois des propriétés du métal et de l'environnement, ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe et peuvent être classés en quatre groupes principaux :

a) Facteurs du milieu corrosif :

- ✓ Concentration du réactif
- ✓ Teneur en oxygène
- ✓ pH du milieu
- ✓ Température
- ✓ Pression

b) Facteurs métallurgiques:

- ✓ Composition de l'alliage
- ✓ Procédés d'élaboration
- ✓ Impureté
- ✓ Traitement thermique
- ✓ Traitement mécanique

c) Facteurs définissant les conditions d'emploi

- ✓ Etat de surface
- ✓ Forme des pièces
- ✓ Emploi d'inhibiteur

- ✓ Procédés d'assemblage

d) Facteurs dépendant du temps

- ✓ Vieillissement
- ✓ Tensions mécaniques
- ✓ Modification des revêtements protecteurs [38,39].

I.10 Méthodes d'étude de la corrosion:

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques) [40].

I.10.1.1 Méthodes classiques :

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

a. Mesures de perte de masse :

Dans le cas d'une perte de masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de Corrosion v_{corr} par la relation :

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} \dots\dots\dots \text{I.4}$$

Avec :

v_{corr} : vitesse de corrosion (cm/an).

$\frac{\Delta m}{\Delta t}$: perte de masse par unité de temps (g/an).

ρ : masse volumique du métal (g/cm^3).

S : surface de l'échantillon en contact avec le liquide (cm^2).

b. Dosages de la concentration de cations M^{n+} en solution :

$$v_{corr} = \frac{\Delta C}{\rho \cdot S \cdot \Delta t} V \dots\dots\dots \text{I.5}$$

Avec :

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$: variation de concentration en ions métalliques dans la solution par unité de temps (g/L.an).

V : volume de solution (L).

c. Exploitation de la réaction de réduction :

À condition qu'il n'y ait qu'un seul moteur de corrosion. La mesure du dégagement d'hydrogène permet de quantifier l'endommagement.

$$v_{corr} = \frac{\Delta V_{H_2} \cdot M}{V_{mol} \cdot \rho \cdot S \cdot \Delta t} \quad (\text{Pour un cation divalent}) \dots\dots\dots \mathbf{I.6}$$

Avec :

$\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}$: volume d'hydrogène dégagé par unité de temps (L/an).

V_{mol} : volume molaire (22,4 L/mol, dans les conditions normales de température et de Pressions).

M : masse molaire d'acier (g/mol).

Remarque : dans le cas où le cation M^{n+} n'est pas divalent, il convient de tenir compte de l'équilibre des charges entre les réactions anodiques et cathodiques.

d. Mesure de perte d'épaisseur :

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel [41].

I.10.1.2. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude de phénomène de corrosion peuvent être divisés en deux catégories : méthode stationnaire (courbes de polarisation) et méthode transitoire (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)). Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre II.

I.11 Moyens de lutte contre la corrosion:

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [42, 43].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptées, contrainte en fonction des applications, etc.), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [44].

I.11.1 Protection cathodique :

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux, etc.). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction est anodique.

I.11.2 Protection anodique :

Elle est réservée aux métaux passables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_{passif}$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à I_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [45].

I.11.3 Protection par revêtements :

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques ou inorganiques. Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, tandis que les revêtements inorganiques, qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent

souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [46, 47].

I.11.4 Protection par les inhibiteurs de corrosion :

a. Définition :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Un inhibiteur de corrosion est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [48].

b. Propriétés :

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

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

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [49].

a. Conditions d'utilisation :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
 - Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [50].

c. Classes d'inhibiteurs:

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent selon :

- Leur composition chimique:
 - Inhibiteurs organiques
 - Inhibiteurs inorganiques (minéraux).
- Leur mode d'action:
 - Inhibiteurs d'adsorption
 - Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).
- La nature électrochimique du processus:
 - Inhibiteurs anodiques
 - Inhibiteurs cathodiques
 - Inhibiteurs mixtes.

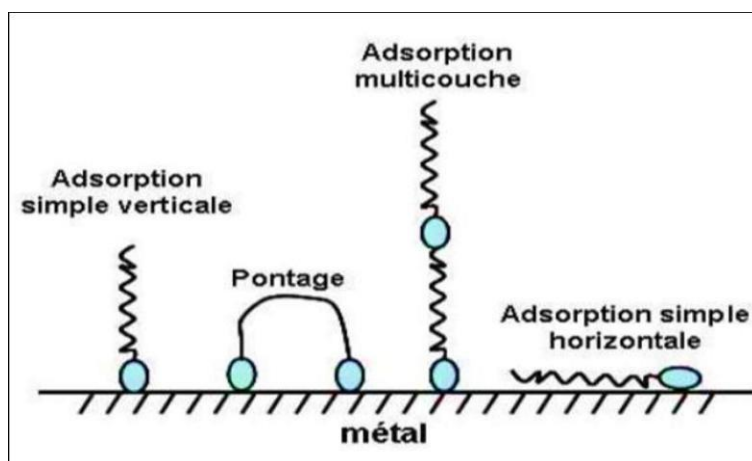


Figure I.12 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [51].

e. Inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{x-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [52].

I.11.5 Mécanismes d'action électrochimique :

Une autre façon est de les classer en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors [53] : les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (Figure I.13).

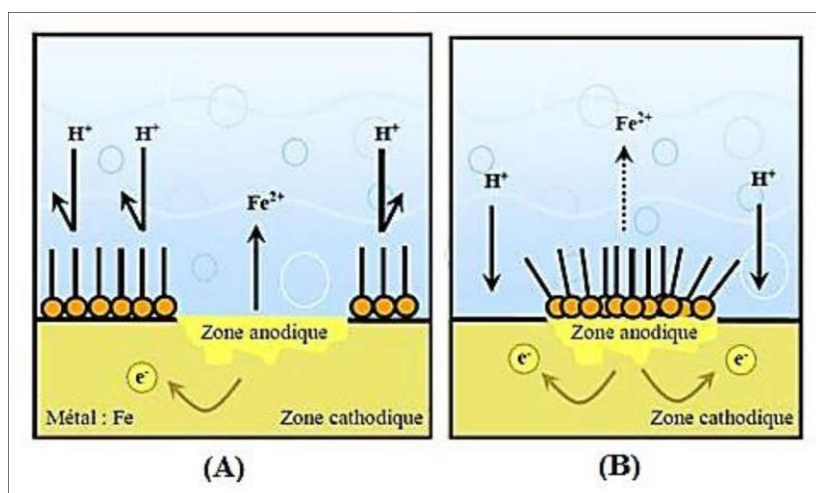


Figure I.13 : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piquûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piquûre est une forme particulièrement insidieuse.

L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

I.11.6 Mécanismes d'action interfaciale :

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect où l'inhibiteur intervient dans les processus fondamentaux de la corrosion et un aspect où l'inhibiteur intervient dans la structure interfaciale.

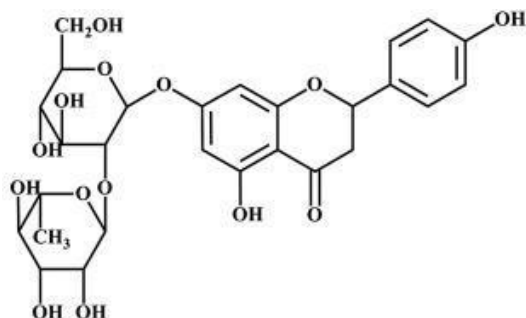
I.11.7 Inhibition de la corrosion des métaux par des composés organiques:

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition ...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile pour des raisons de propriété industrielle [54],[55]. La plupart des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques, dont une grande partie a été étudiée, la plupart dans le traitement du fer et de l'acier au carbone [54].

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs

inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal.

I.12.1.Naringin:



Naringin (4', 5, 7-trihydroxy flavanone 7-rhamnoglucoside)

Figure.I.14 :Représentation de la structure chimique.

Formule moléculaire	C ₂₇ H ₃₂ O ₁₄
Poids moléculaire	580,5 g mol
Masse exacte	580.17920569
Masse monoisotopique	580.17920569
Surface polaire topologique	225 Å ²
Description physique	Solide
Point d'ébullition	922,00 à 926,00 °C. @ 760,00 mmHg
Point de fusion	83 °C
Solubilité	1 mg/mLat 40 °C

Tableau.I.1.Données sur Naringin [56].

Naringine est un dérivé disaccharidique qui est substitué par un résidu de 2-O-(alpha-L-rhamnopyranosyl)-beta-D-glucopyranosyl en position 7 via une liaison glycosidique. Elle a un rôle en tant que métabolite, agent antinéoplasique et agent anti-inflammatoire. C'est un dérivé disaccharidique, une dihydroxyflavanone, un membre des 4'-hydroxyflavanones, un (2S)-flavan-4-one et un néohespéridoside. Elle est fonctionnellement liée à un (S)-naringénine.

Naringine a été découverte pour la première fois par De Vry dans les fleurs des arbres de pamplemousse poussant à Java en 1857, mais il n'a pas publié ses découvertes à cette époque [57]. Des recherches approfondies sur ce "nouveau composé" ont été menées dans les années suivantes par De Vry et Hoffman, puis par Will [58]. Le nom naringine est probablement dérivé du terme sanskrit "narangi" qui signifie "orange" [58]. Elle est présente dans les agrumes et les raisins, les haricots, les cerises, le cacao, l'origan et les tomates [59], [60], [61], [62], [63], [64]. Elle est présente dans le jus de pamplemousse jusqu'à des concentrations de 800 mg/L [65]. La structure chimique de Naringine a été élucidée pour la première fois en 1928 par Asahina et Inubuse [66] et est représentée dans [Fig.I. 15].

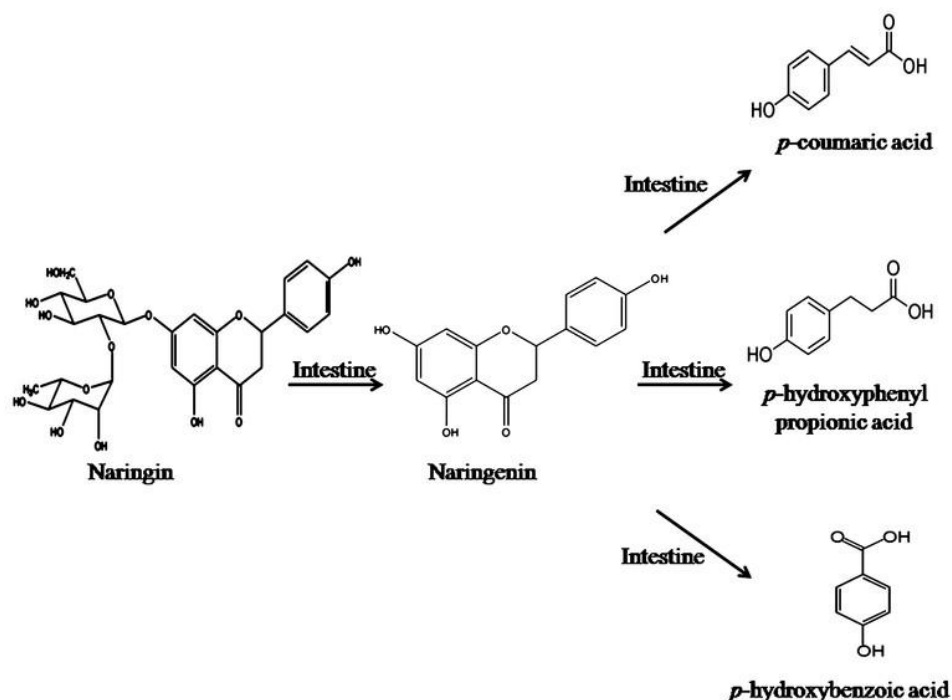


Fig.I.15 Naringine et son métabolisme chez l'homme.

I.12.2. Activité de Naringine:

Effet antioxydant In vitro : Dans les premiers rapports, Naringine a montré une activité de capture des super oxydes importante (CI50 de $192,0 \pm 6,7 \mu\text{M}$) [67] et une activité inhibitrice de la xanthine oxydase ($200\text{-}400 \mu\text{M}$) [68]. Des études menées sur des érythrocytes exposés au méthosulfate de phénazine et au diéthylthiocarbamate ont fourni des preuves solides de la capacité de Naringine ($0\text{-}500 \mu\text{M}$) à éteindre les espèces réactives de l'oxygène (ROS), à diminuer la perméabilité du potassium stimulée par les radicaux libres d'oxygène et à inhiber la peroxydation des lipides [69]. Cette capacité à neutraliser les radicaux libres a également contribué à l'inhibition de l'oxydation induite par les nitrites de l'hémoglobine en méthémoglobine dans les érythrocytes par Naringine ($0,02\text{-}2,0 \text{ mM}$) [70] et à la réduction de l'inactivation de la glucose-6-phosphate déshydrogénase par la cavitation à ultrasons à basse fréquence ($0,01\text{-}50 \mu\text{M}$) [71]. Naringine ($1\text{-}100 \mu\text{M}$) a également été montrée pour inverser l'apoptose induite par les ROS par l'activation de la caspase-3 dans les neutrophiles polymorphonucléaires humains [72]. Jagetia et ses collègues ont démontré que Naringine ($0,5\text{-}5 \text{ mmol/L}$) supprimait significativement la peroxydation des lipides induite par le fer, l'oxydation des protéines et les dommages à l'ADN [73]. En prolongement de ces travaux, le même groupe a également révélé que Naringine (50 nM) pouvait inhiber le stress oxydatif induit par le fer dans les mitochondries isolées du foie de souris surchargées en fer. [74].

Chapitre 2:

Spectroscopie

d'impédance

électrochimique

I.2.1 Introduction:

La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal. Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

I.2.2 Les courbes de polarisation :

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel.

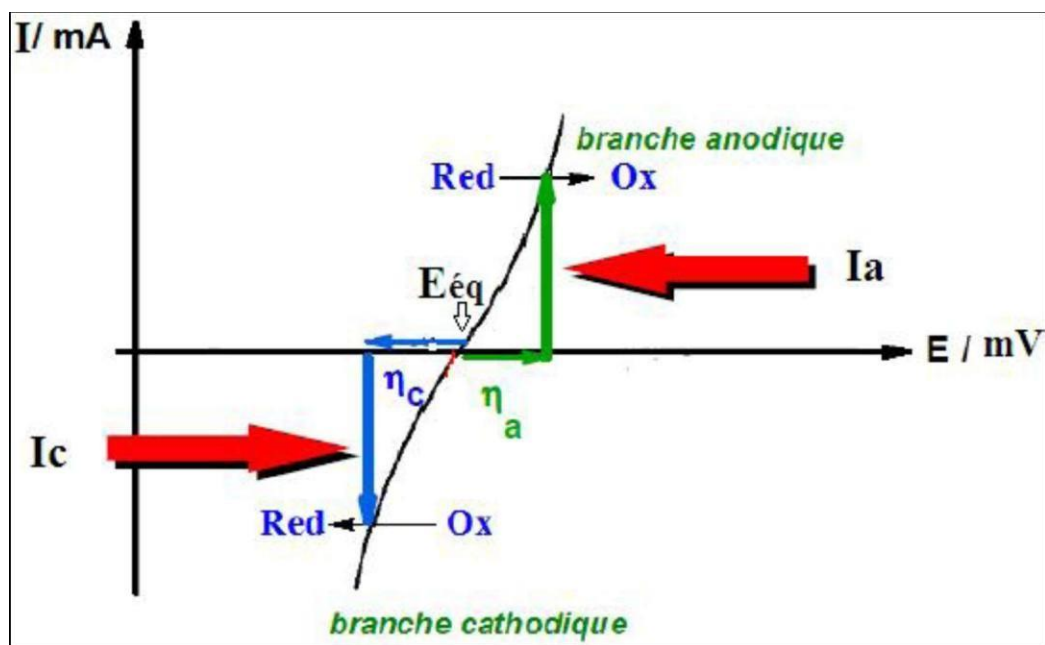
Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasistationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaire.

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [74].

Pour la détermination d'une courbe de polarisation potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre pour que les

mesures puissent être effectuées. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.



La méthode des courbes de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion qui est liée à la cinétique régissant le processus électrochimique (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de mole d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$i = zFv$$

Avec:

i = densité de courant de transfert de charges ($A.m^{-2}$)

z = valence du métal

v = vitesse de réaction ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)

En utilisant le modèle du complexe activé on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension η de l'électrode et de paramètres cinétique I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert). Cette expression est connue sous le nom de la relation de Butler-Volmer [75-76]

$$I = I_0 \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \dots\dots\dots 1.7$$

$$I = I_0 \left(e^{\eta/\beta_a} - e^{\eta/\beta_c} \right) \dots\dots\dots 1.8$$

I : intensité globale correspondante à la surtension

$\eta : E - E_{eq}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α : coefficient de transfert

T : température absolue.

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

β_a : coefficient de Tafel anodique.

β_c : coefficient de Tafel cathodique.

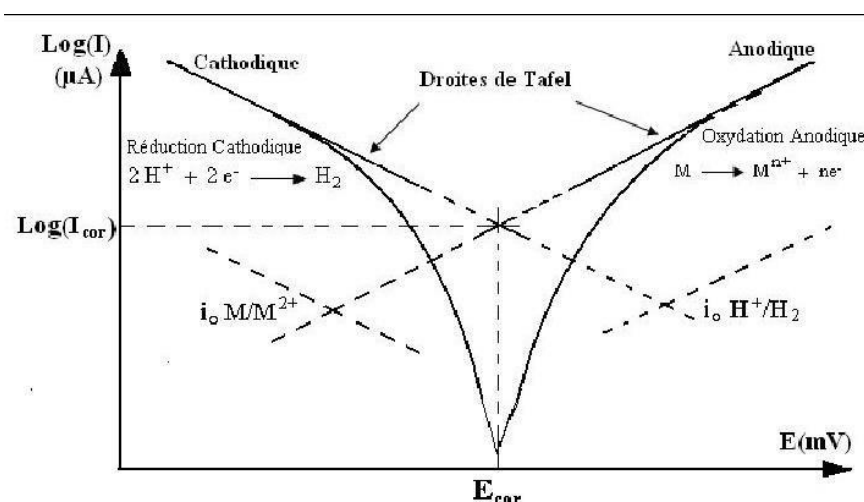


Figure I.17. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion

La méthode des droites de Tafel donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

L'efficacité inhibitrice dans le domaine de corrosion est définie par l'équation suivante :[77]

$$EI\% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \dots\dots\dots I.9$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion du métal dans la solution corrosive sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

I.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique

I.2.3.1 Principe :

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont, en général, non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale en tension ou courant. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, elle est employée aujourd'hui dans plusieurs domaines (la photo électrochimie, l'interface semi-conducteur / électrolyte, l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption, la bio électrochimie, la corrosion et son inhibition).

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évaluation du taux d'inhibition et l'étude des mécanismes réactionnels électrochimiques observés à l'interface métal/électrolyte tels que : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal, défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lien où se retrouvent les produits de corrosion et où se déroulent les réactions conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure I.18).

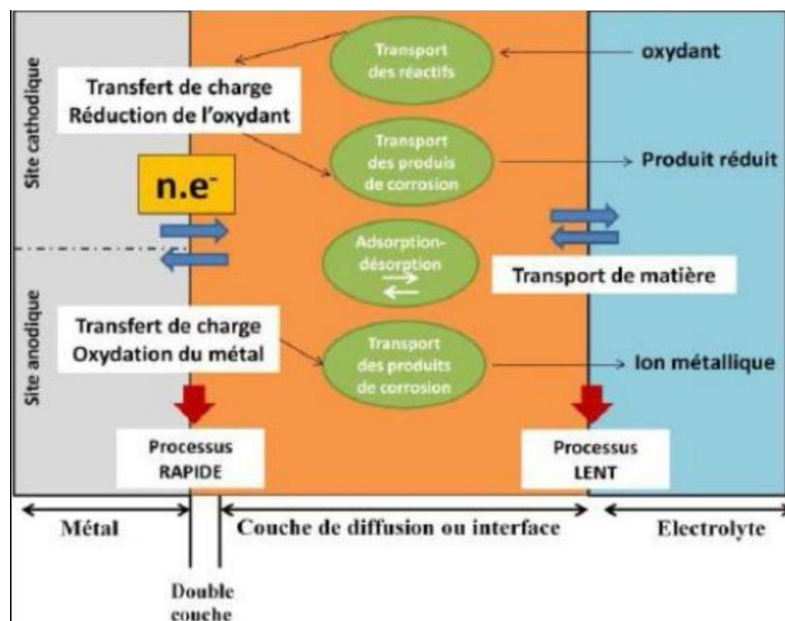


Figure I.18. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La SIE consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour du potentiel d'équilibre du système exprimé par la relation :

$$\text{Signal d'entrée : } E(t) = E_0 + \|\Delta E\| \sin(\omega t) \dots\dots\dots \text{I.10}$$

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié et accompagnée d'un déphasage φ du courant par rapport à la tension comme l'illustre la relation :

$$\text{Signal de sortie : } I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$$

Où ω : pulsation, $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence de perturbation en Hz

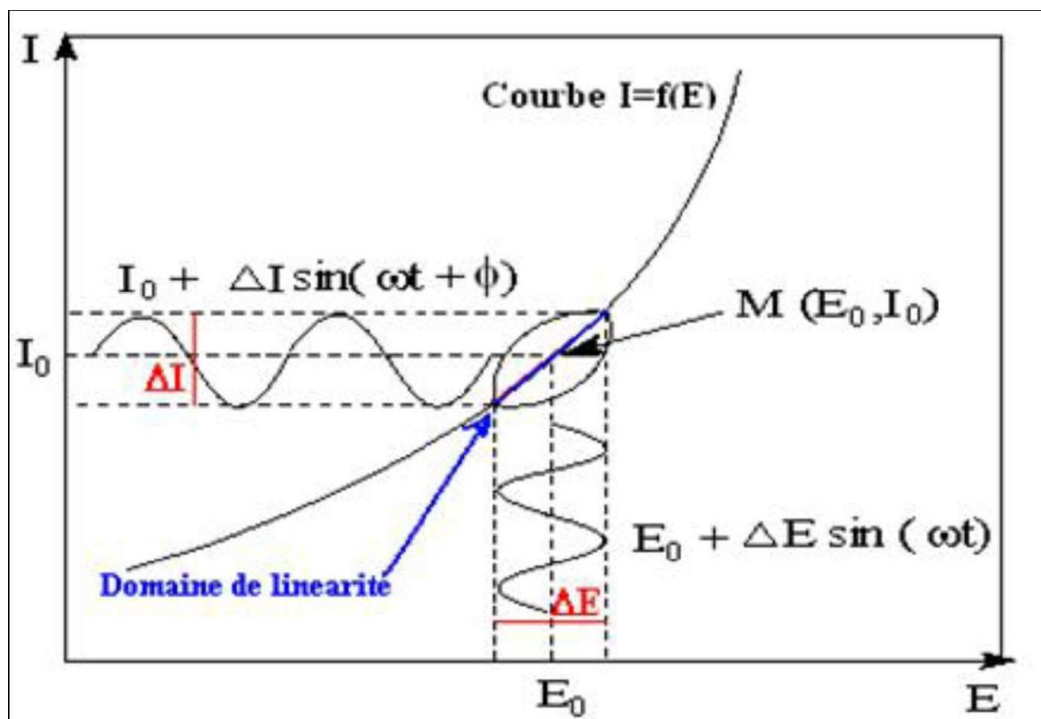


Figure I.19. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre, en partie, du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système pour chaque fréquence d'excitation autour du point de fonctionnement I_0, E_0 se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z_0|(\cos\phi + j \sin\phi) \dots\dots\dots \mathbf{I.11}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module Z et sa phase ϕ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = |Z_0| \cos\phi + j |Z_0| \sin\phi \dots\dots\dots \mathbf{I.12}$$

$$Z(\omega) = Z_{re} + jZ_{im} \dots\dots\dots \mathbf{I.13}$$

avec : $j = \sqrt{-1}$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \dots\dots\dots \mathbf{I.14}$$

$$\tan\varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \dots\dots\dots \text{I.15}$$

Avec : Z_{re} : impédance réelle, Z_{im} : impédance imaginaire.

L'impédance peut être représentée par deux représentations, en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire dite représentation de Nyquist, ou en coordonnées polaires par son module $|Z|$ dite représentation de Bode ; toutes les deux permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

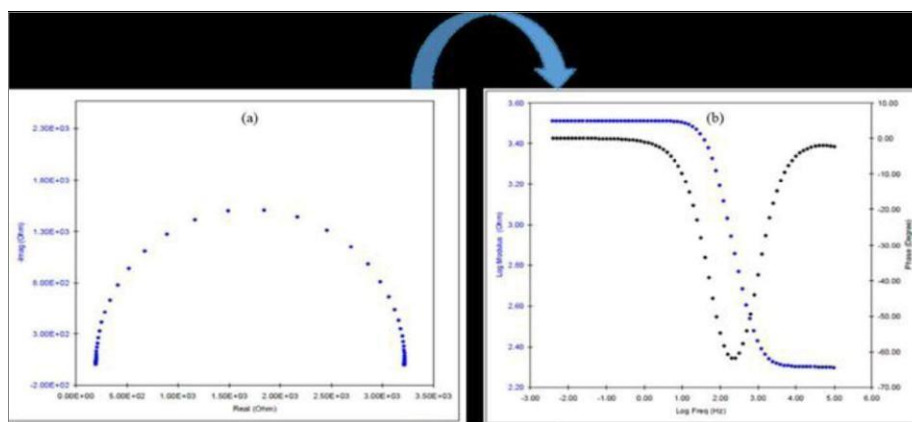


Figure I.20. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

I.2.3.2 Circuit électrique équivalent :

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode / électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent (CEE), simulant le comportement de l'interface électrochimique.

Voici quelques-uns des éléments du CEE les plus communément rencontrés :

❖ Résistance d'électrolyte R_s

La résistance d'électrolyte (solution ionique) doit être prise en compte lors de dessin du CEE. Elle dépend du type d'ions présents en solution, de leurs concentrations, de la température et de la géométrie de l'espace dans lequel s'effectue la conduction ionique.

❖ Résistance de transfert de charge R_{tc}

On doit considérer le cas d'une électrode métallique plongeant dans un électrolyte contenant les espèces Ox et Red. La réaction de transfert de charge entre ces espèces est observée lorsque l'on applique un potentiel E à l'électrode.

❖ **La capacité de double couche C_{dl}**

La double couche correspond à la région inter faciale métal-électrolyte. Cette double couche est formée par des ions provenant de la solution et qui sont adsorbés à la surface de l'électrode, où il se produit une séparation de ces charges et celles contenues à l'intérieur de l'électrode par quelques angströms, ce qui constitue des armatures d'un pseudo-condensateur très mince.

La valeur de la capacité de la double couche peut être exprimée par la relation : [78]

$$C_{dl} = \left(Q \cdot R_{ct}^{n-1} \right)^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots \mathbf{I.16}$$

Elle dépend du potentiel d'électrode, de la température, des types d'ions en présence, de leurs concentrations, de couches d'oxydes en surface de l'électrode, de la porosité, des impuretés, ...etc.

❖ **Elément de phase constante (CPE)**

L'élément de phase constante CPE est décrit comme une dispersion de capacité en fonction de la fréquence. L'impédance associée à la CPE a pour expression mathématique [79-80]

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j \cdot \omega)^{-\alpha} \dots\dots\dots \mathbf{I.17}$$

Où Q est l'amplitude du CPE prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un coefficient de dispersion α où $(0 \cdot \alpha \cdot 1)$. Pour le cas où $\alpha = 1$ il n'y a pas de dispersion de la constante de temps et Q est purement capacitive. ω est la fréquence angulaire $(\omega = 2\pi f_{max})$, f_{max} est la fréquence maximale

I.2.3.3 Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique:

Chacun des composants utilisés dans un circuit électrique, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion [81]

❖ **Transfert de charges :**

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (figure I.21).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer, dans le plan complexe, les variations de l'impédance avec la fréquence.

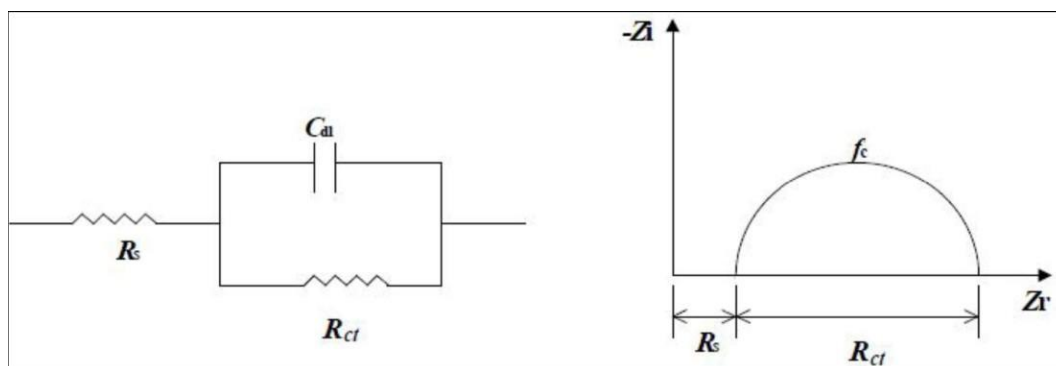


Figure I.21. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant.

❖ **Diffusion :**

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j) \sigma \omega^{-1/2} \dots\dots\dots \text{I.18}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (figure I.22).

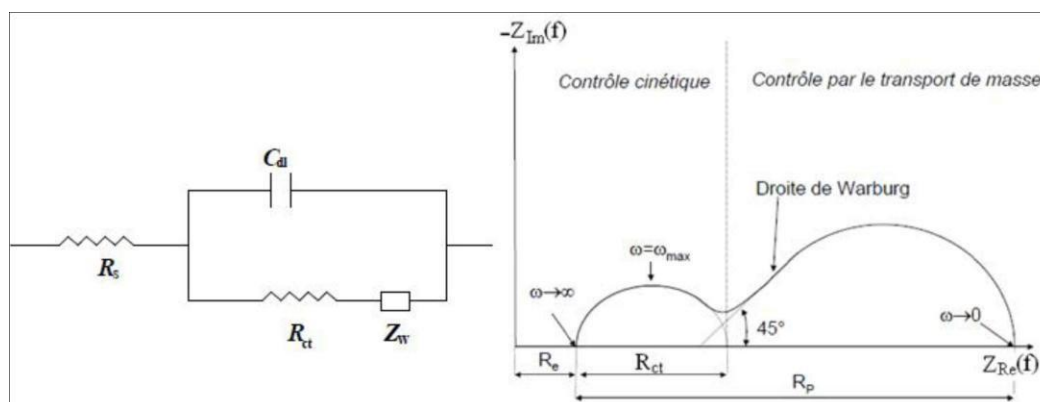


Figure I.22. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour un système mixte (activation + diffusion) et son diagramme d'impédance correspondant.

❖ Adsorption :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure I.23).

La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [79].

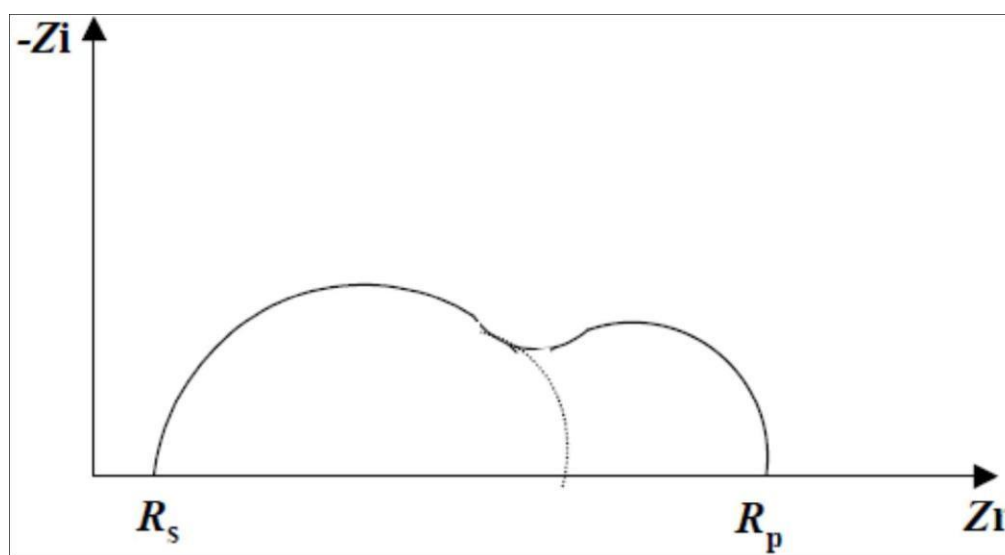


Figure I.23. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge selon l'équation : [82,83]

$$EI \% = \left(\frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \right) \times 100 \dots\dots\dots \text{I.19}$$

I.2.3.4 Estimation de l'épaisseur :

a. Interface Métal/solution :

Lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution il se produit une distribution de charges à l'interface qui dépend de nombreux paramètres entre autre :

- ❖ Propriétés électroniques du métal
- ❖ Adsorption de molécules d'eau
- ❖ Chimio sorption d'anions
- ❖ Chimio sorption de molécules organiques.

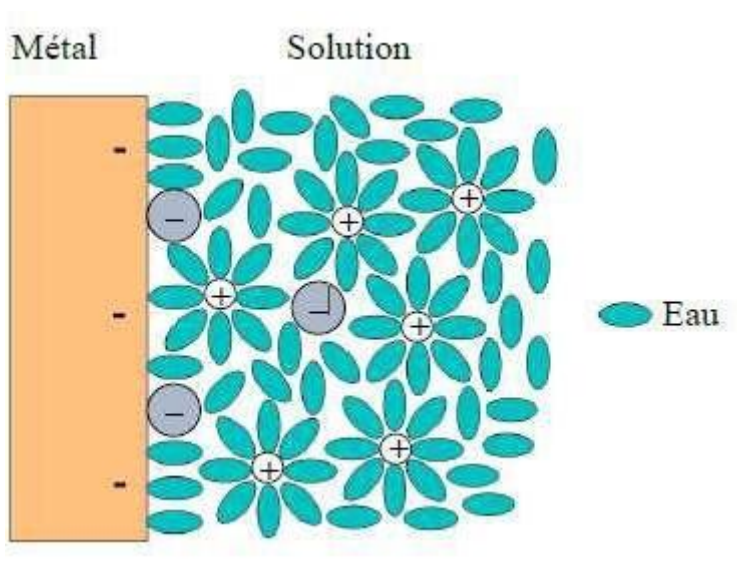


Figure.I.24. Schématisation de l'interface métal/solution.

b. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

Le schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution est constitué de l'association de trois capacités couplées en série à savoir :

- ❖ La capacité de l'interface métal/précipité ;
- ❖ La capacité de l'interface précipité/précipité ;
- ❖ La capacité de l'interface précipité/solution.

La figure.I.25 montre le couplage des différents éléments du circuit électrique : les trois capacités sont en parallèle avec la résistance de transfert de charge R_{tc} , le tout étant en série avec la résistance de solution R_s , notant que la capacité résultante dépend essentiellement de la plus petite des trois capacités.

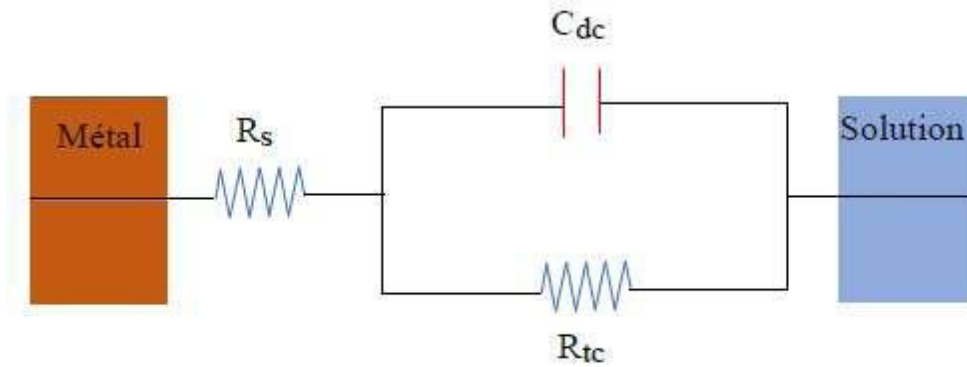


Figure.I.25 : Schéma électrique équivalent de l'interface métal/solution.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dc}}$$

Avec:

$C_{M/pré}$: est la capacité de l'interface métal/précipité qui est généralement négligeable;

$C_{pré}$: est la capacité de la couche du précipité;

C_{dc} : est la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

$C_{M/pré}$ généralement négligeable, C_{dc} est généralement très grande comparant avec celle de la capacité de la couche du précipité $C_{pré}$, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \dots\dots\dots \text{I.20}$$

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{R_{tc}} + i\omega C = \frac{1 + i\omega R_{tc} C}{R_{tc}} \dots\dots\dots \text{I.21}$$

$$Z_{eq} = \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \dots\dots\dots \text{I.22}$$

Prenant R_s en consideration

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \dots\dots\dots \text{I.23}$$

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \left\{ \frac{1 - i\omega R_{tc} C}{1 - i\omega R_{tc} C} \right\} \dots\dots\dots \text{I.24}$$

Ou encore :

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} - i \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} \dots\dots\dots \text{I.25}$$

Les parties real est imaginaire de cette impédance sont données par :

$$Z_r = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C R_{tc})^2} \dots\dots\dots \text{I.26}$$

$$Z_{im} = - \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (\omega C R_{tc})^2} \dots\dots\dots \text{I.27}$$

A haute fréquence on a :

$$(i \omega R_{tc} C)^2 \gg 1 \dots\dots\dots \text{I.28}$$

$$Z_{im} = - \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (\omega C R_{tc})^2} = - \frac{1}{\omega C} \dots\dots\dots \text{I.29}$$

$$\log |Z_{im}| = \log \frac{1}{\omega C} = -\log \omega - \log C \dots\dots\dots \text{I.30}$$

On a $\omega = 2\pi f$

$$\log |Z_{img}| = -\text{Log } 2\pi - \text{Log } f - \text{Log } C \dots\dots\dots \text{I.31}$$

Le tracé de la fonction $\log|Z_{img}| = f(\log f)$ donne la capacité du précipité L'épaisseur de la couche du précipité peut être estimée de la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel qu'indiqué dans la relation suivante :

$$d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{c} \dots\dots\dots \text{I.32}$$

Avec :

d : est l'épaisseur de la couche du précipité

ε : est la constante diélectrique

ε_0 : est la permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$)

S : est la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution (0.0707 cm^2).

Chapitre 3 :

Expérimentales

I.3.1 Introduction :

Tous les essais dans ce travail a été réalisés au niveau de laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes de la faculté des sciences et de la technologie de l'université d'Echahhid Hamma Lakhdar-El-Oued. Les spectres d'impédance électrochimique ont été obtenus en utilisant un montage à trois électrodes, à 25°C.

I.3.2 Montage et appareillage électrochimique :

La figure II.1 présent le montage utilisé pour la mesure des spectres de l'impédance électrochimique ; Dans ce montage une potentiostat connecté d'une coté à une cellule électrochimique d'une capacité de 15 ml, la cellule est constituée de trois électrode ; une électrode de travail, une électrode de référence et électrode auxiliaire et deux trous pour l'entrée quelques paramètres, le tout est relie à micro-ordinateur doté par un logiciel voltamaster4.



Figure.I.26.Dispositif expérimental utilisé pour la mesure des spectres de l'impédanceélectrochimique.

I.3.3 La cellule électrochimique :

C'est une cellule en verre de 15ml pour l'électrolyse contenant un couvercle avec cinq trous pour insérer l'électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire, et deux

trous pour insérer les suffixes tels que des thermomètres (figure II.2)



Figure.I.27 :La cellule électrochimique

I.3.3.1 Electrode de référence :

C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, constituée par le système $\text{Hg}_2/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 0.241 V. par rapport à l'électrode normal à hydrogène dont le potentiel est pris égal à 0.



*Figure.I.28:*Electrode de référence

I.3.3.2 Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette troisième électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.



Figure.I.29:Electrode auxiliaire

I.3.3.3. Electrode de travail :

L'électrode de travail utilisée est constituée d'une partie cylindrique de longueur 1cm et de diamètre 0.3 cm, d'une surface active de 0.07065 cm² . Le matériau étudié est l'acier au carbone XC52. Leur composition chimique selon le laboratoire du conduit de Ghardaïa, où il a analysé, est donnée dans le tableau :

Tableau I.1 :Composition chimique d'acier carbonique XC52

La composition chimique	Pourcentage (%).
C	0.1038
Si	0.1261
Mn	0.971
P	<0.0021
S	0.0021
Cr	<0.0010
Mo	<0.005
Ni	<0.005
Al	0.0320
Co	0.05
Cu	<0.010
Nb	0.0419
Ti	0.0025
V	<0.005
W	<0.05
Sn	<0.005
Fe	<98.7



Figure.I.30 :Electrode de travail

I.3.4 conditions expérimentales :

I.3.4.1 Préparer une solution d'acide sulfurique :

Afin d'étudier et de caractériser l'efficacité de l'inhibiteur utilisé dans notre étude sur Protection de l'acier contre la corrosion, une solution contenant de l'acide sulfurique H_2SO_4

Deux concentrations (0,5 M et 0,1 M) ont été préparées à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (98%) utilisant de l'eau distillée est testée comme milieu corrosif. volume de la solution Il est considéré comme 15 ml

B. La préparation des échantillons:

Des échantillons d'inhibiteurs ont été préparés en diluant une solution mère de Mise au point initiale pour obtenir les valeurs suivantes :

Tableau I.2. Les concentrations finales de l'inhibiteur

C	0.5M	0.1M
V(ml) H_2SO_4	0.64	0.12
V(ml) H_2O ajouté	15	15

I.3.4.2 Travail sur l'appareil :

Après la préparation de la solution, de volume 12 ml et le placement de la cellule de l'échantillon en acier. On fait passer les données dans le programme Volta-Master-4.

a. Conditions opératoires de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

Les spectres d'impédance électrochimique ont été tracés aux potentiels d'équilibre entre 100 kHz et 100 mHz avec 5 points par décade et avec une excitation sinusoïdale de 10mV d'amplitude afin d'être sûr de se trouver dans le domaine de linéarité électrochimique.

b. courbe de potentiel :

Il est indispensable, pour chaque mesure, une résistance de temps différents et de concentrations différentes amortisseur, trouver les valeurs de potentiel équivalentes en mesurant la tension du circuit Open OCP (Open Circuit Voltage), consiste à mesurer le potentiel de l'acier XC52 immergé dans l'électrolyte au fil du temps. La mesure de ce potentiel OCP permet également Connaître d'une part, une idée préliminaire du comportement de la surface en contact Solution. D'autre part, il permet de fixer le temps nécessaire pour se mettre au régime Statique, essentiel pour des graphiques et des mesures dynamiques efficaces des impédances .

Partie II :

Interprétation

des résultats

II.1.1 Introduction:

Parmi les matériaux métalliques utilisés dans les équipements, les installations pétrolières, les canaux de transport de pétrole et de gaz, l'acier le carbone, qui revêt une grande importance en raison de ses propriétés mécaniques et de son coût modeste par rapport aux alliages.

Cependant, dans ce domaine, il est exposé à des dommages aux équipements et installations pétrolières, dus à l'influence du milieu environnant, surtout si Il a une nature acide, et parmi les méthodes de résistance à la corrosion figurent les inhibiteurs, comme nous l'avons utilisé dans nos travaux expérimentaux au niveau du laboratoire VTRS , en utilisant le dispositif de technologie d'impédance électrochimique à des moments différents de 1heure à 6 heures et ceci en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur afin de déterminerl'épaisseur de la couche de dépôts sur l'échantillon d'acier au carbone XC52 utilisé, qui est préparé avant de l'immerger dans la solution électrolytique.

Dans chaque expérience, en le polissant avec des papiers abrasifs jusqu'à obtenir une surface brillante comme un miroir , puis le laver avec de l'eau distillée pour se débarrasser de la chaleur dégagée par le métal, puis l'essuyer et le sécher avec de l'acétone pour bien le nettoyeret éliminer les corps gras collés des mains ou de la zone de travail environnante et c'est pour éviter l'effet des électrolytes.

II.1.2 Calcul L'efficacité inhibitrice EI :

Avant chaque mesure de résistance et pendant les périodes d'immersion, le potentiel de stabilisation en circuit ouvert est mesuré pour obtenir des résultats plus précis. Ci-dessous un exemple de spectre d'impédance obtenu à différentes concentrations et temps d'immersion en l'absence et en présence de 5 mg d'inhibiteur est présenté dans la suite.figure.III.1.(Les spectres en présence de différentes concentrations d'inhibiteur sont présentés à l'annexe)

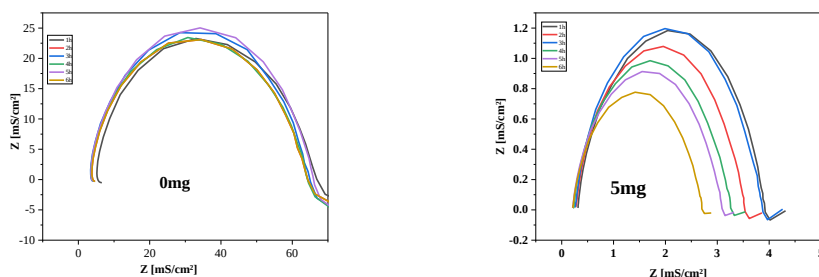


Figure.II.1: Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur à une concentration

de 0,5 M H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présentées en annexe)

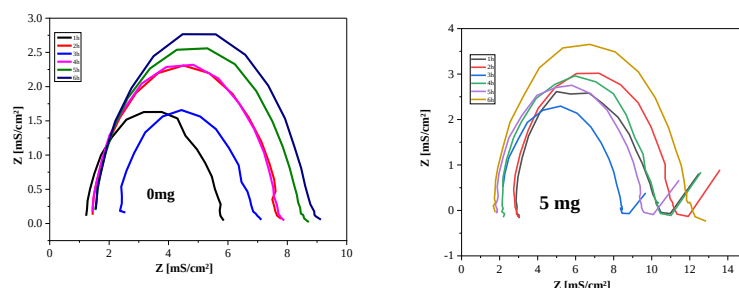


Figure.II.2. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur à une concentration de 0,1 M H_2SO_4

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous ont été extraites par nos soins:

Inh	t (h)	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{TC} (\Omega \cdot cm^2)$
0mg	1h	5.85	69.23
	2h	4.32	66.37
	3h	3.85	66.91
	4h	3.95	66.39
	5h	3.88	66.97
	6h	0.07	66.73
5mg	1h	0,41	2.75
	2h	0.27	3.32
	3h	0.25	3.32
	4h	0.23	3.61
	5h	0.21	3.96
	6h	0.21	4.01

Tableau.II.1. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur dans 0.5M de H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe)

<i>Inh</i>	<i>t (h)</i>	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{TC} (\Omega \cdot cm^2)$
0mg	1h	1.22	69.23
	2h	4.32	66.37
	3h	3.85	66.91
	4h	3.95	66.39
	5h	3.88	66.97
	6h	0.07	66.73
5mg	1h	0,41	2.75
	2h	0.27	3.32
	3h	0.25	3.32
	4h	0.23	3.61
	5h	0.21	3.96
	6h	0.21	4.01

Tableau.II.2. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur dans 0.1M de H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe)

Après l'extraction de Résistance de solution R_s et Résistance de transfert de charge R_{tc} nous calculons l' L'efficacité inhibitrice EI utilisant la relation suivante:

L'efficacité inhibitrice a été calculée par l'équation suivante : [75,76]

$$EI\% = \left(\frac{R_{tc}^0 - R_{tc}}{R_{tc}^0} \right) \times 100 \dots\dots\dots II.1$$

Il est clair que l'addition des inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge. Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice due au recouvrement important de la surface métallique par les fortes liaisons des molécules inhibitrices [77]

$t (h)$	C	$EI \%$
1h	0mg	/
	5mg	96.02567
6h	0mg	/
	5mg	93.94634

Tableau.II.3. Les différentes valeurs d'efficacité inhibitrice obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations 0.5M de H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe)

$t (h)$	C	$EI \%$
1h	0mg	/
	5mg	35.85526
6h	0mg	/
	5mg	41.91291

Tableau. II.4. Les différentes valeurs d'efficacité inhibitrice obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations 0.1M de H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe)

En présence de 5 mg de l'inhibiteur, nous observons une augmentation de l'énergie d'inhibition à 6 heures. Nous constatons également que l'énergie d'inhibition à 0,5 est supérieure à l'énergie d'inhibition à 0,1.

II.1.3.Calcul d'épaisseur :

Tableau. II.5. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{imp} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1h et 0.5M de H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	3.19929	0.95672
	3	1.09774
	2.80134	1.25257
	2.60206	1.41399
	2.39794	1.57352
	2.19929	1.71418
	2	1.8456
	1.80134	1.96374
	1.60206	2.05205
	1.39794	2.0979
	1.19929	2.09722
5mg	5	/
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.11431
	4.199289	0.15709
	4	0.32767
	3.801342	0.45047
	3.60206	0.58409

	3.39794	0.70031
	3.199289	0.82082
	3	0.9443
	2.801342	1.06792
	2.60206	1.19882
	2.39794	1.345111
	2.199289	1.47895
	2	1.6131
	1.801342	1.74495
	1.60206	1.86718
	1.39794	1.96101
	1.199289	2.00281

Tableau. II.6. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{\text{img}} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1h et 0.1M de H_2SO_4 (Les différentes concentrations tracées à des différents temps d'immersion sont présenter en annexe)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{\text{imp}})(ohm.cm^2)$
0mg	5	0.43407
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.50117
	4.199289	0.05567
	4	0.23163
	3.801342	0.4848
	3.60206	0.62078

	3.39794	0.79516
	3.199289	0.93487
	3	1.08912
	2.801342	1.24414
	2.60206	1.4115
	2.39794	1.57205
	2.199289	1.72027
	2	1.86994
5mg	4.199289	0.1292
	4	0.30802
	3.801342	0.43935
	3.60206	0.53518
	3.39794	0.68966
	3.199289	0.7697
	3	0.90968
	2.801342	1.05141
	2.60206	1.18775
	2.39794	1.3182
	2.199289	1.45463
	2	1.58769
	1.801342	1.6995
	1.60206	1.81367

Le traces des courbes d'impédance présente par la variation de Z imaginaire en termes de Z réel (figure.II.6,figure.II.7) dans toutes les heures du temps d'immersion de l'électrode de travail en solution en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur

Pour calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde de fer formée à la surface de l'électrode, nous présentons sur la **Fig. II.3 et la Fig. II.4** la courbe obtenue à partir de la relation I.31 après 1

heure d'immersion en présence et en l'absence de 5mg d'inhibiteur . (Les concentrations correspondant aux différents temps d'immersion sont indiquées à l'annexe)

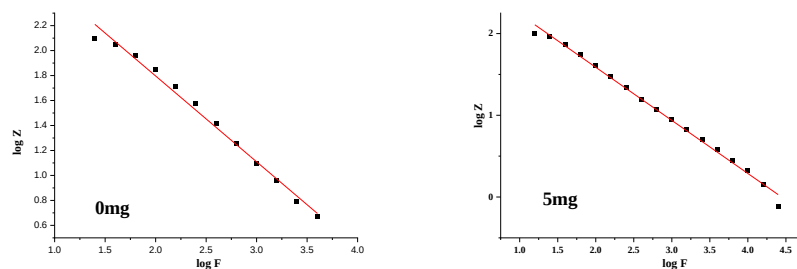


Figure II.3: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur à une concentration de 0,5 M H_2SO_4 (Les concentrations correspondant aux différents temps d'immersion sont indiquées à l'annexe)

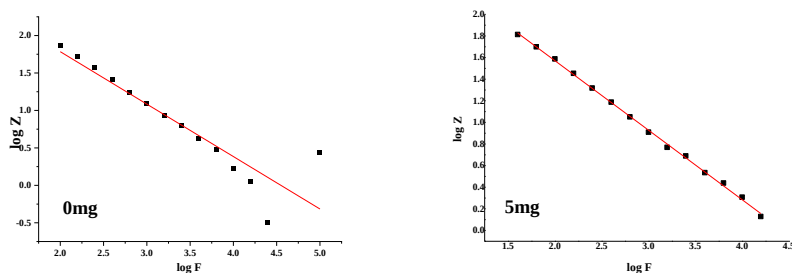


Figure II.4: Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion (échelle logarithmique) en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur à une concentration de 0,1 M H_2SO_4 (Les concentrations correspondant aux différents temps d'immersion sont indiquées à l'annexe)

En suivant la démarche présentée précédemment pour calculer l'épaisseur à différentes concentrations et temps d'immersion, les valeurs obtenues ont été regroupées dans le tableau suivant :

Tableau .II.7: Les différentes valeurs d'épaisseurs obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations de 0.5M H_2SO_4

$d(\text{\AA})$						
t(h)	0mg	1mg	2mg	3mg	4mg	5mg
1	0.46201	0.4195	0.3947	0.3209	0.27946	0.23965
2	0.48060	0.478	0.403	0.3618	0.341	0.27946
3	0.5414	0.516	0.4763	0.4454	0.3947	0.34881
4	0.5607	0.5383	0.50709	0.47885	0.41	0.38528
5	0.6593	0.6205	0.5414	0.516	0.47885	0.44027
6	0.72861	0.6894	0.659	0.62056	0.57251	0.55754

Tableau .II.8: Les différentes valeurs d'épaisseurs obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations de 0.1M H_2SO_4

$d(\text{\AA})$						
t(h)	0mg	1mg	2mg	3mg	4mg	5mg
1	0.47583	0.37445	0.32131	0.29150	0.25691	0.22424
2	0.52473	0.50605	0.48615	0.44044	0.36487	0.30643
3	0.59159	0.56077	0.50540	0.48501	0.42807	0.38528
4	0.64655	0.61764	0.57563	0.54463	0.45752	0.45400
5	0.67334	0.65571	0.62777	0.59252	0.51036	0.51462
6	0.76456	0.73244	0.68220	0.64256	0.57052	0.54409

Les valeurs présentées dans le tableau représentent l'épaisseur (en angströms) du film d'oxyde de fer formé à la surface de l'électrode pour différentes concentrations d'inhibiteur (0mg, 1mg, 2mg, 3mg, 4mg et 5mg) à différents temps d'immersion (1h, 2h, 3h, 4h, 5h et 6h).

On peut remarquer que l'épaisseur du film d'oxyde de fer augmente généralement avec le temps d'immersion et diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. En effet, à une concentration d'inhibiteur donnée, une augmentation du temps d'immersion permet à plus de oxyde de fer de se former, ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur du film d'oxyde de fer . De même, à un temps d'immersion donné, une augmentation de la concentration d'inhibiteur diminue la quantité d'oxyde de fer formé, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du film d'oxyde de fer .

En outre, on peut noter que l'effet inhibiteur est plus marqué à des concentrations élevées. En effet, à des concentrations d'inhibiteur plus élevées, on observe une diminution plus importante de l'épaisseur du film d'oxyde de fer formé par rapport à l'absence d'inhibiteur.

Enfin, il est important de noter que ces observations ne peuvent être généralisées à toutes les conditions expérimentales. D'autres paramètres tels que la température, le pH, etc. peuvent également avoir un impact sur la formation du film d'oxyde de fer et doivent être pris en compte pour une analyse complète.

L'augmentation de l'épaisseurs au cours du temps d'immersion confirmé la déposition du Oxyde de fer sur la surface d'acier au carbone XC52 utilisé dans cette étude ; il est bien noté que l'épaisseurs calculé atteint leurs valeurs maximales après six heures d'immersion. En présence de l'inhibiteur la réaction de déposition d'oxyde de fer a été ralenti jusqu'il atteint la valeur minimale d'épaisseur en présence de 5 mg d'inhibiteur , c'est la concentration référée à l'efficacité inhibitrice maximale.

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Conclusion Générale :

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'effet d'un composé organique appelé Naringin sur l'inhibition de la corrosion en milieu H_2SO_4 0,5 M et 0,1 M .

La performance inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, atteignant une activité inhibitrice maximale à une concentration de 5 mg.

Les courbes de polarisation montrent qu'une augmentation de la concentration de l'inhibiteur étudié entraîne une diminution de la densité de courant.

Les modèles de résistance de Nyquist pour la Naringin consistent en une seule boucle capacitive dans laquelle une augmentation de la concentration des inhibiteurs entraîne une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge d'inhibiteurs. L'efficacité

Enfin, nous concluons que tous les résultats obtenus nous aident à identifier la Naringin comme inhibiteur de corrosion dans le futur comme un futur inhibiteur de corrosion.

Références

Bibliographiques

- [1]. J. J. Lamoureux, Précis de corrosion, Editions Beau Chemin Itée, Paris, 1994.
- [2]. Dr Qahtan Khalaf Muhammad al-Khazraji, Abd al-Jawad Muhammad Ahmad al-Sharif, La corrosion, ses causes, ses types, ses méthodes de protection, Direction de la Maison du livre pour l'impression et l'édition, Université de Mossoul (1988)
- [3]. C.Rochaix , Electrochimie – Thermodynamique. Cinétique ed. Nathan, 1996, 180.
- [4]. G. Schmitt, The world corrosion organization (2009) .
- [5]. B.Bottcher , A .Luttringhaus , Ann,chem,1947,89.
- [6]. u.qmo. Mémoire de Master, Université de Ouargla, une contribution à la détermination des propriétés physico-chimiques d'un inhibiteur de corrosion. Le chimec 1038(2011).
- [7] BRANKO N._ P., EVALUATION OF CORROSION, CHAPTER 1, ELSEVIER B.V., CORROSION ENGINEERING; AMSTERDAM, (2015), pp. 2-26.
- [8] Branko N._ P., Thermodynamics in the Electrochemical Reactions of Corrosion, chapter2, Elsevier B.V., Corrosion Engineering, Amsterdam (2015), pp. 30-91.
- [9] Ksshko S._T., -Somevproblems of mass electrod of metals in the electroplating and electrowinnerung fo metal, Galvano 91., Proc. Int. Symp. Sovia, (1992) pp.19-46.
- [10] Trethewey K._R. & Chaberlain J., Corrosion for Science and Engineering 2nd ed., Longman Sc & Tech, (1996) p 466.
- [11] Pierre R._R., Handbook of Corrosion Engineering, 2nd edition, McGraw-Hill Education, (2012) p1088
- [12] McCafferty, Edward. Introduction to corrosion science. *Springer Science & Business Media*, 2010.
- [13] Bénard, J., et al. "Métallurgie Générale, Masson et Cie." Editeurs, Paris VI (1969): 49-52.
- [14] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell *Scientific Publications*, Oxford (1997). Created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.
<https://doi.org/10.1351/goldbook>, online version (2019).
- [15] Fiaud, C., C. Lemaitre, and N. Pébère. "Corrosion et anticorrosion, chapitre 13." Lavoisier, Paris (2002).
- [16] Lazzari, Luciano. Engineering Tools for Corrosion: Design and Diagnosis. *Woodhead Publishing* (2017): 1.

- [17] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. *CRC Press* (2019): 3.
- [18] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020): 2.
- [19] Pedferri, Pietro. *Corrosion science and engineering. Italy: Springer* (2018): 5.
- [20] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. *Electrocorrosion and protection of metals. Elsevier* (2019): 18.
- [21] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. "Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel." (2020): 4.
- [22] PIETRO. PEDEFERRI. *CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING. SPRINGER* (2018): 7.
- [23] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. *CRC Press* (2019): 4.
- [24] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. *Electrocorrosion and protection of metals. Elsevier* (2019): 4.
- [25] Pedferri, Pietro. Corrosion science and engineering. Italy: *Springer* (2018): 231-232.
- [26] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. *CRC Press* (2019): 5.
- [27] Joseph Riskin, Alexander Khentov *Electrocorrosion and Protection of Metals* (2019): 20.
- [28] HILTI CORROSION HANDBOOK (2015): 8.
- [29] Okyere, Mavis Sika. Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry: Pipelines, Subsea Equipment, and Structures. *CRC Press* (2019):5.
- [30] During, Evert DD, ed. Corrosion atlas: a collection of illustrated case histories. *Elsevier*, 2018.
- [31] Dr Hakim BENSABRA – Département de Génie des Procédés – Université de Jijel Cours de Corrosion et Protection des Métaux, option génie des matériaux : 9 disponible sur le site : [https://www.exoco-lmd.com/corrosion-et-protection-des-metaux/cours-corrosion-et-protection-des-metaux\(cpm\)/?action=dlattach;attach=7857](https://www.exoco-lmd.com/corrosion-et-protection-des-metaux/cours-corrosion-et-protection-des-metaux(cpm)/?action=dlattach;attach=7857)
- [32] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020):16.
- [33] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. *Electrocorrosion and protection of metals. Elsevier* (2019): 20-22.

- [34] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020): 12.
- [35] Pedferri, Pietro. Corrosion science and engineering. Italy: *Springer* (2018):183-184.
- [36] Fang, Zhigang, Jingyi Cao, and Yong Guan. Corrosion Control Technologies for Aluminum Alloy Vessel. *Springer Singapore* (2020): 65.
- [37] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. Electrocorrosion and protection of metals. *Elsevier* (2019): 22.
- [38] K. Chaouche, mémoire de magister "Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse". Université d'Ouargla, 2010.
- [39] N. Madora. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et son sel dérive dans le milieu H₂SO₄", Université d'Ouargla 2011.
- [40] R. Baboian, « NACE Corrosion Engineer's Reference Book », NACE International the corrosion society, Houston, 2002.
- [41] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques » Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2004.
- [42] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.
- [43] B. Houda, « Modélisation de l'effet de la corrosion sur des tubes inoxydables destines aux appareils à pression », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2014.
- [44] P. Bommersbach, «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », These de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquéesde Lyon, 2005.
- [45] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12 »,Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [46] T. Nguyen Le Hien, « Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion », Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2002.
- [47] G. Mallazo, « Electrochimie T2 applications industrielles » Edition Dunod, Paris, 1989.

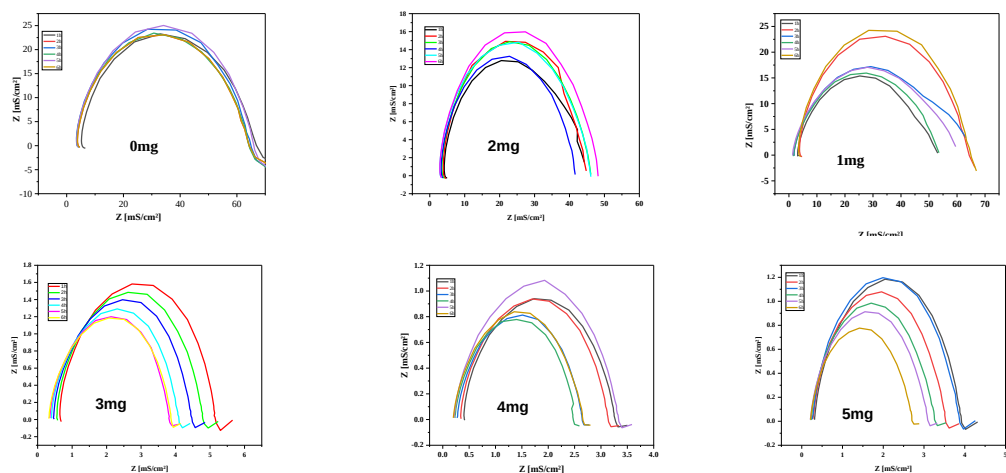
- [48] G. TrabANELli, V. Carassiti, « Corrosion Science and Technology », Plenum Press, New York, 1970.
- [49] M. Henriquez De Gonzalez, « Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [50] O. Dob, « formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » Mémoire de Magister, Université de skikda, 2008.
- [51] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M-160, 1999.
- [52] L. Chaal « Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un composé réducteur de frottement hydrodynamique, dans le milieu NaCl à 3% » Thèse de Magister, université de Bejaia (2001).
- [53] O. L. Riggs, « Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors », Edition C.c. Nathan, NACE, Houston, 1973, pp. 7-27.
- [54] Lsie Lavigne, « évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide », Mémoire, Présenté à l'Université du QUEBEC A CHICOUTIMI, JUIN91.
- [55] N. Akilal, « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2004.
- [56] Kim, Sunghwan, et al. "PubChem 2019 update: improved access to chemical data." Nucleic acids research 47.D1 (2019): D1102-D1109.
- [57] Rangaswami S, Seshadri TR, Veeraraghaviah J. Constitution of naringin. The position of the sugar group. J ProcIndAcadSci 1939; 9: 328-332
- [58] Sinclair WB. The grapefruit: its composition, physiology & products. Berkeley: UC ANR publications; 1972: 134
- [59] Ho PC, Saville DJ, Coville PF, Wanwimolruk S. Content of CYP3A4 inhibitors, naringin, naringenin and bergapten in grapefruit and grapefruit juice products. Pharm ActaHelv 2000; 74: 379-385
- [60] Hungria M, Johnston AW, Phillips DA. Effects of flavonoids released naturally from bean (*Phaseolus vulgaris*) on nodD-regulated gene transcription in *Rhizobium leguminosarum* bv. *phaseoli* . Mol Plant Microbe Interact 1992; 5: 199-203

- [61] Wang H, Nair MG, Strasburg GM, Booren AM, Gray JI. Antioxidant polyphenols from tart cherries (*Prunuscerasus*). J Agric Food Chem 1999; 47: 840-844
- [62] Sánchez-Rabaneda F, Jáuregui O, Casals I, Andrés-Lacueva C, Izquierdo-Pulido M, Lamuela-Raventós RM. Liquid chromatographic/electrospray ionization tandem mass spectrometric study of the phenolic composition of cocoa (*Theobroma cacao*). J Mass Spectrom 2003; 38: 35-42
- [63] Exarchou V, Godejohann M, van Beek TA, Gerothanassis IP, Vervoort J. LC-UV-solid-phase extraction-NMR-MS combined with a cryogenic flow probe and its application to the identification of compounds present in Greek oregano. Anal Chem 2003; 75: 6288-6294
- [64] Minoggio M, Bramati L, Simonetti P, Gardana C, Iemoli L, Santangelo E, Mauri PL, Spigno P, Soressi GP, Pietta PG. Polyphenol pattern and antioxidant activity of different tomato lines and cultivars. Ann NutrMetab 2003; 47: 64-69
- [65] Rouseff RL, Martin SF, Youtsey CO. Quantitative survey of narirutin, naringin, hesperidin, and neohesperidin in citrus. J Agric Food Chem 1987; 35: 1027-1030
- [66] Asahina Y, Inubuse M. Über die Konstitution des Naringenins (II. Mitteilung über die Flavanon-Glucoside). Chemische Berichte 1928; 61: 1514
- [67] Chen YT, Zheng RL, Jia ZJ, Ju Y. Flavonoids as superoxide scavengers and antioxidants. Free Radic Biol Med 1990; 9: 19-21
- [68] Russo A, Acquaviva R, Campisi A, Sorrenti V, Di Giacomo C, Virgata G, Barcellona ML, Vanella A. Bioflavonoids as antiradicals, antioxidants and DNA cleavage protectors. Cell Biol Toxicol 2000; 16: 91-98
- [69] Maridonneau-Parini IR, Braquet P, Garay RP. Heterogeneous effect of flavonoids on K^+ -loss and lipid peroxidation induced by oxygen free radicals in human red cells. Pharmacol Res Commun 1986; 18: 61-72
- [70] Kumar MS, Unnikrishnan MK, Patra S, Murthy K, Srinivasan KK. Naringin and naringenin inhibit nitrite-induced methemoglobin formation. Pharmazie 2003; 58: 564-566
- [71] Karaseva EI, Kurchenko VP, Metelitsa DI. Flavonoids: efficient protectors of glucose-6-phosphate dehydrogenase from ultrasonic cavitation-induced inactivation. Prikl Biokhim Mikrobiol 2007; 43: 158-168
- [72] Zielińska-Przyjemka M, Ignatowicz E. Citrus fruit flavonoids influence on neutrophil apoptosis and oxidative metabolism. Phytother Res 2008; 22: 1557-1562

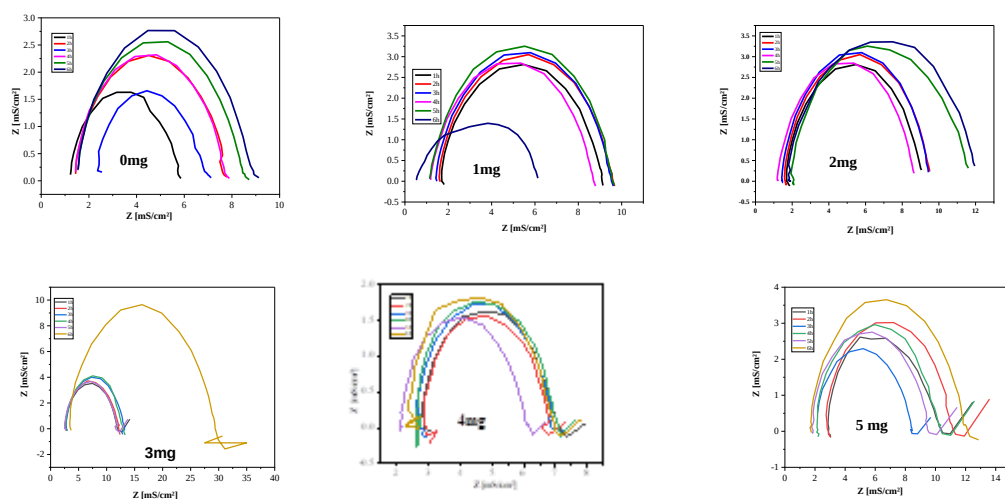
Références Bibliographiques

- [73] Jagetia GC, Reddy TK, Venkatesha VA, Kedlaya R. Influence of naringin on ferric iron induced oxidative damage *in vitro* . ClinChimActa 2004; 347: 189-197
- [74] Jagetia GC, Reddy TK. Alleviation of iron induced oxidative stress by the grape fruit flavanonenaringin *in vitro* . ChemBiol Interact 2011; 190: 121-128
- [75] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemany, J.P. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta. 51 (2005)1076-1084.
- [76] M. H. Wahdan, A. A. Hermas and M. S. Morad, Mater. Chem. Phys., 76 (2002) 111-118.
- [77] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836-1843.

Annexe du Mémoire



Annexe.1. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur dans 0.5M de H_2SO_4



Annexe.2. Courbes d'impédance dans le plan de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion en présence des différentes concentrations d'inhibiteur dans 0.1 M de H_2SO_4

Annexe.3. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur dans 0.5M de H₂ SO₄

$t(h)$	Inh	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{TC} (\Omega \cdot cm^2)$
1h	0mg	5.85464	69.23
	1mg	3.14	56.21
	2mg	4.98	44.24
	3mg	0.67	5.30
	4mg	0.34	3.18
	5mg	0.31	2.75
2h	0mg	4.32	66.37
	1mg	4.43	73.93
	2mg	4.65	46.10
	3mg	0.57	4.56
	4mg	0.34	2.67
	5mg	0.27	3.32
3h	0mg	3.85	66.91
	1mg	1.85	73.93
	2mg	4.21	46.100
	3mg	0.48	4.56
	4mg	0.27	2.67
	5mg	0.25	3.32
4h	0mg	3.95	66.39
	1mg	1.73	57.93
	2mg	3.82	41.62
	3mg	0.40	4.19
	4mg	0.22	2.49
	5mg	0.23	3.61
5h	0mg	3.88	66.97
	1mg	1.34	64.05
	2mg	3.42	46.11
	3mg	0.35	3.93
	4mg	0.21	3.39
	5mg	0.21	3.96
6h	0mg	0.07	66.73
	1mg	4.06	64.05
	2mg	3.42	48.19
	3mg	0.32	3.98
	4mg	0.19	2.68
	5mg	0.21	4.01

Annexe.4. Les paramètres électrochimiques tirés de spectres d'impédance électrochimique en absence et en présence de 5mg d'inhibiteur dans 0.1M de H₂ SO

$t(h)$	Inh	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{TC} (\Omega \cdot cm^2)$
1h	0mg	1.22	5.85
	1mg	1.80	9.13
	2mg	1.87	9.05
	3mg	2.93	14.13
	4mg	3.12	7.91
	5mg	2.98	12.47
2h	0mg	1.44	7.78
	1mg	1.62	9.67
	2mg	1.68	9.49
	3mg	2.90	12.39
	4mg	3.02	7.27
	5mg	2.74	13.58
3h	0mg	2.54	7.12
	1mg	1.14	9.61
	2mg	1.49	9.42

	3mg	3.02	12.9
	4mg	2.98	7.61
	5mg	2.17	9.81
4h	0mg	1.44	7.89
	1mg	1.18	8.79
	2mg	1.19	8.64
	3mg	2.91	13.30
	4mg	2.64	7.61
	5mg	2.17	12.58
5h	0mg	1.53	8.72
	1mg	1.14	9.66
	2mg	2.02	11.6
	3mg	2.74	13.77
	4mg	2.14	6.67
6h	5mg	1.96	11.49
	0mg	1.54	9.12
	1mg	0.54	6.13
	2mg	1.91	11.95
	3mg	3.69	30.67
	4mg	2.65	7.77
	5mg	1.90	12.86

Annexe.5. Les différentes valeurs d'efficacité inhibitrice obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations dans 0.1M de

H2 SO4

$t(h)$	Inh	EI %
1h	0mg	/
	1mg	24.8072
	2mg	25.28736
	3mg	25.85551
	4mg	32.91284
	5mg	35.85526
2h	0mg	/
	1mg	36.60807
	2mg	36.86921
	3mg	37.38509
	4mg	37.7665
	5mg	38.14329
3h	0mg	/
	1mg	34.2465
	2mg	34.72803
	3mg	35.26971
	4mg	46.2069
	5mg	47.78243
4h	0mg	/
	1mg	49.07183
	2mg	51.08527
	3mg	52.55639
	4mg	54.17574
	5mg	79.42615
5h	0mg	/
	1mg	4.951857
	2mg	9.198423
	3mg	9.198423
	4mg	9.908735
	5mg	11.06821
6h	0mg	/
	1mg	22.02505
	2mg	22.83058
	3mg	34.64567
	4mg	40.62003

Annexe.6. Les différentes valeurs d'efficacité inhibitrice obtenus à différents temps d'immersion et à différentes concentrations dans 0.5M de

H2 SO4

$t(h)$	Inh	EI %
1h	0mg	/
	1mg	18.80283
	2mg	36.09095
	3mg	92.34316

	4mg	95.17207
	5mg	96.02567
2h	0mg	/
	1mg	-11.3938
	2mg	32.52234
	3mg	92.5499
	4mg	95.19433
	5mg	95.25631
3h	0mg	/
	1mg	-3.7241
	2mg	31.0954
	3mg	93.1708
	4mg	95.99973
	5mg	95.02602
4h	0mg	/
	1mg	14.13119
	2mg	37.29884
	3mg	93.67454
	4mg	96.23623
	5mg	94.55159
5h	0mg	/
	1mg	5.75752
	2mg	32.1543
	3mg	94.21533
	4mg	95.0023
	5mg	94.15997
6h	0mg	/
	1mg	75.87586
	2mg	27.39058
	3mg	94.12456
	4mg	95.94923
	5mg	93.9463

Annexe.7. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)

avec une temps d'immersion = 1h (0.5M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{im})(ohm.cm^2)$
0mg	3.19929	0.95672
	3	1.09774
	2.80134	1.25257
	2.60206	1.41399
	2.39794	1.57352
	2.19929	1.71418
	2	1.8456
	1.80134	1.96374
	1.60206	2.05205
	1.39794	2.0979
1mg	1.19929	2.09722
	4.199289	0.08239
	4	0.29113
	3.801342	0.51939
	3.60206	0.67199
	3.39794	0.79474
	3.199289	0.95672
	3	1.09774
	2.801342	1.25257
	2.60206	1.41399
	2.39794	1.57352
	2.199289	1.71418
	2	1.8456
	1.801342	1.96374
	1.60206	2.05205
2mg	1.39794	2.0979
	1.199289	2.09722
	5	-
	4.801342	-
	4.60206	-
	4.39794	-0.34671
	4.199289	-0.06063
	4	0.16433
	3.801342	0.33421
	3.60206	0.49017

	3.39794	0.64192
	3.199289	0.79484
	3	0.93583
	2.801342	1.08268
	2.60206	1.23284
	2.39794	1.38243
	2.199289	1.52875
	2	1.67418
	1.801342	1.82018
	1.60206	1.95833
3mg	3.80134	0.57547
	3.60206	0.67546
	3.39794	0.78569
	3.19929	0.90723
	3	1.0335
	2.80134	1.17445
	2.60206	1.31315
	2.39794	1.45659
	2.19929	1.58925
	2	1.73149
4mg	3.39794	0.53757
	3.199289	0.62568
	3	0.78693
	2.801342	0.94028
	2.60206	1.10409
	2.39794	1.25499
	2.199289	1.38815
	2	1.54351
	1.801342	1.68718
	1.60206	1.82468
	1.39794	1.93198
	1.199289	2.05903
5mg	5	/
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.11431
	4.199289	0.15709
	4	0.32767
	3.801342	0.45047
	3.60206	0.58409
	3.39794	0.70031
	3.199289	0.82082
	3	0.9443
	2.801342	1.06792
	2.60206	1.19882
	2.39794	1.345111
	2.199289	1.47895
	2	1.6131
	1.801342	1.74495
	1.60206	1.86718
	1.39794	1.96101
	1.199289	2.00281

Annexe.8.Paramètres de Fitting du courbe log Zimp = f (log f) au tim (échelle logarithmique)

avec une temps d'immersion = 2h (0.5M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log f (Hz)$	$\log(-Zimp)(ohm.cm^2)$
0mg	3.39794	0.73427
	3.19929	0.86647
	3	1.2013
	2.80134	1.1825
	2.60206	1.35281
	2.39794	1.51229
	2.19929	1.66296
	2	1.80328
	1.80134	1.93063
	1.60206	2.03392
	1.39794	2.09184
1mg	5	0.39788
	4.801342	-
	4.60206	-

	4.199289	0.15329
	4	0.30441
	3.801342	0.51796
	3.60206	0.58595
	3.39794	0.78347
	3.199289	0.926
	3	1.08385
	2.801342	1.23965
	2.60206	1.40662
	2.39794	1.57064
	2.199289	1.72846
	2	1.87066
	1.801342	2.01164
	5	0.39788
2mg	3.60206	0.67297
	3.39794	0.79664
	3.199289	0.92642
	3	1.06078
	2.801342	1.1998
	2.60206	1.34115
	2.39794	1.48354
	2.199289	1.61831
	2	1.74967
	1.801342	1.8861
3mg	1.60206	2.02352
	3.19929	0.90723
	3	1.0335
	2.80134	1.17445
	2.60206	1.31315
	2.39794	1.45659
	2.19929	1.58925
	2	1.73149
	1.80134	1.86319
	1.60206	1.99387
4mg	1.39794	2.12173
	1.19929	2.23498
	4	0.08675
	3.801342	0.20482
	3.60206	0.28634
	3.39794	0.45264
	3.199289	0.61709
	3	0.75964
	2.801342	0.93104
	2.60206	1.12089
5mg	2.39794	1.26822
	2.199289	1.4224
	2	1.56947
	1.801342	1.71125
	1.60206	1.85133
	1.39794	1.97911
	1.199289	2.09111
	3.39794	0.53757
	3.199289	0.62568
	3	0.78693
	2.801342	0.94028
	2.60206	1.10409
	2.39794	1.25499
	2.199289	1.38815
	2	1.54351
	1.801342	1.68718
	1.60206	1.82468
	1.39794	1.93198
	1.199289	2.05903

Annexe.9. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)

avec une temps d'immersion = 3h (0.5M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log f (Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	3.80134	0.1388
	3.60206	0.31507
	3.39794	0.48452
	3.19929	0.64478
	3	0.80528
	2.80134	0.96789
	2.60206	1.12778
	2.39794	1.29382
	2.19929	1.45333
	2	1.60677
1mg	4	-0.16285
	3.801342	0.02957
	3.60206	0.2192
	3.39794	0.40081
	3.199289	0.56694
	3	0.72889
	2.801342	0.8996
	2.60206	1.06566
	2.39794	1.23891
	2.199289	1.40286
	2	1.56469
	1.801342	1.71961
	1.60206	1.87229
	1.39794	2.00566
2mg	4.801342	-
	4.60206	-
	4.39794	-0.41557
	4.199289	0.15329
	4	0.30441
	3.801342	0.51796
	3.60206	0.58595
	3.39794	0.78347
	3.199289	0.926
	3	1.08385
	2.801342	1.23965
	2.60206	1.40662
	2.39794	1.57064
	2.199289	1.72846
3mg	3.80134	0.57547
	3.60206	0.67546
	3.39794	0.78569
	3.19929	0.90723
	3	1.0335
	2.80134	1.17445
	2.60206	1.31315
	2.39794	1.45659
	2.19929	1.58925
	2	1.73149
	1.80134	1.86319
	1.60206	1.99387
	1.39794	2.1217
	1.19929	2.23498
4mg	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	/
	4.199289	-0.34671
	4	-0.06063
	3.801342	0.16433
	3.60206	0.33421
	3.39794	0.49017
	3.199289	0.64192
	3	0.79484
	2.801342	0.93583
	2.60206	1.08268
	2.39794	1.23284
	2.199289	1.38243

	2	1.52875
	1.801342	1.67418
	1.60206	1.82018
	1.39794	1.95833
5mg	3.801342	0.22329
	3.60206	0.36264
	3.39794	0.53161
	3.199289	0.68677
	3	0.84057
	2.801342	0.98002
	2.60206	1.13055
	2.39794	1.27952
	2.199289	1.42585
	2	1.56618
	1.801342	1.70696
	1.60206	1.84862

Annexe.10. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)

avec une temps d'immersion = 4h (0.5M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	3.80134	0.1388
	3.60206	0.31507
	3.39794	0.48452
	3.19929	0.64478
	3	0.80528
	2.80134	0.96759
	2.60206	1.12778
	2.39794	1.29382
	2.19929	1.45333
	2	1.60677
1mg	3.199289	0.926
	3	1.08385
	2.801342	1.23965
	2.60206	1.40622
	2.39794	1.57064
	2.199289	1.72846
	2	1.87066
	1.801342	2.01164
	1.60206	2.13012
	1.39794	2.22717
2mg	1.199289	2.29131
	3.801342	0.1388
	3.60206	0.31507
	3.39794	0.48452
	3.199289	0.64478
	3	0.80528
	2.801342	0.96759
	2.60206	1.12778
	2.39794	1.29382
	2.199289	1.45333
3mg	2	1.60677
	1.801342	1.76148
	1.60206	1.90435
	4.19929	-0.37655
	4	-0.5543
	3.80134	0.1388
	3.60206	0.31507
	3.39794	0.48452
	3.19929	0.64478
	3	0.80528
	2.80134	0.96759
	2.60206	1.12778
	2.39794	1.29382
	2.19929	1.45333
	2	1.60677
	1.80134	1.76148

	1.60206	1.90436
	1.39794	2.01531
	1.19929	2.07665
4mg	5	0.43407
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.50117
	4.199289	0.05567
	4	0.23163
	3.801342	0.4848
	3.60206	0.62078
	3.39794	0.79516
	3.199289	0.93487
	3	1.08912
	2.801342	1.24414
	2.60206	1.4115
	2.39794	1.57205
	2.199289	1.72027
5mg	4	0.08675
	3.801342	0.20482
	3.60206	0.28634
	3.39794	0.45264
	3.199289	0.61709
	3	0.75964
	2.801342	0.93104
	2.60206	1.12089
	2.39794	1.26822
	2.199289	1.4224
	2	1.56947
	1.801342	1.71125

Annexe.11. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au t_{im} (échelle logarithmique)
avec une temps d'immersion = 5h (0.5M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	4.19929	0.91363-
	4	0.33462-
	3.80134	0.08703-
	3.60206	0.12277
	3.39794	0.30157
	3.19929	0.47007
	3	0.62741
	2.80134	0.80156
	2.60206	0.97212
	2.39794	1.14503
	2.19929	1.31457
	2	1.47797
	1.80134	1.63998
	1.60206	1.79395
	1.39794	1.93551
1mg	3.801342	0.41709
	3.60206	0.55708
	3.39794	0.73427
	3.199289	0.86647
	3	1.02013
	2.801342	1.1825
	2.60206	1.35528
	2.39794	1.51229
	2.199289	1.66296
	2	1.80328
2mg	4	-0.5543
	3.801342	0.1388
	3.60206	0.31507
	3.39794	0.48452
	3.199289	0.64478
	3	0.80528
	2.801342	0.96759
	2.60206	1.12778
	2.39794	1.29382
	2.199289	1.45333
	2	1.60677

	1.801342	1.76148
	1.60206	1.90435
	1.39794	2.01531
3mg	4	-0.16285
	3.80134	0.02957
	3.60206	0.2192
	3.39794	0.40081
	3.19929	0.56694
	3	0.72889
	2.80134	0.8996
	2.60206	1.06566
	2.39794	1.23891
	2.19929	1.40286
	2	1.56469
	1.80134	1.71961
	1.60206	1.87229
	1.39794	2.00566
4mg	4.199289	-0.37655
	4	-0.05543
	3.801342	0.1388
	3.60206	0.31507
	3.39794	0.48452
	3.199289	0.64478
	3	0.80528
	2.801342	0.96759
	2.60206	1.12778
	2.39794	1.29382
	2.199289	1.45333
	2	1.60677
	1.801342	1.76148
	1.60206	1.90435
	1.39794	2.01531
	1.199289	2.07665
5mg	4	0.04933
	3.801342	0.23003
	3.60206	0.38448
	3.39794	0.55674
	3.199289	0.70305
	3	0.85094
	2.801342	1.00181
	2.60206	1.15268
	2.39794	1.30318
	2.199289	1.44364

Annexe.12.Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique)

avec une temps d'immersion = 6h (0.5M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	4.80134	--
	4.60206	0.67207-
	4.39794	0.04329
	4.19929	0.13971
	4	0.27619
	3.80134	0.4096
	3.60206	0.51134
	3.39794	0.66853
	3.19929	0.80428
	3	0.95627
	2.80134	1.11603
	2.60206	1.25161
	2.39794	1.43347
1mg	4	0.25695
	3.801342	0.41709
	3.60206	0.55708
	3.39794	0.73427
	3.199289	0.86647
	3	1.02013
	2.801342	1.1825
	2.60206	1.35281
	2.39794	1.51229

	2.199289	1.66296
	2	1.80328
	1.801342	1.93063
2mg	4.199289	-0.91363
	4	-0.33462
	3.801342	-0.08703
	3.60206	0.12277
	3.39794	0.30157
	3.199289	0.47007
	3	0.62741
	2.801342	0.80156
	2.60206	0.97212
	2.39794	1.14503
	2.199289	1.31457
	2	1.47797
	1.801342	1.63998
	1.60206	1.79395
	1.39794	1.93551
3mg	4	0.48643
	3.80134	0.67856
	3.60206	0.83016
	3.39794	0.93885
	3.19929	1.12153
	3	1.28614
	2.80134	1.44184
	2.60206	1.60699
	2.39794	1.76778
	2.19929	1.92515
	2	2.07728
	1.80134	2.21412
	1.60206	2.35056
4mg	3	1.04801
	2.801342	1.2118
	2.60206	1.37181
	2.39794	1.53949
	2.199289	1.69777
	2	1.85166
	1.801342	1.99955
	1.60206	2.12864
	1.39794	2.23598
	1.199289	2.32332
5mg		0.1388
		0.31507
		0.48452
	3.801342	0.64478
	3.60206	0.80528
	3.39794	0.96759
	3.199289	1.12778
	3	1.29382
	2.801342	1.45333
	2.60206	1.60677

Annexe.13. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 1h (0.1M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	5	0.43407
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.50117
	4.199289	0.05567
	4	0.23163
	3.801342	0.4848
	3.60206	0.62078
	3.39794	0.79516
	3.199289	0.93487
	3	1.08912
	2.801342	1.24414
	2.60206	1.4115
	2.39794	1.57205

1mg	2.199289	1.72027
	2	1.86994
	5	0.39788
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.41557
	4.199289	0.15329
	4	0.30441
	3.801342	0.51796
	3.60206	0.58595
	3.39794	0.78347
	3.199289	0.926
	3	1.08385
	2.801342	1.23965
	2.60206	1.40662
		1.57064
2mg	2.199289	1.72846
	2	1.87066
	1.801342	2.01164
	1.60206	2.13012
	1.39794	2.22717
	1.199289	2.29131
3mg	2.60206	1.41399
	2.39794	1.57352
	2.199289	1.71418
	2	1.8456
	1.801342	1.96374
	1.60206	2.05205
	1.39794	2.0979
4mg	3.801342	0.2754
	3.60206	0.3511
	3.39794	0.53208
	3.199289	0.66363
	3	0.78627
	2.801342	0.94121
	2.60206	1.07748
	2.39794	1.2539
5mg	4.199289	0.1292
	4	0.30802
	3.801342	0.43935
	3.60206	0.53518
	3.39794	0.68966
	3.199289	0.7697
	3	0.90968
	2.801342	1.05141
	2.60206	1.18775
	2.39794	1.3182
	2.199289	1.45463
	2	1.58769
	1.801342	1.6995
	1.60206	1.81367

Annexe.14. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 2h (0.1M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	4.60206	0.04931
	4.39794	0.28182
	4.199289	0.40893
	4	0.48827
	3.801342	0.62534
	3.60206	0.79787
	3.39794	0.91111
	3.199289	1.04989
	3	1.19951
	2.801342	1.35821
	2.60206	1.51574
	2.39794	1.66078
	2.199289	1.81515
	2	1.95495
	1.801342	2.08259

	1.60206	2.19763
	1.39794	2.28732
	1.199289	2.35425
	1	2.36226
1mg	5	0.45274
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.5094
	4.199289	-0.01462
	4	0.26577
	3.801342	0.41628
	3.60206	0.57551
	3.39794	0.71621
	3.199289	0.87274
	3	1.04469
	2.801342	1.21738
	2.60206	1.38318
	2.39794	1.55339
	2.199289	1.70762
	2	1.86349
	1.801342	2.00227
	1.60206	2.13044
	1.39794	2.2344
	1.199289	2.31161
2mg	5	0.45274
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.5094
	4.199289	-0.01462
	4	0.26577
	3.801342	0.41628
	3.60206	0.57551
	3.39794	0.71621
	3.199289	0.87274
	3	1.04469
	2.801342	1.21738
	2.60206	1.38318
	2.39794	1.55339
	2.199289	1.70762
	2	1.86349
	1.801342	2.00227
3mg	4.60206	-
	4.39794	-0:5954
	4.199289	-0:14822
	4	0.03049
	3.801342	0.20059
	3.60206	0.37006
	3.39794	0.48163
	3.199289	0.63446
	3	0.81237
	2.801342	0.99556
	2.60206	1.14928
	2.39794	1.31233
	2.199289	1.47325
	2	1.63011
	1.801342	1.77289
	1.60206	1.88733
	1.39794	1.97517
	1.199289	2.00999
4mg	3.39794	0.55778
	3.199289	0.69698
	3	0.86857
	2.801342	1.04933
	2.60206	1.20294
	2.39794	1.37487
	2.199289	1.52342
	2	1.65808
	1.801342	1.78789
	1.60206	1.88811
5mg	1.39794	1.94612
	3.801342	0.2754
	3.60206	0.3511
	3.39794	0.53208
	3.199289	0.66363

	3	0.78627
	2.801342	0.94121
	2.60206	1.07748
	2.39794	1.2539
	2.199289	1.41103
	2	1.55168
	1.801342	1.69253

Annexe.15. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{im} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 3h (0.1M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	3.801342	0.56726
	3.60206	0.77387
	3.39794	0.86995
	3.199289	1.02253
	3	1.15851
	2.801342	1.31577
	2.60206	1.46758
	2.39794	1.61795
	2.199289	1.74553
	2	1.86902
1mg	1.801342	1.96585
	3	1.04469
	2.801342	1.21738
	2.60206	1.38318
	2.39794	1.55339
	2.199289	1.70762
	2	1.86349
	1.801342	2.00227
	1.60206	2.13044
	1.39794	2.2344
2mg	1.199289	2.31161
	5	0.41146
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.52133
	4.199289	0.01934
	4	0.24859
	3.801342	0.4123
	3.60206	0.55054
	3.39794	0.76365
	3.199289	0.91316
	3	1.05709
	2.801342	1.23304
	2.60206	1.40063
	2.39794	1.56914
3mg	2.199289	1.73284
	2	1.888
	3.60206	0.55708
	3.39794	0.73427
	3.199289	0.86647
	3	1.02013
	2.801342	1.1825
	2.60206	1.35281
	2.39794	1.51229
	2.199289	1.66296
4mg	2	1.80328
	1.801342	1.93063
	1.60206	2.03392
	4	0.03049
	3.801342	0.20059
	3.60206	0.37006
	3.39794	0.48163
	3.199289	0.63446
	3	0.81237
	2.801342	0.99556
	2.60206	1.14928
	2.39794	1.31233
	2.199289	1.47325
	2	1.63011

5mg	1.801342	1.77289
	1.60206	1.88733
	1.39794	1.97517
	4	0.00532
	3.801342	0.13273
	3.60206	0.29281
	3.39794	0.54736
	3.199289	0.63158
	3	0.80568
	2.801342	0.96153
	2.60206	1.12911
	2.39794	1.29401
	2.199289	1.44706
	2	1.60708
	1.801342	1.75495

Annexe.16. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{\text{img}} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 4h (0.1M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{\text{imp}})(ohm.cm^2)$
0mg	5	0.46853
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-1.0383
	4.199289	0.00405
	4	0.26961
	3.801342	0.38463
	3.60206	0.56077
	3.39794	0.69997
	3.199289	0.8673
	3	1.03629
	2.801342	1.20836
	2.60206	1.36786
	2.39794	1.54099
	2.199289	1.70266
	2	1.85691
1mg	1.801342	2.00344
	1.60206	2.14077
	5	0.41146
	4.801342	/
	4.60206	/
	4.39794	-0.52133
	4.199289	0.01934
	4	0.24859
	3.801342	0.4123
	3.60206	0.55054
	3.39794	0.76365
	3.199289	0.91316
	3	1.05709
	2.801342	1.23304
	2.60206	1.40063
	2.39794	1.56914
2mg	2.199289	1.73284
	2	1.888
	1.801342	2.03749
	1.60206	2.18251
	1.39794	2.29743
	1.199289	2.39687
	4	0.09162
	3.801342	0.40785
	3.60206	0.45074
	3.39794	0.65088
3mg	3.199289	0.7815
	3	0.93276
	2.801342	1.08808
	2.60206	1.25114
	2.39794	1.40985
	2.199289	1.56289
	2	1.70648
	1.801342	1.85691
	1.60206	2.00344
	1.39794	2.29743

3mg	2.60206	1.26313
	2.39794	1.43125
	2.199289	1.59629
	2	1.75013
	1.801342	1.88653
	4	-0.05328
4mg	3.801342	0.27638
	3.60206	0.36767
	3.39794	0.48271
	3.199289	0.67348
	3	0.81197
	2.801342	0.98255
	2.60206	1.13866
	2.39794	1.30791
	2.199289	1.47071
	2	1.62223
	1.801342	1.77298
	1.60206	1.90534
	1.39794	2.02428
	3.801342	1.9986
5mg	3.60206	0.31194
	3.39794	0.5238
	3.199289	0.65518
	3	0.80286
	2.801342	0.97603
	2.60206	1.12586
	2.801342	1.11033

Annexe.17. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{img} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 5h (0.1M de H2SO4)

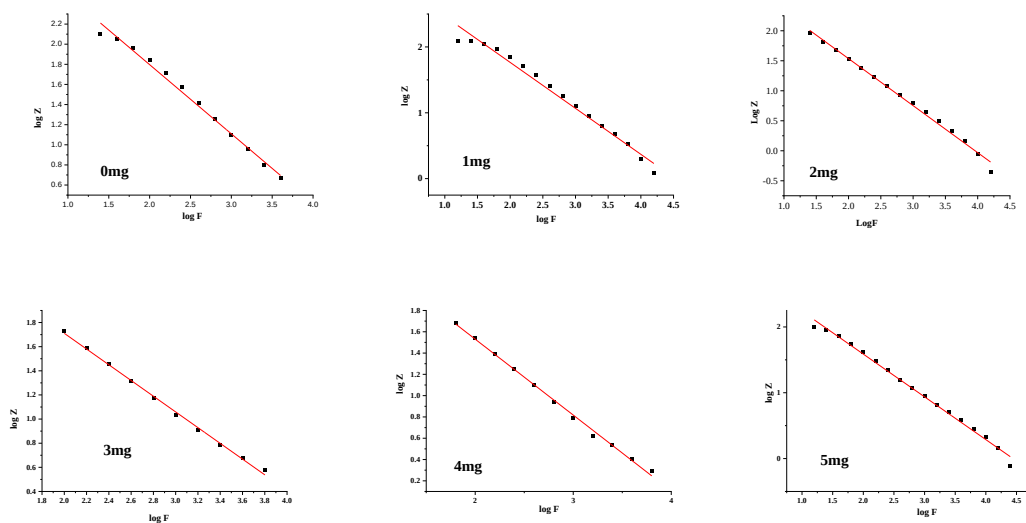
$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{imp})(ohm.cm^2)$
0mg	4.60206	0.04931
	4.39794	0.28182
	4.199289	0.40894
	4	0.48827
	3.801342	0.62534
	3.60206	0.79787
	3.39794	0.91111
	3.199289	1.04989
	3	1.19951
	2.801342	1.35821
	2.60206	1.51574
	2.39794	1.66078
1mg	4	0.15184
	3.801342	0.37002
	3.60206	0.50383
	3.39794	0.70176
	3.199289	0.82527
	3	0.98306
	2.801342	1.11997
	2.60206	1.27029
2mg	4	0.25695
	3.801342	0.41709
	3.60206	0.55708
	3.39794	0.73427
	3.199289	0.86647
	3	1.02013
	2.801342	1.1825
	2.60206	1.35281
	2.39794	1.51229
	2.199289	1.66296
	2	1.80328
	1.801342	1.93063
	1.60206	2.03392
3mg	5	-
	4.801342	-
	4.60206	-
	4.39794	-0.14426
	4.199289	0.02502
	4	0.15796

	3.801342	0.2954
	3.60206	0.45084
	3.39794	0.64894
	3.199289	0.74988
	3	0.9354
	2.801342	1.11033
	2.60206	1.26313
4mg	4	0.00532
	3.801342	0.13273
	3.60206	0.29281
	3.39794	0.54736
	3.199289	0.63158
	3	0.80568
	2.801342	0.96153
	2.60206	1.12911
	2.39794	1.29401
	2.199289	1.44706
	2	1.60708
	1.801342	1.75495
5mg	4.39794	-1.43582
	4.199289	-0.10053
	4	0.10465
	3.801342	0.28871
	3.60206	0.40223
	3.39794	0.53757
	3.199289	0.62568
	3	0.78693
	2.801342	0.94028
	2.60206	1.10409
	2.39794	1.25499
	2.199289	1.38815
	2	1.54351
	1.801342	1.68718
	1.60206	1.82468
	1.39794	1.93198

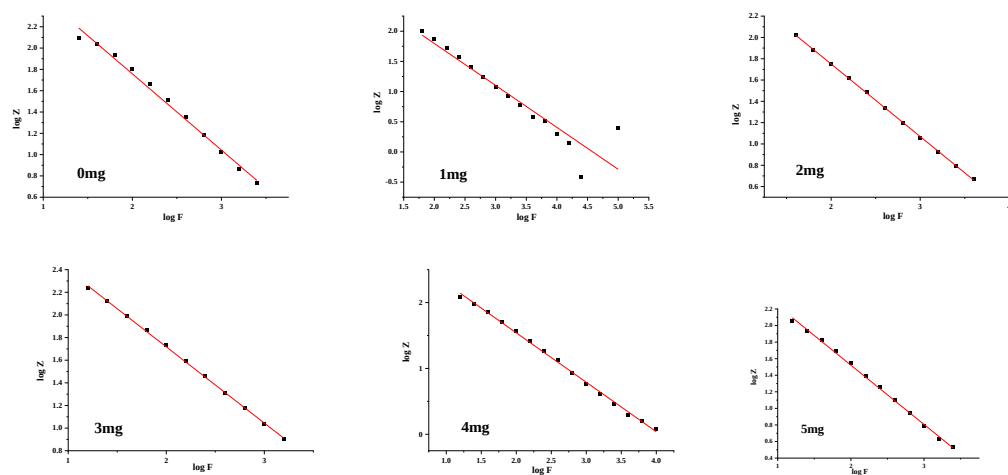
Annexe.18. Paramètres de Fitting du courbe $\log Z_{\text{im}} = f(\log f)$ au tim (échelle logarithmique) avec une temps d'immersion = 6h (0.1M de H_2SO_4)

$[Inh](mg)$	$\log(Hz)$	$\log(-Z_{\text{imp}})(ohm.cm^2)$
0mg	4.199289	0.00405
	4	0.26961
	3.801342	0.38463
	3.60206	0.56077
	3.39794	0.69997
	3.199289	0.8673
	3	1.03629
	2.801342	1.20836
	2.60206	1.36786
	2.39794	1.54099
	2.199289	1.70266
	2	1.85691
	1.801342	2.00344
	1.60206	2.14077
	1.39794	2.25185
	1.199289	2.34204
1mg	4	0.35293
	3.801342	0.44706
	3.60206	0.56072
	3.39794	0.72183
	3.199289	0.87206
	3	1.04801
	2.801342	1.2118
	2.60206	1.37181
	2.39794	1.53949
	2.199289	1.69777
2mg	4.199289	-0.06749
	4	0.15184
	3.801342	0.37002
	3.60206	0.50383

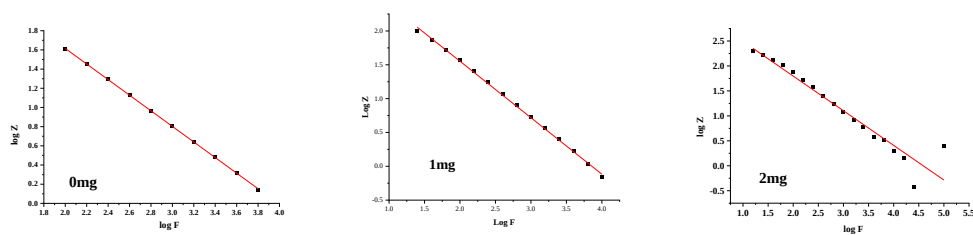
	3.39794	0.70176
	3.199289	0.82527
	3	0.98306
	2.801342	1.11997
	2.60206	1.27029
	2.39794	1.42236
	2.199289	1.56269
3mg	4.199289	0.03657
	4	0.13525
	3.801342	0.34992
	3.60206	0.44465
	3.39794	0.63326
	3.199289	0.77352
	3	0.93011
	2.801342	1.09282
	2.60206	1.26495
	2.39794	1.43556
	2.199289	1.59364
	2	1.74318
	4	0.48374
	3.801342	0.56726
	3.60206	0.77387
	3.39794	0.86985
	3.199289	1.02253
	3	1.15851
	2.801342	1.31577
	2.60206	1.46758
	2.39794	1.61795
	2.199289	1.74553
	2	1.86902
	1.801342	1.96585
5mg	4.199289	0.20017
	4	0.35293
	3.801342	0.44706
	3.60206	0.56072
	3.39794	0.72183
	3.199289	0.87206
	3	1.04801
	2.801342	1.2118
	2.60206	1.37181

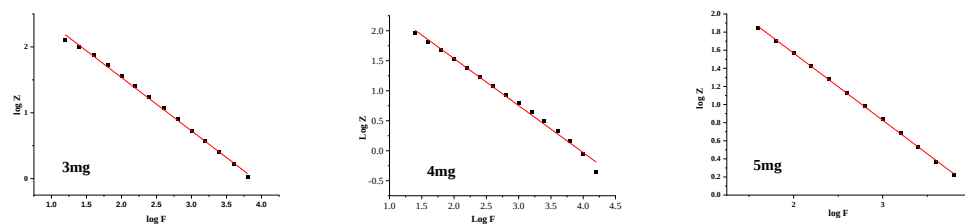


Annexe.19.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion(0.5M de H_2SO_4)

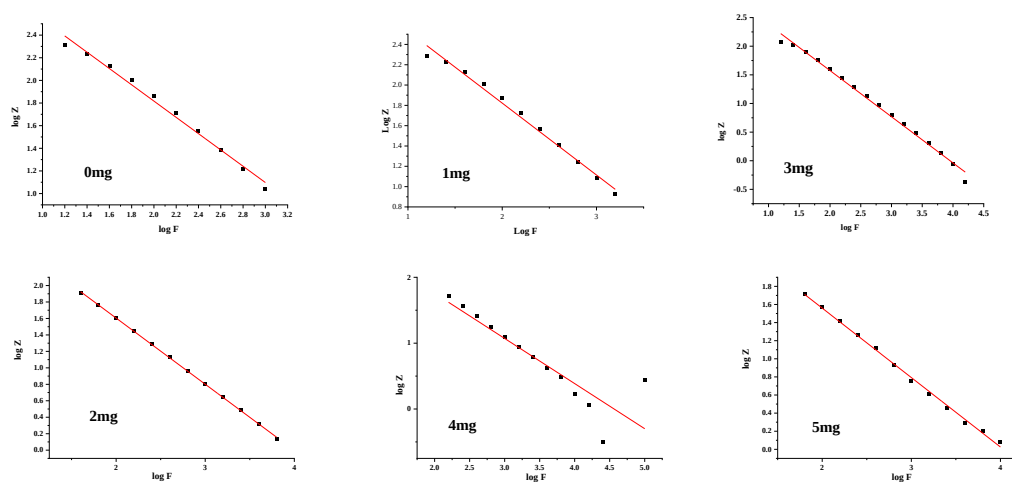


Annexe.20.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 2h d'immersion(0.5M de H_2SO_4)

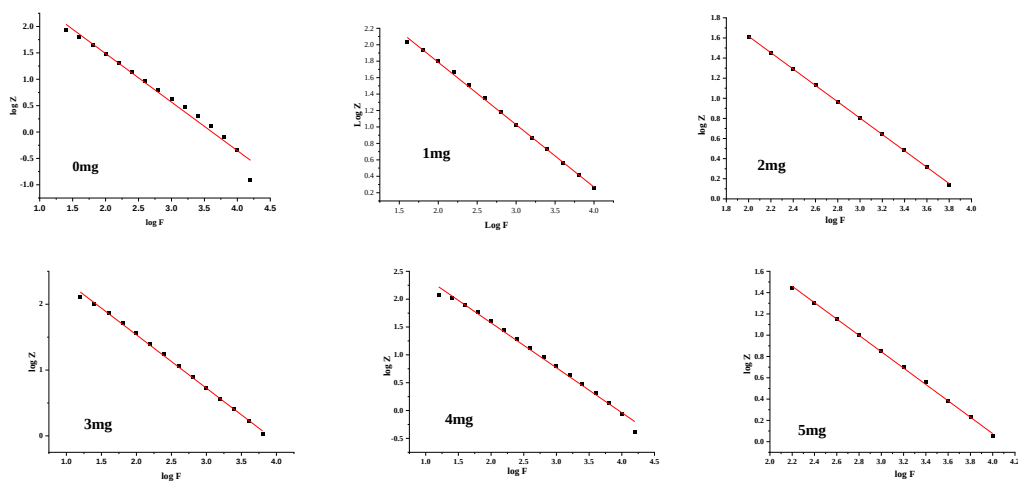




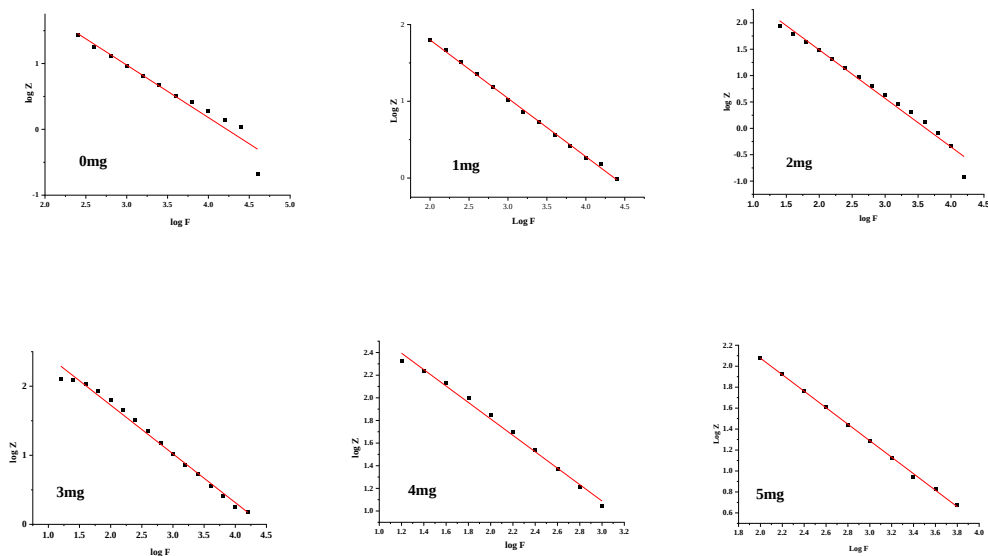
Annexe.21.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 3h d'immersion(0.5M de H_2SO_4)



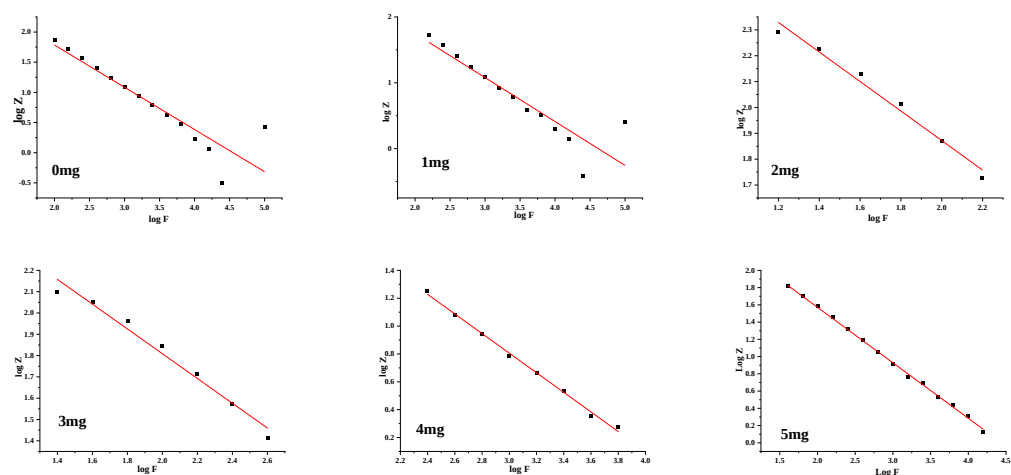
Annexe.22.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 4h d'immersion(0.5M de H_2SO_4)



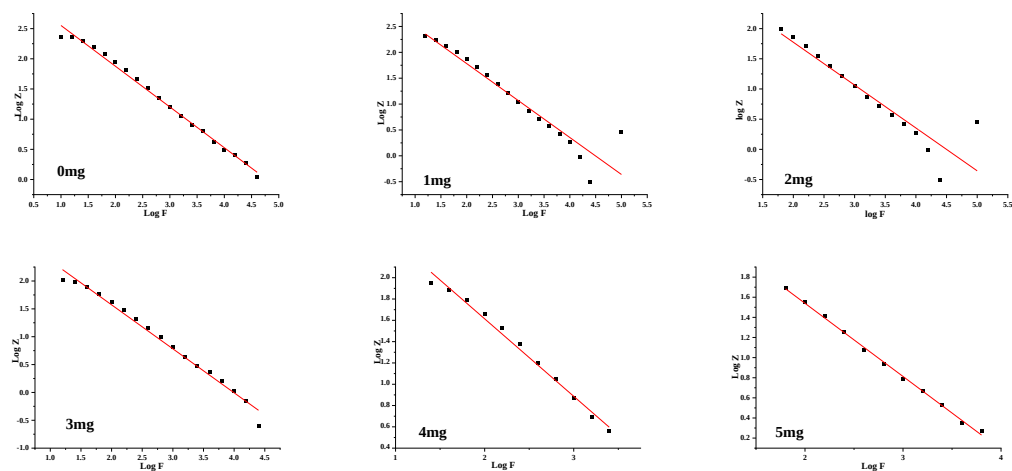
Annexe.23.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 5h d'immersion(0.5M de H_2SO_4)



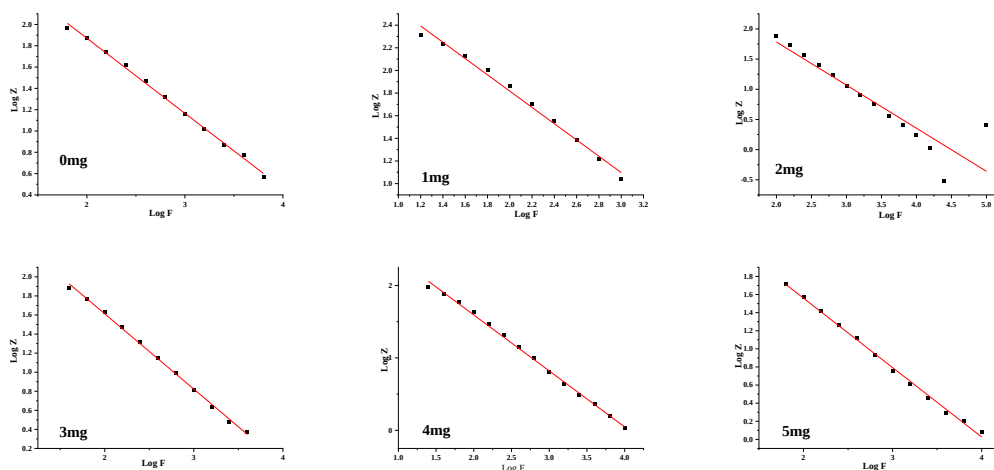
Annexe.24.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 6h d'immersion(0.5M de H_2SO_4)



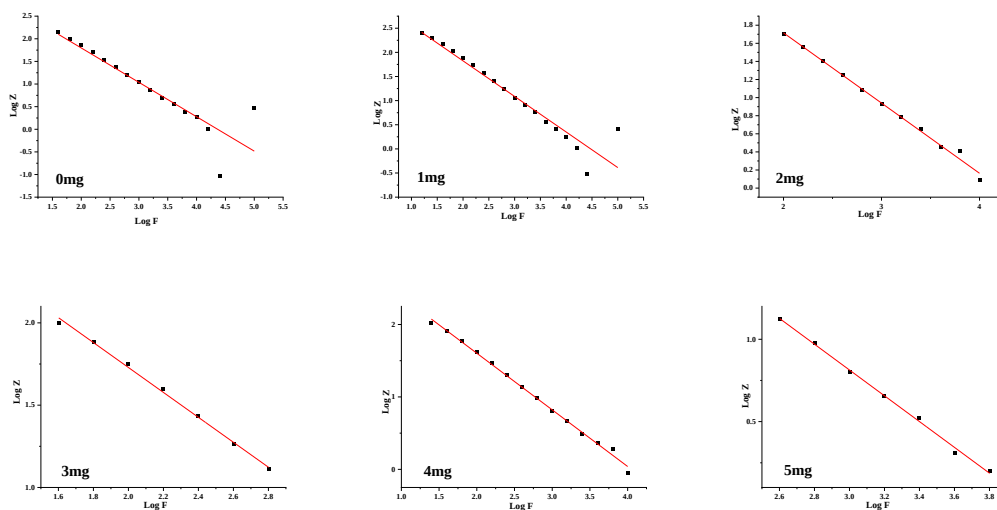
Annexe.25.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 1h d'immersion(0.1M de H_2SO_4)



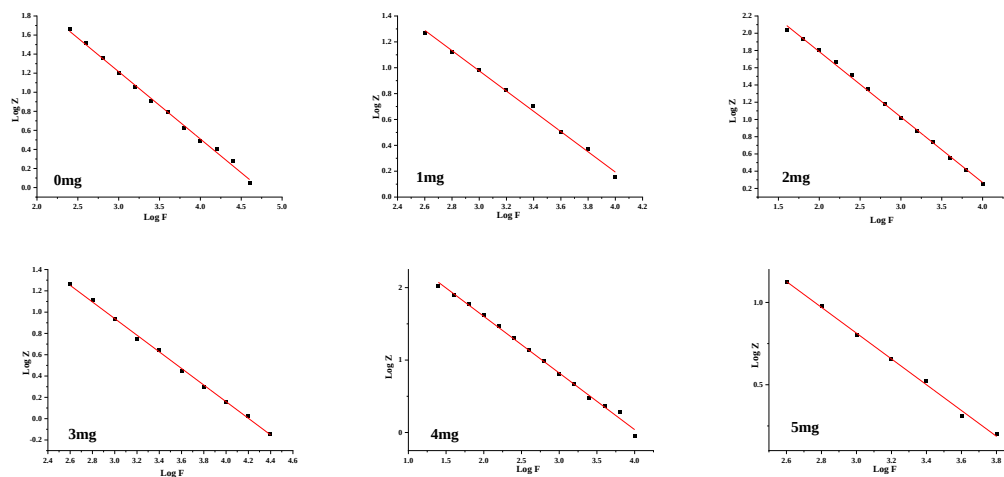
Annexe.26.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 2h d'immersion(0.1M de H_2SO_4)



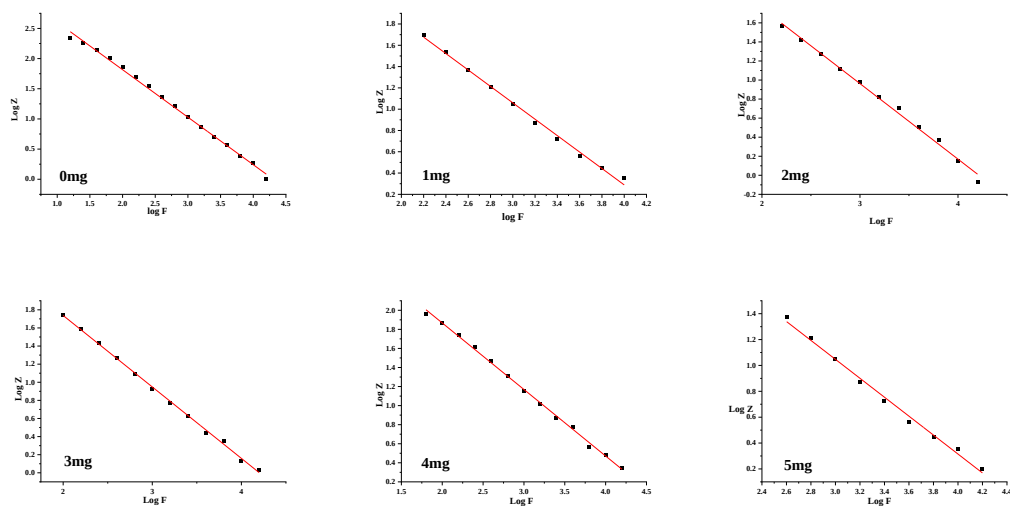
Annexe.27.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 3h
d'immersion(0.1M de H_2SO_4)



Annexe.28.Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 4h
d'immersion(0.1M de H_2SO_4)



Annexe.29. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 5h
d'immersion(0.1M de H_2SO_4)



Annexe.30. Fitting de la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence après 6h
d'immersion(0.1M de H_2SO_4)